ROGERIO DE OLIVEIRA BALDOINO

**Concentração do fosfato de Bayóvar:
aspectos fundamentais e tecnológicos**

**São Paulo
2017**

ROGERIO DE OLIVEIRA BALDOINO

**Concentração do fosfato de Bayóvar:
aspectos fundamentais e tecnológicos**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção
do título de Doutor em Ciências

Área de Concentração: Engenharia de
Minas - Beneficiamento Mineral

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles
Leal Filho

**São Paulo
2017**

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com anuência de seu orientador.

São Paulo, 06 de AGOSTO de 2017

Assinatura do autor: Rogério O. Balduino.

Assinatura do orientador: Carvalho de Salles Ruffino

CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO

Baldoino, Rogerio de Oliveira

Concentração do fosfato de Bayóvar: aspectos fundamentais e tecnológicos / Rogerio de Oliveira Balduino – versão corrigida - São Paulo, 2017. 121 p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.
Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo

1. Flotação. 2. Fosfato sedimentar de Bayóvar. 3. Água do mar. 4. Química de Superfície. 5. Teoria DLVO / X-DLVO
I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo II. t.

Ao bom Deus, que me dá forças para seguir a árdua caminhada e provê coragem para me manter de pé após cada tropeço.

AGRADECIMENTOS

O autor gostaria de agradecer:

Ao Deus todo poderoso, pela companhia em todos os momentos.

A todos da minha família, que estiveram presente por todo esse tempo e que me proporcionaram carinho, paciência, incentivo e apoio, mesmo nos momentos de ausência física: minha esposa e grande amor Ivanilde; meus filhos Rogério Júnior e Amanda; meus pais Jaci e Maria Isabel; meus irmãos Maurício, Alexandre, Valéria e Luciana; minhas tias Maria Francisca e Francisca Maria.

Ao Prof. Dr. Laurindo Salles Leal Filho, pela orientação e pelos ensinamentos prestados durante todo o desenvolvimento do trabalho.

À Profa. Dra. Marisa Monte pelo carinho, acolhimento, incentivo, ensinamentos e pelo imenso apoio na coorientação da tese.

Aos membros da banca examinadora, pela participação, comentários, avaliação e relevantes contribuições para a revisão final da tese.

Ao Instituto Tecnológico Vale – ITV – pelo apoio técnico dos seus profissionais. À Rúbia Telles pela imensa ajuda com o ajuste da agenda dos professores.

À Profa. Dra. Patrícia Matai, pela disponibilidade, acolhimento e apoio durante os ensaios de laboratório.

À pesquisadora MSc. Elaynne Peçanha, pelos ensinamentos e por todo apoio dispensado nos ensaios de laboratório e na bibliografia consultada.

À direção do CETEM, em especial ao Diretor Dr. Fernando Lins, ao Dr. Cláudio Schneider e ao Dr. Elves Matiolo, que proporcionaram os recursos deste Centro de Tecnologia, de extrema relevância para o desenvolvimento deste trabalho.

A todo pessoal do LFQI, em especial Marisa Martins, Kelly, André, Ivani, Gabriela, Simone, Eva, Virgínia, Richard, Victor e Lilian, pelo apoio nos ensaios de laboratório e pela amizade.

A todo o pessoal do LCT, em especial à Dra. Manuela, ao prof. Dr. Henrique Khan, à Profa. Dra. Carina Ulsen e a todos os alunos deste laboratório, que contribuíram com as análises mineralógicas e químicas dos minerais.

Ao Fábio Novaes, que me apoiou de forma importante nos ensaios de potencial zeta e tamanho de partículas.

A todos os técnicos do LTM da Poli-USP, que me apoiaram com a preparação das amostras.

A todos os professores do Curso de Pós Graduação da Escola Politécnica de Engenharia de Minas e Petróleo, em especial o Prof. Dr. Homero Delboni Jr. e Profa. Dra. Ana Carolina Chieregati.

A todos os funcionários e técnicos, pesquisadores e bolsistas do CETEM, em especial Dra. Antonieta, Fábio, Guilherme, Nininho, Josemar e Gilvan (Tio).

Ao pessoal da COPPE/UFRJ, principalmente à Profa. Dra. Renata, e ao Ricardo, pelo apoio na execução dos ensaios de ângulo de contato e AFM. Um agradecimento especial à Dra. Márcia Sader, por todo o apoio nos testes, carinho, pelos conselhos e pela amizade.

Ao pessoal do IMA/UFRJ, em especial à Profa. Dra. Luciana Spinelli e às técnicas Elaine e Patrícia, pelo carinho, acolhimento, disponibilidade e apoio nos ensaios de ângulo de contato.

Às empresas fornecedoras de coletores de flotação, que nos apoiaram da melhor forma com o fornecimento de amostras de reagentes e prestando todo o apoio na informação necessária para a execução dos ensaios, modificação dos reagentes para atender às nossas necessidades, execução de testes em seus próprios laboratórios e acompanhamento dos testes nos laboratórios da Miski Mayo.

A todos os colegas do Curso de Pós Graduação da Poli-USP, principalmente Helder, Francisco, Gabriela, Alexandro, Guilherme, Marco e Renato, com os quais compartilhei os conhecimentos e experiências durante as disciplinas do curso.

À Secretaria de Pós Graduação, em especial à Marisa Paz e Maristela, pelas orientações das normas do curso.

Às funcionárias da Biblioteca da Poli-Minas/USP pela ajuda na seleção da bibliografia utilizada.

Aos meus gestores da Vale Fertilizantes, que possibilitaram conciliar minhas atividades laborais com a Pós Graduação: Ana Moreira, Carlos Ataíde, Juliana Andrade, Marcelo Lopes Costa, Camilo da Silva, Arildo Oliveira e Evandro Favaretto.

Aos colegas das Equipes de Desenvolvimento de Projetos de Capital, de Desenvolvimento e Planejamento de Longo Prazo da Vale Fertilizantes, bem como os funcionários do Centro de Desenvolvimento Mineral (CDM) da Vale, pelas discussões técnicas e pela disponibilização de amostras para os ensaios.

À Gerência Operacional de Bayóvar da Empresa Miski Mayo no Peru, sob a gestão de Marilza Carneloz, e a todo pessoal gerencial e técnico, que me proporcionaram amostras de minério, todas as condições para desenvolver o trabalho e a oportunidade de aumentar meus conhecimentos com o estudo mais aprofundado da apatita deste depósito.

Em especial ao meu sogro Sr. Osvaldo Alves Rocha pelo exemplo de entusiasmo, luta, vontade, bom humor, trabalho, força, humildade, caráter, simplicidade e fé.

E a todos que influenciaram direta ou indiretamente para a conclusão deste trabalho.

Muito obrigado por tudo.

RESUMO

Foi desenvolvido um processo tecnológico para concentrar apatita das camadas 6 e 7 do depósito sedimentar de Bayóvar (deserto de Sechura – Peru) por flotação. O minério é composto por apatita (84%), feldspatos (12%), quartzo (4%) e traços de mica, anfibólio e carbonatos. As partículas de apatita apresentaram grau de liberação maior que 90% na sua granulometria ($-800\ \mu\text{m}$). Embora a flotação direta da apatita com ácido graxo ser tecnicamente viável, os melhores resultados metalúrgicos foram produzidos com a flotação catiônica reversa utilizando amidoamina (concentração na solução da flotação = $107\ \text{mg/L}$ e dosagem = $250\ \text{g/t}$) como coletor em pH natural ($7,4 - 8,2$) e a água do mar da região de Bayóvar. Produziu-se um concentrado de fosfato com teor de 30% de P_2O_5 e recuperação metalúrgica de apatita maior que 90%. A amidoamina provou ser adequada para ser usada em condições desfavoráveis causadas pela utilização da flotação em água do mar no deserto de Sechura: variações na temperatura ($25^\circ\text{C} - 40^\circ\text{C}$), concentração de eletrólitos muito alta na água de processo (força iônica de $0,71\ \text{mol/L}$) e variação da concentração de eletrólitos na água do mar causada pela evaporação ($22 - 37\ \text{g/L}$ de cloretos). A tese também abordou estudos fundamentais com minerais puros (apatita e feldspato) e utilização de água salgada com concentrações de sais puros semelhantes à da água do mar Bayóvar, com objetivo de contribuir para um melhor entendimento sobre como a seletividade da separação apatita/feldspato ocorre em pH 8. Por causa do potencial zeta da apatita (de 0 a $+5\ \text{mV}$) e do feldspato (de 0 a $-5\ \text{mV}$) imersos em água salgada ser muito baixo, a teoria clássica de Gaudin-Fuerstenau-Somasundaran não é forte o suficiente para explicar a boa seletividade desta separação. Considerou-se então a precipitação de um sal composto do agente coletor amidoamina e os ânions presentes na água salgada (cloreto e sulfato), embora a turbidez das soluções de amidoamina em água do mar só começasse a ser observada em concentração de $1.000\ \text{mg/L}$, maior que a concentração do coletor usada nos testes de flotação ($107\ \text{mg/L}$). Em pH 8, os precipitados apresentaram diâmetros de $(236 \pm 20)\ \text{nm}$ e exibiram potencial zeta de $+15\ \text{mV}$. Os ângulos de contato da apatita, feldspato e precipitado foram medidos com água, glicerol e diiodometano a 22°C . Os resultados foram usados para calcular a energia de superfície dos sólidos ($46,38\ \text{mJ.m}^{-2}$ para o precipitado, $56,54\ \text{mJ.m}^{-2}$ para a apatita e $60,59\ \text{mJ.m}^{-2}$ para o feldspato), constante de Hamaker ($+1,06 \times 10^{-20}\ \text{J}$ para

feldspato/precipitado e $+0,77 \times 10^{-20}$ J para apatita/precipitado) e energia livre de adesão apatita/precipitado ($-32,39 \text{ mJ.m}^{-2}$) e feldspato/precipitado ($-38,55 \text{ mJ.m}^{-2}$) em meio aquoso. Esses resultados negativos indicam que tanto apatita/precipitado quanto feldspato/precipitado apresentam energia livre de adesão atrativa. Entretanto, a maior magnitude da energia livre de adesão para o feldspato/precipitado indica a preferência da flotação para o feldspato. Utilizando o racional oferecido pelas teorias de DLVO/X-DLVO, construíram-se as curvas de energia de interação da apatita/precipitado e feldspato/precipitado em função da distância entre as partículas (1 nm a 20 nm). Estes resultados indicaram que a contribuição da energia de Lifshitz-van der Waals é mais significativa que a contribuição da energia ácido-base. Com relação à contribuição eletrostática, não se espera que ela tenha contribuição significativa na separação em pH 8 porque o potencial zeta de ambos minerais são muito baixos em magnitude (ainda que tenham sinais diferentes). A energia de interação para o precipitado/feldspato em função da distância é mais negativa que a energia da apatita/precipitado para ambas as teorias DLVO/X-DLVO. Esta diferença pode explicar a seletividade da separação entre a apatita e o feldspato com amidoamina (107 mg/L) em pH 8.

Palavras-chave: Flotação. Fosfato sedimentar. Bayóvar. Água do mar. Química de superfície. Teoria DLVO/X-DLVO.

ABSTRACT

A technological process was developed to concentrate apatite from the layers 6 and 7 of the sedimentary phosphate of Bayóvar (desert of Sechura - Peru) by froth flotation. The ore is composed of apatite (84%), feldspars (12%), quartz (4%) and traces of mica, amphibole and carbonates. Particles of apatite achieve a liberation degree higher than 90% as particle size is lower than 800 μm . Although direct anionic flotation of apatite with fatty acids works well, the best metallurgical results were yielded by cationic reverse flotation by using amidoamine (concentration in flotation solution = 107 mg/L and dosage = 250 g/t) as collector at natural pH (7.4 - 8.2) and seawater from Bayóvar region. A phosphate concentrate assaying 30% of P_2O_5 was yielded accompanied by apatite recovery higher than 90%. Amidoamine proved to be suitable to work under harsh conditions posed by seawater in the desert of Sechura for flotation purposes: prominent gap in temperature (25°C - 40°C), very high concentration of electrolytes (ionic strength of 0.71 mol/L) and variation electrolyte concentration of seawater caused by water evaporation (22 – 37 g/L of chlorides). The thesis also approached fundamental studies with pure minerals (apatite and feldspar) and salty water produced by pure salts with concentration similar to Bayóvar seawater, in order to contribute towards a better understanding on how the selectivity of the separation apatite/feldspar takes place at pH 8. Because zeta potential of apatite (from 0 to +5 mV) and feldspar (from 0 to -5 mV) immersed in salty water at pH 8 are very low, the classic theory of Gaudin-Fuerstenau-Somasundaran is not strong enough to explain the good selectivity of the achieved separation. Precipitation of a salt composed by amidoamine and anions from salty water (chloride and sulfate) was considered to happen, although turbidity of solutions solely start to happen in concentration 1,000 mg/L higher than collector concentration used in flotation experiments (107 mg/L). At pH 8, precipitates show diameter of (236 ± 20) nm and exhibit zeta potential of +15 mV. Contact angle of apatite, feldspar and precipitate was measured with water, glycerol and diiodomethane at 22°C. The results were used to calculate surface energy of solids (46.38 mJ.m^{-2} for precipitate, 56.54 mJ.m^{-2} for apatite and 60.59 mJ.m^{-2} for feldspar), Hamaker constant ($+1.06 \times 10^{-20}$ J for feldspar/precipitate and $+0.77 \times 10^{-20}$ J for apatite/precipitate) and free energy of adhesion apatite/precipitate (-32.39 mJ.m^{-2}) and feldspar/precipitate (-38.55 mJ.m^{-2}) in aqueous media. These negative results indicate that both

apatite/precipitate and feldspar/precipitate present total energy of adhesion are attractive. However, the higher magnitude of free energy of adhesion for feldspar/precipitate may indicate the preferential flotation of feldspar. The rationale maintained by DLVO and X-DLVO theories was used to build curves of interaction energy of apatite/precipitate and feldspar/precipitate versus the distance between particles (1 nm to 20 nm). These results indicate that contribution from Lifshitz-van der Waals energy play a more prominent role than acid-base contribution. Regarding electrostatic contribution, it is not expected to play a major role in the selectivity of the separation at pH 8 because the zeta potential of both minerals is very low in magnitude (although different in signal). The interaction energy for feldspar/precipitate versus distance is more negative than the energy of apatite/precipitate versus distance from both DLVO and X-DLVO theories. Such a difference could explain the selectivity of separation between apatite and feldspar with amidoamine (107 mg/L) at pH 8.

Key words: Flotation. Sedimentary phosphate. Bayóvar. Seawater. Surface chemistry. Theory DLVO/X-DLVO.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura I.1 - Localização do depósito de fosfatos de Bayóvar	4
Figura I.2 - Oolitos (“pellets”) de apatita do minério de Bayóvar	5
Figura I.3 - Esquema do depósito de Bayóvar	5
Figura I.4 - Fluxograma simplificado da usina de concentração de Bayóvar	7
Figura I.5 - Dupla camada elétrica	9
Figura I.6 - Curva de potencial zeta x pH e determinação do Ponto Isoelétrico	11
Figura I.7 - Descrição esquemática da cobertura da superfície das moléculas do surfactante resultando na redução linear da tensão superficial em função do logaritmo da concentração do surfactante	13
Figura I.8 - Estrutura típica de uma amina condensada	16
Figura I.9 - Correlação entre a densidade de adsorção ângulo de contato e potencial zeta do quartzo com adição de 4×10^{-5} mol/L de acetato de dodecil amônio	18
Figura I.10 - Efeito do pH na recuperação, adsorção e potencial zeta da wolframita com concentração de ácido octil hidroxâmico igual a 2×10^{-4} mol/L	19
Figura I.11 - Recuperação na flotação de pirolusita em função do pH com concentração de 1×10^{-4} mol/L de oleato	20
Figura I.12 - Potencial zeta da rodonita em função do pH na ausência e presença de Mn^{2+}	21
Figura I.13 - (A) Curvas de mobilidade eletroforética em função do pH em diferentes concentrações de oleato; (B) Potencial zeta da apatita em função da concentração inicial de oleato em valores de pH básicos.	23
Figura I.14 - Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua entre as partículas	31
Figura I.15 - Ângulo de contato na interface sólido – líquido (A) e sólido-gás (B)	34
Figura I.16 - Ângulos de contato para superfícies hidrofóbica e hidrofílica	35
Figura II.1 - Etapas de preparação para a caracterização da amostra de apatita para os testes tecnológicos	46
Figura II.2 – Tubo de Hallimond utilizado nos ensaios de microflotação	55

Figura III.1 - Difratoograma da amostra Blending 6/7, fração +0,074 mm. Presença de apatita, quartzo, carbonato (calcita), feldspato (albita) e mica (muscovita).	63
Figura III.2- Fração -0,210+0,150 mm. Aspecto geral. Apatita (cinza claro) em grãos arredondados ou ovóides, em sua maioria livre ou mista com silicatos (cinza escuro)	64
Figura III.3 - Apatita de Bayóvar; fração -0,210+0,150 mm. Partícula ovoide de apatita (cinza claro; canto direito) mista com feldspato e com diminutas inclusões (canto esquerdo); ambas apresentam conteúdos variados de sódio, magnésio, alumínio, silício e enxofre.	65
Figura III.4 - Mineral de Apatita de Bayóvar, fração +0,210 mm. Partículas classificadas no MLA ilustrando a apatita (verde), quartzo (azul claro), K-feldspato (azul escuro) e Ca/Na-feldspato (roxo).	65
Figura III.5 – Curvas de recuperação versus teor de P_2O_5 (MLA).....	67
Figura III.6 – Fluxograma otimizado para a flotação da apatita das camadas 6 e 7 de Bayóvar	76
Figura IV.1 - Difratoograma da amostra de apatita utilizada nos ensaios de ângulo de contato. Presença de hidroxiapatita, quartzo, carbonatos de cálcio/magnésio	79
Figura IV.2 - Difratoograma da amostra de apatita utilizada nos ensaios de microflotação e potencial zeta. Presença predominantemente de hidroxiapatita e quartzo.	80
Figura IV.3 - Difratoograma da amostra de feldspato utilizada nos ensaios de ângulo de contato. Presença predominantemente de feldspato (labradorita), flogopita, nontronita e anfibólio.	81
Figura IV.4 - Difratoograma da amostra de feldspato utilizada nos ensaios de microflotação. Presença de feldspato (labradorita).	82
Figura IV.5 - Influência do pH no potencial zeta da apatita e feldspato em solução de KCl 10^{-3} mol/L para determinação do ponto isoelétrico destes minerais	83

Figura IV.6 - Influência do pH no potencial zeta da apatita e do feldspato em solução de água salgada com força iônica de 0,71 mol/L e na dispersão do reagente amidoamina (concentração de 107 mg/L) em água salgada de força iônica de 0,71 mol/L.....	85
Figura IV.7 - Especiação dos íons cálcio (a) e magnésio (b) em solução em função do pH da solução.....	87
Figura IV.8 - Influência do pH na flotabilidade de feldspato e apatita em célula de microflotação do LFQI, com reagente amidoamina em água salgada (107 mg/L) com força iônica 0,71 mol/L.....	89
Figura IV.9 - Influência do pH no tamanho dos precipitados formados da interação entre o coletor amidoamina (107 mg/L) e a solução de água salgada (força iônica 0,71 mol/L)	90
Figura IV.10 - Concentração micelar para o coletor amidoamina em água destilada e água salgada em pH 8 a 22°C.....	92
Figura IV.11 - Relação entre ângulo de contato da superfície do mineral ou precipitado em água e sua respectiva energia de superfície a 22°C.	94
Figura IV.12 - Curvas de energia para o sistema feldspato – precipitado em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) em função da distância entre as partículas.....	99
Figura IV.13 - Curvas de energia para o sistema apatita – precipitado em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) em função da distância entre as partículas.....	99
Figura IV.14 – Comparação entre as energias das teorias DLVO e X-DLVO para as interações feldspato/precipitado e apatita/feldspato em água salgada de força iônica de 0,71 mol/L.....	101
Figura IV.15 - Curvas de energia para o sistema feldspato – precipitado em água pura em função da distância entre as partículas.....	102
Figura IV.16 - Curvas de energia para o sistema apatita – precipitado em água pura em função da distância entre as partículas.....	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Espessura média das camadas (minério) e intercamadas (estéril) do depósito de Bayóvar.....	6
Tabela 1.2 - Coletores usados na flotação de fosfato sedimentar.....	15
Tabela 1.3 - Componentes de tensão interfacial e parâmetros para alguns líquidos usados em determinação de ângulo de contato a 20°C	37
Tabela 2.1 - Relação das águas de processo utilizadas nos ensaios tecnológicos de flotação.....	43
Tabela 2.2 - Reagentes PA com as suas respectivas massas utilizados para a composição de solução de 1 litro de água salgada.....	44
Tabela 2.3 - Origem dos reagentes PA utilizados nos testes	52
Tabela 2.4 - Tipos de coletores utilizados e sua composição química.....	52
Tabela 2.5 - Variáveis de estudadas nos ensaios de flotação em bancada.....	54
Tabela 3.1 - Análise granulométrica do minério de Bayóvar submetido aos testes de flotação, com teores e distribuições de tamanho	62
Tabela 3.2 - Composição granulométrica da amostra de apatita de Bayóvar por frações granulométricas	63
Tabela 3.3 - Grau de liberação considerando distintas proporções de apatita.....	66
Tabela 3.4 - Composições das amostras de água utilizadas nos testes de flotação.....	68
Tabela 3.5 - Influência do tipo de coletor na flotação: etermonoamina versus amidoamina.....	69
Tabela 3.6 - Influência do pH na flotação reversa de silicatos	70
Tabela 3.7 - Influência do tempo de condicionamento do coletor na concentração de apatita por flotação.....	71
Tabela 3.8 - Influência da dosagem de amidoamina na flotação reversa de silicatos	71
Tabela 3.9 - Influência da temperatura sobre o desempenho de flotação com amidoamina.....	72
Tabela 3.10 - Influência do envelhecimento da água do mar no desempenho de flotação com amidoamina	73
Tabela 3.11 - Influência da composição da água do mar sobre o desempenho de flotação com amidoamina	73

Tabela 3.12 - Influência da composição da água sobre o desempenho de flotação com amidoamina	74
Tabela 3.13 - Composições químicas e distribuições de P_2O_5 e SiO_2 no concentrado por fração granulométrica.....	75
Tabela 3.14 - Composição mineralógica por fração granulométrica (MLA; +0,044 mm).....	75
Tabela 3.15 – Condições otimizadas para a flotação do mineral de fosfato das camadas 6 e 7 de Bayóvar.....	77
Tabela 4.1 – Resultados da análise qualitativa para determinação do limite de solubilidade do coletor amidoamina em água Milli-Q e em água salgada em pH 8 a 22°C, com adições crescentes de água em 0,1 g do coletor.	91
Tabela 4.2 - Ângulos de contato medidos para o feldspato, a apatita e o precipitado a 22°C.....	92
Tabela 4.3 - Energias de superfície de doação e recebimento de elétrons, de Lifshitz- van der Waals, ácido – base e total calculados para o feldspato, a apatita e o precipitado a 22°C.....	93
Tabela 4.4 - Valores da constante de Hamaker individual (feldspato, apatita e precipitado) e efetiva das interações entre minerais e precipitado a 22°C	96
Tabela 4.5 - Resultados para a energia livre de adesão para a interação entre o precipitado e os minerais, como soma da contribuição apolar (Lifshitz – van der Waals) e polar (ácido-base)	97
Tabela 4.6 - Energias livres de adesão para sistemas mineral-bactéria	98

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO E OBJETIVO	1
1 REVISÃO DA LITERATURA.....	4
1.1 O DEPÓSITO DE BAYÓVAR E A OPERAÇÃO INDUSTRIAL NO PERU.....	4
1.2 ADSORÇÃO, DUPLA CAMADA ELÉTRICA E POTENCIAL ZETA.....	8
1.3 FORMAÇÃO DE MICELAS E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA	12
1.4 FLOTAÇÃO DE FOSFATOS SEDIMENTARES	13
1.5 O COLETOR AMIDOAMINA	16
1.6 MECANISMOS DE FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS E SILICATOS	16
1.6.1 Flotação por Adsorção física	17
1.6.2 Flotação por Adsorção química.....	18
1.6.3 Flotação por reação na superfície/precipitação.....	19
1.7 FLOTAÇÃO DE MINERAIS SEMISSOLÚVEIS	21
1.8 FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS EM SOLUÇÕES COM ALTA FORÇA IÔNICA	23
1.8.1 Aspectos gerais.....	23
1.8.2 Minerais naturalmente hidrofóbicos.....	26
1.8.3 Sulfetos	26
1.8.4 Sais solúveis	27
1.8.5 Óxidos, silicatos e minerais semissolúveis.....	28
1.9 FORÇAS DE INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS: TEORIAS DLVO E X-DLVO	30
1.9.1 Teoria DLVO	30
1.9.2 Teoria X-DLVO.....	31
1.10 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA LIVRE INTERFACIAL	33
1.10.1 Ângulo de contato	33

1.10.2	Constante de Hamaker.....	35
1.10.3	Energia livre interfacial	36
1.10.4	Abordagem termodinâmica – Energia de adesão	38
1.10.5	Teorias DLVO/X-DLVO – Energia de interação em função da distância.....	40
2	MATERIAIS E MÉTODOS	43
2.1	MATERIAIS	43
2.1.1	Amostras de água	43
2.1.2	Preparação e caracterização da amostra de minério de apatita para ensaios tecnológicos.....	45
2.1.3	Amostras para ensaios fundamentais	47
2.1.4	Reagentes	51
2.2	MÉTODOS	52
2.2.1	Ensaio de flotação em bancada	52
2.2.2	Ensaio de microflotação	54
2.2.3	Ensaio de ângulo de contato	56
2.2.4	Ensaio de potencial zeta.....	58
2.2.5	Ensaio de determinação de tamanho de precipitados.....	59
2.2.6	Ensaio de tensão superficial – Concentração micelar crítica.....	59
2.2.7	Ensaio de limite de solubilidade	61
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO: PROCESSO PARA CONCENTRAR O FOSFATO DE BAYÓVAR POR FLOTAÇÃO.....	62
3.1	CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO	62
3.1.1	Análise granulométrica e química	62
3.1.2	Análise mineralógica	62
3.1.3	Características de associação da apatita	63
3.1.4	Grau de liberação da apatita	66
3.2	TIPOS DE ÁGUA UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE FLOTAÇÃO.....	67

3.3	ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO	69
3.3.1	Influência do tipo de coletor: etermonoamina versus amidoamina.....	69
3.3.2	Influência do pH	70
3.3.3	Influência do tempo de condicionamento do coletor	70
3.3.4	Influência da dosagem do coletor.....	71
3.3.5	Influência da temperatura da água.....	71
3.3.6	Influência do envelhecimento da água do mar	72
3.3.7	Influência da composição da água do mar de Piúra.....	73
3.3.8	Influência da composição da água	74
3.3.9	Características dos concentrados de flotação em bancada	74
3.3.10	Condições ótimas de processo para concentração do minério de Bayóvar das camadas 6 e 7.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS FUNDAMENTAIS	78
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS UTILIZADOS.....	78
4.1.1	Apatita para ensaios de ângulo de contato	78
4.1.2	Apatita para ensaios de microflotação e potencial zeta.....	79
4.1.3	Feldspato para ensaios de ângulo de contato.....	80
4.1.4	Feldspato para ensaios de microflotação e potencial zeta	82
4.2	RESULTADOS DOS ENSAIOS FUNDAMENTAIS.....	83
4.2.1	Potencial zeta.....	83
4.2.2	Microflotação	88
4.2.3	Tamanho dos precipitados formados	89
4.2.4	Limite de solubilidade e concentração micelar crítica (CMC)	90
4.2.5	Propriedades de superfície dos minerais e do precipitado oriundo do coletor	92
5	CONCLUSÕES	105
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	109
	REFERÊNCIAS.....	110

INTRODUÇÃO E OBJETIVO

Os depósitos de fosfato de origem sedimentar são os mais importantes em todo o mundo, não apenas pelo volume de suas reservas, mas também pela magnitude da produção industrial. Particularmente no Peru, em uma região próxima ao litoral norte no deserto de Sechura, localiza-se o depósito mineral de Bayóvar, composto por sedimentos marinhos do Mioceno, cujas reservas correspondem a 280 milhões de toneladas de P_2O_5 com teor médio de 18%. O minério contido nesse depósito consiste principalmente de pellets de fosforito (flúor-hidroxi-carbonato-apatita) disseminados em uma matriz composta de ganga de minerais de silicato (quartzo, feldspatos, micas e diatomita), gipsita e matéria orgânica (MCCLELLAN, 1989).

O corpo de minério de Bayóvar ocorre em sete camadas sobrepostas que demandam estratégias diferentes de concentração. Para tratar as camadas de 1 a 5, um circuito de processamento padrão iniciou sua operação em 2010 em duas linhas de produção, com capacidade total de 3,9 milhões de toneladas por ano de concentrado com teor médio de 30% de P_2O_5 . O processo mineral é composto das etapas de desagregação inicial, primeira classificação, primeira deslamagem, atrição do *underflow* da primeira deslamagem, segunda classificação e um segundo estágio de deslamagem, o qual produz o concentrado final. Entretanto, quando as camadas 6 e 7 são utilizadas para alimentar a usina, este processo de concentração não é suficiente para produzir um concentrado final com teor de P_2O_5 da ordem de 30%. Para atender a esta especificação do mercado, uma etapa posterior de flotação deve ser implantada. Um projeto de expansão – linha 3 – foi desenvolvido para beneficiar o minério das camadas 6 e 7 de Bayóvar, com o acréscimo de uma etapa de flotação.

A escassez de água doce na área de Bayóvar obrigou o processo de concentração (incluindo a flotação) ser realizado com água do mar, coletada no Oceano Pacífico em um lugar localizado a aproximadamente 35 km de distância da usina de Bayóvar.

Para viabilizar tecnicamente o Projeto de Expansão de Bayóvar, seria necessário desenvolver um processo de flotação que concentrasse o minério de fosfato com a qualidade semelhante à do minério das camadas 1 a 5. Este processo, além de ser

viável economicamente, deveria ser tolerante à dureza e força iônica da água do mar, à variação da temperatura, ao envelhecimento e à composição de sais presentes na água.

Os mecanismos de flotação de minerais com alta força iônica ainda não são bem entendidos à luz das teorias clássicas, que se baseiam fundamentalmente na adsorção do coletor à partícula mineral. Desta forma, outras energias de interação entre o coletor e o mineral podem estar contribuindo para explicar a seletividade da flotação em alta força iônica. As energias envolvidas nas teorias de DLVO/X-DLVO, estudadas até então somente para sistemas de bioflotação, podem ter uma contribuição importante na adesão seletiva do coletor por um determinado grupo de minerais justificando a separação da apatita de Bayóvar dos outros minerais de ganga.

Esta tese tem uma grande relevância para uma melhor compreensão dos mecanismos de flotação, sobretudo quando o meio aquoso possui alta força iônica. Propõe-se desta forma a introdução da abordagem termodinâmica e dos conceitos oriundos das teorias de DLVO/X-DLVO para entendimento dos mecanismos geradores de seletividade entre feldspato e apatita. Estes conceitos podem ser utilizados para compreender os mecanismos de separação por flotação para outros minerais.

Este trabalho objetiva desenvolver um processo tecnológico para concentrar a apatita existente nas camadas 6 e 7 do depósito de Bayóvar por flotação (na presença de água do mar) e também gerar subsídios de cunho científico que possam contribuir para elucidar os mecanismos geradores de seletividade na separação entre apatita (mineral de minério) e feldspato (o mais abundante mineral de ganga).

Para o desenvolvimento tecnológico de concentração da apatita das camadas 6 e 7 de Bayóvar com água do mar, os objetivos são:

- Caracterizar o minério das camadas 6 e 7 de Bayóvar e determinar o melhor método de concentração.
- Determinar o melhor tipo de coletor para concentrar a apatita.

- Determinar as melhores condições para as variáveis de processo na separação da apatita dos minerais de ganga.
- Estudar o efeito das variáveis temperatura, conteúdo de sais, e envelhecimento da água do mar no processo de flotação do minério das camadas 6 e 7 de Bayóvar.

Para a compreensão dos mecanismos que propiciam a concentração da apatita de Bayóvar, os objetivos são:

- Caracterizar as amostras utilizadas nos ensaios fundamentais.
- Verificar a influência do potencial zeta para a separação dos minerais apatita e feldspato.
- Estudar a flotabilidade dos minerais puros de apatita e do feldspato em condições semelhantes aos ensaios de flotação de bancada.
- Determinar o tamanho dos precipitados formados pelo coletor e íons presentes na água salgada.
- Verificar a formação de micelas no processo de flotação.
- Verificar a aplicação das teorias DLVO/X-DLVO para explicar a concentração da apatita de Bayóvar por flotação.

1 REVISÃO DA LITERATURA

1.1 O DEPÓSITO DE BAYÓVAR E A OPERAÇÃO INDUSTRIAL NO PERU

A mais importante fonte de fósforo é a fosforita ou rocha fosfática, que consiste no mineral apatita, um fosfato tricálcico impuro, misturado com argilas e outros minerais. Portanto, a rocha fosfática é um recurso não renovável de fósforo e constitui a principal matéria prima da indústria de fertilizantes. Os fosfatos de origem sedimentar são os mais importantes depósitos em todo o mundo, não somente pelo volume de suas reservas, mas também pela magnitude de sua produção (MCLELLAN, 1989). A separação do fosfato dos minerais de ganga é uma necessidade para a produção de fertilizantes, com o objetivo de reduzir o teor de minerais de ganga como silicatos (principal contaminante), carbonatos e argilas, a fim de atingir os requerimentos de qualidade da indústria de fosfato (SIS, CHANDER, 2003). Pelas técnicas de beneficiamento de minérios apatíticos, o teor mínimo dos concentrados de rocha fosfática é da ordem de 29% de P_2O_5 , com uma relação entre CaO/P_2O_5 inferior a 1,6 e teor de MgO menor que 1% (SALAH, ROE-HOAN, DONGCHEOL, 2011).

O depósito de fosfatos de Bayóvar está localizado no Peru no Departamento de Piúra, no deserto de Sechura, localizado em área próxima ao litoral norte do país, conforme Figura I.1 a seguir.

Figura I.1 - Localização do depósito de fosfatos de Bayóvar

Este depósito de classe mundial é constituído de sedimentos marinhos oriundos do Mioceno com teor de aproximado de 18% de P_2O_5 (MCLELLAN, 1989). O minério consiste fundamentalmente em oolitos (“pellets”) de fosforito (hidroxiapatita) disseminados em uma matriz de minerais de ganga composto por minerais silicatados (quartzo, feldspatos, micas e diatomita), gipsita e matéria orgânica, conforme Figura I.2 a seguir.

Figura I.2 - Oolitos (“pellets”) de apatita do minério de Bayóvar

O corpo mineral de Bayóvar ocorre principalmente em sete camadas de fosfato, que podem demandar diferentes estratégias de concentração. A Figura I.3 a seguir mostra um desenho esquemático do depósito de Bayóvar.

Figura I.3 - Esquema do depósito de Bayóvar

Para tratar as camadas 1 a 5, um circuito de processamento começou a sua operação industrial em 2010, com capacidade de produção da ordem de 3,9 milhões de toneladas por ano de concentrado de rocha fosfática, com teor médio de 30% de P_2O_5 (linhas I e II de produção). O circuito é composto inicialmente por desagregação em tambor lavador, peneiramento e primeira deslamagem em hidrociclones. Após essas etapas, o *underflow* da primeira deslamagem é submetido à atrição, seguido por uma segunda etapa de peneiramento e deslamagem, cujo produto é o concentrado final.

Entretanto, para beneficiar as camadas 6 e 7 do depósito, somente o circuito padrão mencionado não consegue atingir para o seu concentrado o mesmo teor de fosfato das camadas superiores. Para chegar à especificação de mercado e viabilizar um projeto de expansão de 1,9 milhões de toneladas por ano (linha III de produção), um circuito adicional de flotação precisa ser adicionado (BALDOINO, MARTINS, RODRIGUES, LEAL FILHO, 2013). A Tabela 1.1 mostra o esquema e espessuras das camadas de minério pertencentes ao depósito. A Figura I.4 mostra o fluxograma mostrando as principais operações de concentração para as linhas 1, 2 e 3 da usina de concentração de Bayóvar.

Tabela 1.1 - Espessura média das camadas (minério) e intercamadas (estéril) do depósito de Bayóvar

Camada (minério)	1	2	3	4	5	6	7
Espessura (m)	1,4	0,9	1,3	0,4	0,9	0,9	2,0
%P_2O_5	25,5	16,8	21,5	17,6	21,4	18,2	18,4

Intercamada (estéril)	1-2	2-3	3-4	4-5	5-6	6-7
Espessura (m)	3,6	3,5	2,2	4,1	6,8	4,4
%P_2O_5	6,5	6,6	5,0	3,4	3,6	5,0

Nota: As intercamadas de estéril estão entre as camadas de minério e os algarismos indicam a localização da intercamada. Por exemplo, a intercamada 1-2 localiza-se entre as camadas 1 e 2.

Figura I.4 - Fluxograma simplificado da usina de concentração de Bayóvar

Ensaios de flotação de bancada já foram realizados no passado, como descrito a seguir:

- i. Na década de 1980, ensaios de flotação aniônica direta com o minério das camadas 6 e 7 foram realizados com ácido graxo como coletor. Resultados preliminares produziram concentrados com teores de P_2O_5 no concentrado próximos a 30% e recuperações médias acima de 90% (PARDO, 1981).
- ii. No início da década de 2010 foram realizados ensaios de flotação com minério das camadas 6 e 7 de Bayóvar no Laboratório de Fenômeno de Transporte e Química de Interfaces (LFQI) do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para concentrar a apatita (MARTINS, LEAL FILHO, ALBINO, 2011). Foram realizados ensaios de:

- flotação aniônica direta da apatita com ácido graxo;
- flotação catiônica reversa com amina;

- Processo CRAGO: flotação aniônica direta da apatita seguida de flotação catiônica reversa de silicatos.

Dos três processos de concentração estudados, a flotação catiônica reversa de silicatos foi a que apresentou melhores resultados, por razões de simplicidade do circuito e otimização dos custos operacionais e de investimento do projeto. Desta forma, este processo tecnológico foi escolhido para a concentração de fosfato das camadas 6 e 7 do projeto de expansão de Bayóvar e constitui objeto de estudo desta tese.

1.2 ADSORÇÃO, DUPLA CAMADA ELÉTRICA E POTENCIAL ZETA

As propriedades elétricas das interfaces são estudadas através do modelo da dupla camada elétrica (DCE). Este é o modelo clássico de Gaudin-Fuersternau-Somasundaran para explicar a separação de minerais por flotação. Na maioria dos casos a DCE controla os fenômenos de adsorção dos reagentes na interface sólido-líquido, a partir dos fatores responsáveis pela carga elétrica dos sólidos na superfície e do comportamento dos íons adsorvidos como íons contrários para manter a neutralidade das cargas elétricas (FUERSTENAU, RAGHAVAN, 2007).

O termo adsorção indica que a molécula concentra-se e adere-se à superfície, diferentemente do termo absorção, onde as moléculas entram na superfície da partícula (HUNTER, 1993). Em geral, o estudo da adsorção é importante em reações nas interfaces (MILLER, NEOGI, 1985). A natureza da interface é profundamente alterada pela adsorção, sendo que o efeito mais geralmente notado é o abaixamento da tensão interfacial (SHINODA, NAKAGAWA, TAMAMUSHI, ISEMURA, 1963).

Dois tipos de adsorção podem ser distinguidos para a interação sólido-gás: a adsorção física (fisissorção) e química (quimissorção). No primeiro caso, a molécula de gás se liga à superfície sólida por forças físicas (Van der Waals ou eletrostáticas). No segundo caso, uma ligação química (do tipo iônica, covalente ou ponte de hidrogênio) é formada entre a molécula (adsorvato) e a superfície do sólido (adsorvente ou substrato). A adsorção química se restringe a monocamadas,

enquanto que a fisissorção geralmente apresenta multicamadas (HUNTER, 2003; PERES, SALUM, VALADÃO, ARAÚJO, 2007). Muitas vezes é difícil distinguir-se adsorção de reação química seguida de precipitação superficial (PERES, ARAÚJO; 2006).

A importância das interações eletrostáticas nos sistemas de flotação, especialmente no caso de oximinerais, permitiu que Parks classificasse dois tipos de adsorção: específica (predominância de mecanismos eletrostáticos) ou não específica (outros mecanismos cujas predominâncias não sejam eletrostáticas) (PERES, 1996).

A Figura I.5 a seguir mostra uma partícula com carga de superfície negativa imersa numa solução aquosa.

Figura I.5 - Dupla camada elétrica
(PERES, 1996)

De acordo com a Figura I.5 anterior, há a concentração de íons de carga contrária (positiva) na interface mineral – líquido. Verifica-se também a queda no potencial elétrico por causa dos efeitos de dipolo. A menor distância de aproximação dos íons contrários adsorvidos na superfície é chamada de Plano de Stern. Se os íons permanecem hidratados ou não no momento da adsorção, haverá os planos interno e externo de Stern (GRAHAME, 1947 apud FUERSTENAU, RAGHAVAN, 2007). Externa à camada dos íons contrários adsorvidos, existem íons que possuem também carga negativa. Essa é a chamada camada difusa de íons contrários e possui espessura grande, especialmente em soluções diluídas. Dentro da camada difusa, há um limite em que os íons e partículas formam uma entidade estável. Quando uma partícula se move, os íons dentro deste limite movem com ela, mas nenhum íon além deste limite acompanha a partícula. Esse limite da camada difusa é chamado de plano de cisalhamento. A partir do plano de Stern até a região da solução aquosa (após o Plano de Cisalhamento), o potencial zeta cai exponencialmente até zero (GAUDIN, 1957).

O chamado potencial zeta é o potencial eletrocinético de uma superfície carregada eletricamente na região do plano de Cisalhamento entre o movimento das partículas em relação ao fluido ao seu entorno (ROSEN, 1989; HUNTER, 1981). A magnitude do potencial zeta dá uma indicação do potencial de estabilidade de um sistema sólido-líquido-gás. Se todas as partículas em suspensão têm altos valores positivos ou negativos de potencial zeta, então elas tendem a se repelir. Por outro lado, se as partículas tiverem baixos valores de potencial zeta, então há a tendência maior de as partículas permanecerem unidas. Geralmente, o valor de potencial zeta que divide as suspensões estáveis e não estáveis está na faixa de -30 e 30 mV. Partículas com potenciais zeta entre -30 e +30 mV são consideradas não estáveis (HANAOR, MICHELAZZI, LEONELLI, SORRELL, 2012).

A Figura I.6 a seguir mostra duas partículas em suspensão com valores de potencial zeta alterando em função do pH. Aumentando a alcalinidade da suspensão, as partículas tendem a adquirir maior carga negativa. Por outro lado, se a acidez da suspensão aumenta, o potencial zeta aumenta até haver a mudança de carga para positiva. O ponto cujo pH passa por um valor de potencial zeta zero na curva Potencial zeta x pH é chamado de Ponto Isoelétrico (PIE). Esse ponto é geralmente

aquele em que o sistema sólido-líquido-gasoso é menos estável (HANAOR, MICHELAZZI, LEONELLI, SORRELL, 2012; FUERSTENAU, PRADIP, 2005).

Figura I.6 - Curva de potencial zeta x pH e determinação do Ponto Isoelétrico
(FAIRHURST, 2013 – adaptação do autor)

Uma importante consequência da existência de cargas elétricas na superfície das partículas é que elas apresentam alguns efeitos sob a influência de um campo elétrico aplicado. Esses efeitos são definidos como efeitos eletrocinéticos, os quais são utilizados para a determinação do potencial zeta (FUERSTENAU, PRADIP, 2005).

O cálculo do potencial zeta por determinação da mobilidade eletroforética é devido ao movimento de uma partícula carregada relativo ao líquido em suspensão sob a influência de um campo elétrico aplicado (HUNTER, 1981). A mobilidade eletroforética na amostra é calculada pela equação de Henry, dada pela Eq. (1) a seguir.

$$U_E = \frac{2\varepsilon\xi \cdot f(k_a)}{3\eta} \quad (1)$$

sendo: ε a constante dielétrica, ξ o potencial zeta, U_E a mobilidade eletroforética, η a viscosidade e $f(k_a)$ a função de Henry - geralmente possui os valores 1,0 ou 1,5 (KASZUBA, CORBETT, WATSON, JONES, 2010).

1.3 FORMAÇÃO DE MICELAS E CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

Uma das importantes propriedades dos surfactantes para a sua adsorção nas interfaces dos minerais é a formação de micelas, que são aglomerados de tamanhos coloidais formados na solução pelos solutos ativos na superfície. A formação de micelas é importante porque também causa a redução da tensão superficial ou interfacial. Quando estão dissolvidos em água, os grupos apolares dos surfactantes alteram a superfície da água e conseqüentemente aumentam a energia livre do sistema. Então, ocorre a concentração na superfície, orientando seus grupos hidrofóbicos para longe do solvente. A alteração da estrutura do solvente pode ser aumentada pela agregação das moléculas ativas na superfície em aglomerados (micelas), onde os grupos hidrofílicos são direcionados para a água e os grupos hidrofóbicos para o interior dos aglomerados (ROSEN, 1989). A formação de micelas ocorre próxima a uma concentração denominada concentração micelar crítica (CMC) devido ao decréscimo da energia livre do sistema (SHINODA, NAKAGAWA, TAMAMUSHI, ISEMURA, 1963).

Há muitos métodos para determinação da CMC dos agentes ativos na superfície pela mudança de algumas propriedades físico-químicas, como condutância elétrica, solubilização, índice de refração, espalhamento de luz, ponto de congelamento, pressão osmótica, pressão de vapor, força eletromotriz, viscosidade, mobilidade eletroforética, absorção ultravioleta / infravermelho e tensão superficial. Por essa última propriedade, com o aumento da concentração do surfactante, ocorre redução do valor da tensão superficial muito rapidamente até atingir a CMC, onde a tensão superficial a partir desse ponto permanece constante (SHINODA, NAKAGAWA, TAMAMUSHI, ISEMURA, 1963). A Figura 1.7 a seguir mostra o gráfico de determinação da CMC do surfactante pelas medidas de tensão superficial.

Figura I.7 - Descrição esquemática da cobertura da superfície das moléculas do surfactante resultando na redução linear da tensão superficial em função do logaritmo da concentração do surfactante

(Takamura, James, 2015 – adaptação do autor)

Surfactantes de longa cadeia carbônica têm maior potencial de adsorção e causam maior redução da tensão superficial em uma mesma concentração molar. Desta forma, menores valores de concentração micelar crítica (CMC) são observados quando comparados com surfactantes de menores tamanhos de cadeia carbônica (MILLER et al., 2007). Além disso, o valor da CMC dos surfactantes aniônicos e catiônicos é reduzido consideravelmente com a adição de alguns eletrólitos e álcoois de longa cadeia (MONTE, PERES, 2010).

1.4 FLOTAÇÃO DE FOSFATOS SEDIMENTARES

O principal método de concentração dos minerais de fosfato é por flotação (FAN, TAO, HONACKER, LUO, 2010). Diferentes tipos e estruturas de reagentes são usados em flotação de minerais de fosfato, como coletores, depressores e reagentes auxiliares, tanto para a flotação direta quanto reversa. Na flotação direta, minerais de fosfato são flotados a pH básico com coletores aniônicos e depressores/modificadores para os minerais de ganga. Na flotação catiônica reversa, os minerais de ganga silicatados são flotados em pH aproximadamente neutro usando-se amina como coletor. Por outro lado, a flotação aniônica reversa inclui flotação de minerais carbonatados com coletor aniônico em pH ácido, enquanto depressores são usados para os minerais de fosfato (SIS, CHANDER, 2003).

O Processo CRAGO é o método convencional de flotação usado para beneficiar fosfatos com silicatos. Nesse processo, uma flotação direta de fosfato é realizada numa primeira etapa utilizando coletor aniônico (ácido graxo) em meio alcalino (pH entre 8,5 e 9). Nessa etapa, 30 a 40% dos silicatos flota juntamente com o fosfato. O semiconcentrado então tem sua superfície lavada com ácido sulfúrico para remover o ácido graxo das partículas de fosfato. A próxima etapa é realizada com a flotação reversa de silicatos utilizando coletor catiônico amina a pH neutro (SALAH, ROE-HOAN, DONGCHEOL, 2011). Portanto, o Processo CRAGO é ineficiente em termos de ação do coletor. A indústria de fosfatos sofre também com os altos preços dos ácidos graxos, baixo teor de fosfato na alimentação e restrições nas leis ambientais locais. Para atingir a demanda do mercado por maior efetividade, menores custos e maior seletividade dos coletores de flotação de fosfato, há uma necessidade de avaliar os mecanismos de adsorção, o que pode ajudar a desenvolver coletores mais eficientes (SIS, CHANDER, 2003).

A flotação catiônica reversa com reagentes derivados de amina possibilitou muitos benefícios para a flotação de fosfatos de origem sedimentar. A experiência industrial indica não ser necessário condicionamento do reagente, pela interação entre reagente e partícula ser muito rápida. Além disso, não é necessário separar os circuitos de partículas grossas e finas na flotação, comuns para a flotação aniônica direta de fosfato. Entretanto, a flotação catiônica reversa com aminas é muito sensível à presença de lamas no circuito, com aumento significativo no consumo deste coletor. Algumas estratégias de processo foram desenvolvidas para resolver esse problema, como a adição de polímeros na alimentação da flotação e na água de processo, além da dosagem de amina de forma estagiada e contínua (SIS, CHANDER, 2003; SALAH, ROE-HOAN, DONGCHEOL, 2011).

A Tabela 1.2 a seguir mostra os principais reagentes utilizados na flotação de fosfato sedimentar (SIS, CHANDER, 2003).

Tabela 1.2 - Coletores usados na flotação de fosfato sedimentar
(SIS, CHANDER, 2003, p. 580, tradução do autor)

Mineral flotado	Propried. iônica	Coletor	Referências
Fosfato/ Apatita	Aniônico	Ácido oleico	Onal (1975)
		Ácidos graxos	Lovell (1976)
		Dodecil fosfato de di-sódio	Seth et al. (1975)
		Alizarina fosfato de sódio	Wu and Forsing (1993)
		Dodecil sulfato de sódio	Fuerstenau, Deason (1993)
		Sulfonatos e fosfatos etoxilados	Somasundaran, Maltesh (1997)
		Hidroxamatos	Assis et al. (1996)
		Sulfosuccinatos	Pinto et al. (1991)
	Catiônico	Acetato de amina de sebo	Karjalahti (1972) Snow (1979)
	Anfotérico	Sarcosinato de sódio	Buttner at al. (1991) Hanumantha Rao et al. (1999)
Carbonatos	Aniônico	Ácidos graxos	Rule et al. (1982)
		Ácidos graxos sulfonados	Snow (1982)
		Dodecil fosfato de di-sódio	Seth et al. (1975)
		Ésteres fosfóricos	Henchiri (1993)
		Ésteres fosfóricos etoxilados	Baudet, Save (1999)
	Anfotérico	Ácido aminopropiônico Carboxietil imidazolina	Clerici et al. (1984) Shao et al. (1998)
Silicatos	Catiônico	Aminas	Houot et al. (1981)
	Não iônico	Octil fenol etoxilado	Doren et al. (1975)
	Anfotérico	Ácido amino propiônico	Clerici et al. (1984)

Os principais minerais deletérios na concentração do minério fosfático sedimentar são os silicatos e carbonatos (calcita e dolomita). Com relação aos carbonatos, por possuírem características de superfície semelhantes aos das partículas de apatita, possuem maior dificuldade de separação. Além disso, causam sérios problemas nos processos posteriores de utilização do concentrado de rocha fosfática, pois provocam alto consumo de ácido sulfúrico e alta viscosidade no ácido fosfórico produzido (GU, 2002).

1.5 O COLETOR AMIDOAMINA

Os coletores contendo amidoaminas são também chamados de aminas condensadas e usados na síntese de surfactantes. Estes compostos são oriundos do produto da reação de uma poliamina com um ácido orgânico. As poliaminas geralmente têm cadeias carbônicas curtas com três ou mais átomos de nitrogênio (variam em número e grupos funcionais) na cadeia. O ácido orgânico é geralmente um tipo de ácido graxo. O comprimento da cadeia carbônica depende dos radicais das extremidades da cadeia e de suas razões molares. Em temperatura ambiente, estão no estado sólido ou pastoso (GEFVERT, 1986). A maioria das aminas condensadas são também espumantes. A Figura I.8 a seguir mostra uma estrutura típica de uma amina condensada.

Figura I.8 - Estrutura típica de uma amina condensada
(GEFVERT, 1986 – adaptação do autor)

Os compostos contendo amidoaminas são utilizados também como emulsificantes para asfalto. A amidoamina é formada pela condensação de ácidos graxos ou óleos vegetais (óleo de palma, de sebo, de colza, *tall oil*, com cadeias carbônicas contendo entre 16 a 18 carbonos) com poliaminas (amino etil etanolamina, etileno dietil triamina, ou dimetil amino propilamina) (TAKAMURA, JAMES, 2015).

Outras utilizações das amidoaminas incluem cosméticos, shampoos e sabonetes (FOWLER, FOWLER, HUNTER, 1997), inibidores de corrosão, lubrificantes, biocidas e dispersantes (SULAKHE, BHAGWAT, 2013). Como substâncias presentes nos surfactantes, contribuem para o aumento de sua biodegradabilidade e redução de sua toxicidade (SULAKHE, BHAGWAT, 2013).

1.6 MECANISMOS DE FLOTAÇÃO DE ÓXIDOS E SILICATOS

Uma enorme quantidade de minerais pertence à classe dos óxidos e silicatos. Por isso, a flotação de um mineral a partir de um determinado coletor depende das propriedades da superfície e da solubilidade do mineral, da estabilidade do metal-

coletor-sal, bem como da carga elétrica e do peso molecular do coletor (FUERSTENAU, 2007). A dupla camada elétrica tem uma função dominante na adsorção do coletor e na flotação (FUERSTENAU, PRADIP, 2005). Sendo assim, a adsorção poderá ocorrer pela interação eletrostática com a superfície (adsorção física), pela interação química (quimissorção) ou pela reação/precipitação na superfície (FUERSTENAU, 2007).

1.6.1 Flotação por Adsorção física

Os mecanismos de flotação dos óxidos e silicatos foram estabelecidos a um longo período de tempo atrás como sendo devido à atração eletrostática entre a superfície carregada e a carga de sinal oposto do reagente coletor (CRUNDWELL, 2016). Nos sistemas em que o coletor é adsorvido fisicamente, as interações (atrações eletrostáticas e ligações de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas) são relativamente fracas (APLAN, FUERSTENAU, 1962). A flotação com coletores catiônicos ou aniônicos depende que a superfície do mineral tenha carga oposta. Dessa forma, o conhecimento do ponto de carga zero (PCZ) é muito importante, uma vez que se pode ajustar o pH do sistema para provocar ou prevenir a flotação de um determinado mineral (FUERSTENAU, PRADIP, 2005). Na flotação dos óxidos e silicatos, os coletores aparecem como contra íons na dupla camada elétrica na interface sólido-líquido (APLAN, FUERSTENAU, 1962). Entretanto, os íons determinadores de potencial têm maior influência, porque eles determinam o sinal da carga da superfície. Em determinada concentração, a superfície não se modifica e não existe dupla camada elétrica.

A formação de micelas é uma característica dos surfactantes de cadeia carbônica longa. As micelas são agregados de coletor em tamanho coloidal que se formam pelas ligações de van der Waals entre as cadeias de hidrocarboneto na chamada concentração micelar crítica (CMC), causando uma incompatibilidade mútua entre os complexos aquosos e as cadeias de hidrocarboneto (CROZIER, 1992). Esse fenômeno pode ser detectado pelo aumento da energia livre de superfície do sistema.

Fuerstenau (1957) analisou a ação do acetato de dodecil amônio sobre o quartzo em função do pH e encontrou uma máxima ação do coletor em pH entre 9,0 e 9,5. A Figura I.9 a seguir explica os três estágios de adsorção (FUERSTENAU, 1957, apud LEJA, 1982):

- uma região inicial representando o início da adsorção primária e o aumento do ângulo de contato;
- uma segunda região com um aumento da adsorção, do ângulo de contato e mudança do potencial zeta para valores positivos, causada pelas associações de surfactantes com as espécies adsorvidas inicialmente e;
- uma terceira região com adsorção menos rápida.

Figura I.9 - Correlação entre a densidade de adsorção, ângulo de contato e potencial zeta do quartzo com adição de 4×10^{-5} mol/L de acetato de dodecil amônio (FUERSTENAU, 1957 - tradução do autor)

1.6.2 Flotação por Adsorção química

Nos sistemas de flotação em que ocorrem ligações covalentes, a interação do coletor com a superfície do mineral sem o movimento dos átomos do metal a partir de sua rede cristalina é denominada de quimissorção e a adsorção é limitada apenas à cobertura de monocamadas (FUERSTENAU, 2007).

A flotação de wolframita pelo coletor ácido octil hidroxâmico (OHA) foi estudada por Meng, Feng e Ou (2016). A máxima adsorção de OHA na superfície da wolframita (em valores de pH entre 7 e 10) coincide com sua a flotabilidade ótima (Figura I.10). Baseado em análises químicas da solução, precipitados de hidroxamatos do metal tornam-se componentes predominantes na superfície do mineral em condições de alcalinidade baixa, coincidindo com o aumento do valor negativo do potencial zeta da wolframita na presença de coletor e com a máxima adsorção e flotabilidade da wolframita. A espectroscopia de infravermelho indica a interação dos ânions hidroxamato com os cátions do metal formando compostos estáveis na superfície da wolframita, responsável pela indução da hidrofobicidade da wolframita, como consequência da quimissorção de OHA sobre a superfície da wolframita.

Figura I.10 - Efeito do pH na recuperação, adsorção e potencial zeta da wolframita com concentração de ácido octil hidroxâmico igual a $2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$

(MENG, FENG, OU, 2016 p. 1340-1341 – adaptação do autor)

1.6.3 Flotação por reação na superfície/precipitação

A reação na superfície/precipitação envolve interação do coletor com a superfície do mineral e os átomos do metal que foram movidos das suas redes cristalinas. Em muitos casos, uma reação química entre os coletores de alta cadeia carbônica sobre os óxidos e silicatos parece envolver a hidrólise dos cátions desses minerais (FUERSTENAU, 2007). Quando esses minerais entram em contato com a água, eles sofrem dissolução, cuja magnitude depende do tipo e da concentração de elementos químicos na solução. As espécies dissolvidas do mineral sofrem reações como

complexação e precipitação. O equilíbrio envolvendo todas as reações é complexo e determina as propriedades de interface do mineral e sua molhabilidade (SOMASUNDARAN, ZHANG, 2006).

O diagrama de especiação para Mn^{2+} (concentração de 1×10^{-4} mol/L) indica que o hidroxicomplexo $Mn(OH)^+$ está presente até o pH 9. Contudo, a espécie $Mn(OH)_2(s)$ precipita a partir desse pH. A flotação de pirolusita com o coletor oleato é mostrada pela Figura I.11. Dois pontos máximos de recuperação da flotação podem ser verificados. O primeiro, próximo a pH 4, é atribuído à adsorção física do oleato na superfície de carga positiva do mineral. O PCZ ocorre em pH 7,4. O segundo, próximo a pH 9 (onde ocorre a flotação da pirolusita), é devido à reação na superfície ocorrendo hidrólise de Mn^{2+} (FUERSTENAU, RICE, 1968 apud FUERSTENAU, 2007).

Figura I.11 - Recuperação na flotação de pirolusita em função do pH com concentração de 1×10^{-4} mol/L de oleato (FUERSTENAU, RICE, 1968 – tradução do autor)

Uma ajuda adicional na participação do hidroxicomplexo/hidróxido do metal nesse sistema é mostrada na Figura I.12. O potencial zeta da rodonita ($MnSiO_3$) muda de sinal no intervalo de variação de pH em que o $Mn(OH)^+/Mn(OH)_2$ são formados em adição de 1×10^{-4} mol/L de Mn^{2+} (FUERSTENAU, RICE, 1968 apud FUERSTENAU, 2007).

Figura I.12 - Potencial zeta da rodonita em função do pH na ausência e presença de Mn^{2+}
(FUERSTENAU, RICE, 1968 – tradução do autor)

1.7 FLOTAÇÃO DE MINERAIS SEMISSOLÚVEIS

Os minerais semissolúveis como calcita, fluorita, apatita, scheelita e barita são concentrados por flotação, sendo os ácidos graxos os coletores de maior importância nesses sistemas (HANUMANTHA RAO, FORSSBERG, 1992). A adsorção química do oleato em sítios de cálcio presentes nas superfícies dos minerais semissolúveis, resultando na formação de sabões alcalinos terrosos, tem sido um mecanismo amplamente proposto (ALBUQUERQUE, 2010). Características de solubilidade de minerais são importantes para a flotação devido ao fato de determinarem, além da composição química da fase aquosa, a carga da interface, afetando diretamente as reações das espécies dissolvidas com os reagentes de flotação (OLIVEIRA, 2007).

O mecanismo de precipitação na superfície é também proposto para a adsorção dos ácidos graxos em sais levemente solúveis. Dessa forma, os cátions metálicos do mineral saem de sua rede cristalina e reagem com os ânions do coletor em regiões muito próximas à interface, com precipitação do sal do ácido graxo. Essa precipitação na superfície do mineral pode ocorrer em regiões onde inicialmente já haviam sido adsorvidas quimicamente moléculas do coletor, podendo gerar múltiplas camadas de espécies adsorvidas (OLIVEIRA, 2007).

Usando isotermas de adsorção, potencial zeta e FTIR (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier), Hanumantha Rao e colaboradores (1991) concluíram que o grupo do ácido oleico pode adsorver em:

- monocamada na superfície da calcita. As principais estruturas encontradas foram moléculas de ácido oleico (compactada).
- dupla camada sobre a apatita, fluorita e scheelita com formação de oleato de cálcio, sendo a primeira camada formada por quimissorção compactada e a segunda formada por deposição física de forma desorganizada.

Devido às características de superfície e efeitos dos valores de pH, o grupo dos ácidos oleicos podem sofrer quimissorção ou reação de coordenação com o íon Ca^{2+} na superfície (HANUMANTHA RAO, 1991 apud ZHANG, 2013).

Mishra, Chander e Fuerstenau (1980) concluíram que a diminuição do valor do potencial zeta acima de pH 7 é devido à adsorção dos íons oleato, em função de não estar na região do pH de precipitação, tomando em consideração o cálcio dissolvido. Isso é mostrado na Figura I.13 (A). A Figura I.13 (B) mostra o potencial zeta da apatita em função da concentração inicial de oleato de cálcio para valores de pH alcalinos. A partir desses resultados, Mishra (1982) sugeriu a adsorção específica do oleato devido à semelhança da carga de superfície, onde um acréscimo do valor negativo do potencial zeta em pH 10 poderia estar correlacionado com a sucessiva adsorção do oleato e com a estrutura de dupla camada. O valor constante de potencial zeta após a concentração de 2×10^{-4} mol/L de oleato é provavelmente devido à precipitação do oleato de cálcio (MISHRA, CHANDER, FUERSTENAU, 1980; MISHRA, 1982 apud HANUMANTHA RAO, FORSSBERG, 1992).

Figura 1.13 - (A) Curvas de mobilidade eletroforética em função do pH em diferentes concentrações de oleato; (B) Potencial zeta da apatita em função da concentração inicial de oleato em valores de pH básicos.

(HANUMANTHA RAO, FORSSBERG, 1992 – tradução do autor)

1.8 FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS EM SOLUÇÕES COM ALTA FORÇA IÔNICA

1.8.1 Aspectos gerais

Em geral, a água está se tornando um recurso escasso para as usinas de processamento mineral, no qual a necessidade de se economizar água doce para as comunidades locais, principalmente em regiões áridas, é imperativa. Consequentemente, o uso de água com altas concentrações de eletrólitos nas usinas de flotação têm tido um crescimento significativo. O uso da água do mar pode ser uma solução sustentável para várias áreas secas próximas ao mar (CASTRO, LASKOWSKI, 2011).

A água do mar é uma complexa mistura de matéria orgânica tensoativa, com teores e concentrações de vários componentes (MAZUREK, POGORZELSKI, BONIEWICZ-SZMYT, 2009). A água do mar contém concentração aproximada de 0,55 – 0,60 mol/L de NaCl e outros íons secundários como Mg^{2+} , Ca^{2+} , SO_4^{2-} . A composição da água do mar é controlada tanto pela contribuição da origem dos materiais presentes

quanto pelo amplo número de reações de natureza físico-química que ocorrem nos oceanos (YOUSEF, ARAFA, IBRAHIM, ABDEL KHALEK, 2003). Constituintes bióticos e interações em sistemas biológicos na água, incluindo as substâncias orgânicas e microorganismos, podem estar ativos na interface, agindo como dispersantes ou flocculantes e interferindo no processo de flotação (LEVAY, SMART, SKINNER, 2001). Entretanto, não há entendimento suficiente sobre os impactos, processos e soluções associados aos constituintes bióticos na água (LIU, MORAN, VINK, 2013).

A presença de espumas nas ondas do mar tem sido atribuída ao efeito dos sais na redução da coalescência das bolhas, fato não observado com a água pura (CRAIG, NINHAM, PASHLEY, 1993; DESCHENES et al., 1998). A espuma do mar resulta principalmente do enriquecimento de substâncias tensoativas liberadas pela ploriferação do fitoplâncton, algas ou mesmo plantas terrestres na superfície do mar. O material enriquecido é levado em espuma pela ação das ondas e lavados em terra, onde camadas de espuma são acumuladas. Entre os exemplos de formação da espuma na água do mar estão: a liberação de carboidratos e proteínas pelas algas planctônicas, a liberação de matéria orgânica pela quebra de células do fitoplâncton e possível liberação de compostos fenólicos pelas plantas vasculares. Geralmente as espumas marinhas estáveis estão associadas com os restos de diatomitas (SCHILLING, ZEISSNER, 2011).

Muitas usinas utilizam em seu processo de flotação água de processo com alto teor de sais inorgânicos (OZDEMIR, 2013). A força iônica, a composição química, o valor do pH de flotação e as propriedades do mineral são variáveis importantes para o processo de flotação. Íons inorgânicos não podem por si só tornar a superfície do sólido hidrofóbica. A flotação em meio de alta força iônica depende de uma hidrofobicidade inicial do sólido (LASKOWSKI, CASTRO, 2015).

Várias evidências de testes mostram redução na coalescência das bolhas e aumento na estabilidade da espuma com a presença de eletrólitos inorgânicos na solução (PAULSON, PUGH, 1996). Com a adição crescente de eletrólito, em geral há uma concentração de transição na qual ocorre a inibição da coalescência, da ordem de 1 mol/L. Entretanto, Firouzi e Nguyen (2014) determinaram valores bem

menores para a concentração de sais crítica para a inibição da coalescência, como por exemplo 0,17 mol/L, 0,23 mol/L e 0,055 mol/L respectivamente para os eletrólitos NaCl, KCl e CaCl₂. Por outro lado, há eletrólitos que parecem não apresentar essa concentração de transição (CRAIG, MINHAM, PASHLEY, 1993; CHRISTENSON et al., 2007; RIBEIRO JR, MEWES, 2007).

Para a adição de espumantes, tem-se a concentração de coalescência crítica (CHO, LASKOWSKI, 2011), que é definida como a concentração de espumante em que a inibição à coalescência da bolha é máxima. Entretanto, o efeito dos espumantes na coalescência das bolhas é mais pronunciado na água do mar, sugerindo uma importante ação dos íons secundários presentes. Uma mistura de espumantes e água do mar claramente estabiliza as bolhas contra a sua coalescência (OZDEMIR, 2013). A adição de eletrólitos permite formar um filme líquido bastante fino durante a colisão entre as bolhas no processo de flotação. A flotação ocorre apenas quando se rompe o filme delgado entre a bolha e a partícula hidrofóbica (CRAIG, 2004).

Hampton e Nguyen (2009) analisaram o acúmulo de gases dissolvidos na superfície hidrofóbica em soluções contendo diferentes concentrações de cloreto de sódio por microscopia de força atômica (AFM).

Farrokhpay e Zanin (2012) verificaram que quanto maior a valência do cátion, maior a estabilidade da espuma. Esse estudo também verificou que a estabilidade da espuma pode estar relacionada com a viscosidade do líquido interlamelar e com a agregação das partículas.

Outro efeito é o aumento da cinética de flotação pela produção de bolhas mais finas na fase da espuma. Estudos executados por Bournival, Pugh e Ata (2012) mostraram que o NaCl, mesmo em altas concentrações, pode ser tão efetivo quanto ao espumante MIBC para prevenir a coalescência das bolhas em um ambiente dinâmico. Entretanto, o aumento da força iônica da água pode resultar em aumento da quantidade de sólidos e água para o produto flotado, o que deve ser atribuído à ativação das partículas que deveriam se destinar ao produto afundado (MANONO, CORIN, WIESE, 2013).

1.8.2 Minerais naturalmente hidrofóbicos

Pelo fato de que usualmente superfícies hidrofóbicas são carregadas eletricamente, a adesão das partículas às bolhas está em oposição a uma barreira de energia. Com o aumento da força iônica, ocorre a diminuição desta barreira de energia, que é favorável à flotação de carvão a uma concentração de solução 0,3 a 0,5 mol/L de NaCl (CASTRO, LASKOWSKI, 2011).

Kurniawan et al. (2011) realizaram ensaios de flotação de partículas de carvão em soluções de $MgCl_2$, NaCl e $NaClO_3$ em ausência e presença de espumante Dowfroth 250. Nesses ensaios, verificou-se que a presença de eletrólitos aumenta a recuperação da flotação e a estabilidade da espuma, produzindo bolhas de menor diâmetro, dependendo do seu tipo e concentração. Esse efeito de estabilização da espuma pode ser atribuído ao fato que eletrólitos inorgânicos reduzem a hidratação da superfície dos minerais naturalmente hidrofóbicos, o que promove forças atrativas entre as bolhas de ar e as partículas (MANONO, CORIN, WIESE, 2013). Testes de flotação de carvão betuminoso foram realizados com várias soluções de eletrólitos (NaCl, $CaCl_2$ e $AlCl_3$) em concentrações diferentes sem a adição de coletor, indicando que há uma concentração ótima para cada tipo de eletrólito na qual se conseguem ótimas recuperações na flotação (ZHANG, 2014).

Alguns minerais como a molibdenita e a grafita possuem comportamento anisotrópico pela ruptura de ligações diferentes dos seus cristais (van der Waals ou iônica/covalente) causando uma heterogeneidade da natureza das superfícies planas (hidrofóbicas), das bordas (hidrofílicas) e da carga elétrica das superfícies. Levando em conta que a razão entre planos e bordas varia com o tamanho das partículas, as propriedades de carga elétrica também variam com a granulometria. Desta forma, a flotação de molibdenita não é tão efetiva quanto à flotação de carvão betuminoso (CASTRO, LASKOWSKI, 2011).

1.8.3 Sulfetos

Estudos realizados indicam que os sulfetos de cobre flotam em água doce bem como em água salgada (CASTRO, 2012). Usualmente os sulfetos de cobre e

molibdênio contêm pirita, que precisa ser deprimida em soluções alcalinas com adição de CaO (LASKOWSKI, CASTRO, 2015). Porém, a flotabilidade de molibdenita em água do mar é fortemente diminuída quando o pH é maior que 9,0-9,5 em função da formação de hidroxicomplexos de magnésio – $Mg(OH)^+$ – e precipitado de óxido de magnésio coloidal – $Mg(OH)_{2(s)}$. A depressão da molibdenita parece ser resultado da adsorção dessas espécies de magnésio na superfície das partículas do mineral. (RAMOS, CASTRO, LASKOWSKI, 2013).

Wang et al. (2015) verificaram o efeito inibidor de sais inorgânicos na adsorção de amil xantato de potássio em esfalerita devido à competição entre eles. Entretanto, a composição da água do mar (com a presença de íons Ca^{2+} , Mg^{2+}) causa uma importante função na interação bolha-partícula.

Os minerais de sulfeto de cobre, tais como a calcocita e a calcopirita, flotam bem em água salina e água do mar em valores de pH entre 8,0-9,5. Entretanto, a recuperação da flotação diminui abruptamente em valores de pH maiores que 10, particularmente no caso da calcocita.

1.8.4 Sais solúveis

Estudos de estrutura da água em soluções de haletos alcalinos indicam que a água interfacial pode exercer uma função importante em relação à adsorção do coletor pelos sais de haletos alcalinos. Os haletos alcalinos são geralmente classificados em formadores de estruturas – *structure makers* – ou quebradores de estruturas – *structure breakers*. Os formadores de estrutura, como o NaCl, são sais que facilitam a formação da ponte de hidrogênio entre duas moléculas de água, onde não parece não haver adsorção do coletor na superfície do sal devido às fortes interações entre a água e o íon. Por outro lado, os quebradores de estrutura como o KCl são *sais* que rompem as pontes de hidrogênio entre as moléculas de água e tanto coletores aniônicos quanto catiônicos adsorvem na superfície da partícula do sal pela substituição das moléculas de água na interface (WANG, PENG, 2014).

Na flotação de KCl em salmouras saturadas com concentração de NaCl - KCl da ordem de 7 mol/L, a presença de íons salinos na solução altera tanto as propriedades da interface sólido – líquido quanto da interface gás – líquido, afetando a interação entre bolhas e partículas durante a flotação. Ozdemir, Karakashev, Nguyen e Miller (2009) demonstraram que o NaCl provoca um aumento da tensão superficial de maior magnitude que o KCl devido ao seu alto coeficiente de atividade e sua adsorção negativa de valor absoluto maior que o KCl. Nesse estudo foi verificado também que a presença dos sais NaCl e KCl promove o aumento da tensão superficial das soluções aquosas do coletor catiônico, o que o torna um surfactante mais forte na solução salina que em água. Por outro lado, o efeito do NaCl no espumante é ligeiramente mais forte que o do KCl. Segundo Ozdemir e colaboradores (2011), em altas concentrações de sais, as interações eletrostáticas são minimizadas porque o potencial zeta aproxima-se de zero e a solubilidade dos coletores é limitada.

1.8.5 Óxidos, silicatos e minerais semissolúveis

Para a flotação de feldspatos, o feldspato de sódio (albita) é deprimido na presença de NaCl em pH natural com a utilização de um tipo de amina como coletor, ocorrendo a flotação de K-feldspato (microclina ou ortoclásio). O mecanismo de flotação é baseado na adsorção do íon comum na dupla camada elétrica e troca iônica entre os íons comuns adicionados (KCl) e aqueles íons na matriz do cristal com a modificação da superfície resultante (DEMIR, ABRAMOV, ÇELIK, 2001). Demir, Bentli, Gülgönül e Çelik (2003) executaram testes com adição de CaCl_2 na flotação e verificaram boa seletividade na flotação de K-feldspato devido à rápida troca iônica entre os íons cálcio e sódio na albita seguida de significativa adsorção de cálcio resultando nas cargas positivas na superfície da albita, o que impede a adsorção da amina.

Veeramasesuni, Yuehua, Yalamanchili e Miller (1997) mediram as forças de interação entre os sistemas quartzo/KCl e quartzo/NaCl em soluções aquosas de alta força iônica, medindo-se forças de hidratação repulsivas de pequeno alcance entre superfícies hidrofílicas similarmente carregadas, enquanto forças atrativas de longo alcance foram medidas entre superfícies hidrofílicas de cargas opostas. Esses

resultados sugerem que a carga de superfície desempenha um papel importante nas forças de interação entre as partículas de quartzo, mesmo em alta força iônica. Esses resultados obtidos foram semelhantes aos calculados utilizando o conceito de van Oss (1994) para as energias de interação ácido-base.

Ma, Bruckard e Holmes (2009) estudaram o efeito da força iônica na flotação de caulinita e verificaram que as recuperações aumentaram com o incremento da força iônica em valores de pH mais baixos. Propõe-se que o potencial zeta das partículas de caulinita num ambiente de elevada força iônica provoca a agregação aleatória de partículas de caulinita expondo o plano hidrofóbico (001) da sílica, na presença do coletor etermonoamina.

As águas de processo com altas concentrações de Ca^{2+} e Mg^{2+} , incluindo água do mar, têm efeitos deletérios sobre a flotação aniônica de minerais semissolúveis com ácidos graxos devido à precipitação de sais de ácidos graxos com Ca/Mg (LASKOWSKI, CASTRO, 2015). Além disso, o efeito dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na água do mar pode afetar a flotabilidade de outros minerais. Yousef, Arafa, Ibrahim e Abdel Khalek (2003) estudaram flotação aniônica direta de apatita a partir de minério contendo calcita e dolomita com oleato de sódio. A retirada dos íons Ca^{2+} e Mg^{2+} com a combinação de carbonato de sódio e silicato de sódio foram necessárias para a flotação de fosfato em água do mar. Devido a esse comportamento, optou-se nesta tese por usar coletor catiônico para flotar os silicatos.

A flotação de quartzo com o coletor catiônico dodecilamina não é afetada em altas concentrações de eletrólitos em altas dosagens do coletor. Nesse caso, o surfactante adsorve formando hemimicelas (YOUSSEF, ARAFA, IBRAHIM, ABDEL KHALEK, 2003).

1.9 FORÇAS DE INTERAÇÃO ENTRE PARTÍCULAS: TEORIAS DLVO E X-DLVO

1.9.1 Teoria DLVO

A teoria de DLVO, criada pelos cientistas russos – Derjaguim e Landau em 1941 – e holandeses – Verwey e Overbeek em 1948 – tenta explicar as interações das interfaces entre as superfícies carregadas eletricamente em um meio líquido (KUNGANG, YONGSHENG, 2012). Essas interações determinam a razão de fenômenos como a agregação, dispersão, coalescência, adsorção, deposição e adesão (ADAMCZYK, WEROFISKI, 1999).

Segundo a teoria de DLVO, as energias de interação de minerais coloidais são originárias das seguintes forças (SOMASUNDARAN, 1980 apud LINS, 1995):

- Forças de Lifshitz-Van der Waals, G^{LW} (atrativas): dependem da natureza da partícula – solvente e da distância entre as partículas. Entretanto, independem da carga das partículas, do valor do pH do meio e da concentração do eletrólito da solução.
- Forças eletrostáticas, entre as duplas camadas elétricas das partículas, G^{EL} (geralmente repulsivas): ocorrem devido aos efeitos eletromagnéticos originados pela superposição das nuvens eletrônicas entre a espécie coletora (provavelmente um precipitado coloidal) e a partícula, geralmente carregadas negativamente (LIANG, HILAL, LANGSTON, STAROV, 2007). Elas dependem da distância entre as partículas, da magnitude da carga elétrica, do valor do potencial zeta em função do pH, bem como da sua natureza e da concentração do eletrólito na solução (força iônica).

A energia de interação total da teoria DLVO determina a estabilidade versus agregação, características de adsorção, perfis de força versus distância, assim como outros valores (BENDERSKY, DAVIS, 2011). A Figura I.14 a seguir mostra as energias de interação da teoria DLVO.

Figura I.14 - Teoria DLVO clássica: curvas de energia de interação em função da distância de aproximação mútua entre as partículas

(LINS, ADAMIAN, 2000, p.7, adaptação do autor)

Os valores de energia de interação positivos indicam que há repulsão entre as partículas. Neste caso, o somatório das energias está representado principalmente por energias de repulsão eletrostáticas entre as partículas. Estas energias dependem da força iônica da solução e do valor de potencial zeta correspondente ao valor de pH do meio. Modificando estas condições pode-se reduzir a barreira de energia e modificar o mínimo secundário para um mínimo primário. (FRÖBERG, ROJAS, CLAEISSON, 1999 apud BOTERO, 2007). Os valores negativos significam que o somatório das energias resulta em atração (forças de van der Waals) decorrente da interação entre as partículas. Estes valores vão depender das características das partículas, da geometria, tamanho e rugosidade, assim como das propriedades dielétricas do meio (HERMANSSON, 1999 apud BOTERO, 2007).

1.9.2 Teoria X-DLVO

A teoria clássica de DLVO explica com sucesso as forças de longo alcance observadas em um vasto número de sistemas, como coloides e surfactantes (YOON, RAVISHANKAR, 1994). Por outro lado, quando duas superfícies ou partículas se aproximam de alguns nanômetros, as interações entre duas superfícies sólidas não são previstas pela teoria DLVO (LIANG, HILAL, LANGSTON, STAROV, 2007). Outras forças adicionais não foram inicialmente previstas nessa teoria clássica, tais

como as forças de origem estrutural (hidrofílicas, hidrofóbicas, efeitos estéricos), interações ácido-base (G^{AB}), hidrodinâmica e outras considerações como rugosidade (Mishchuk, 2011). A teoria original também não leva em conta os efeitos do íon específico nem os efeitos dos gases dissolvidos (Ninhama, 1999). Dessa forma, convencionou-se chamar a teoria como DLVO estendida ou X-DLVO.

A adesão de uma fina bolha em uma superfície sólida foi analisada à luz da teoria de DLVO (YANG et al., 1999). Efeitos hidrodinâmicos, de interação de van der Waals, da interação eletrostática da dupla camada elétrica e da força gravitacional foram examinados. Foi demonstrado que, em certa extensão de condições físico-químicas, bolhas de ar podem aderir em uma superfície sólida apesar da existência da interação repulsiva de van der Waals e pelo fato que as superfícies das bolhas e da partícula estejam carregadas pelo mesmo sinal de potenciais eletrostáticos. Isso é atribuído ao papel desempenhado por forças inerciais e gravitacionais, sem nenhuma necessidade de força de interação hidrofóbica.

O processo de flotação é difícil de modelar por causa das complexidades envolvendo fenômenos que ocorrem nas fases sólida, líquida e gasosa. Alguns investigadores, pela dificuldade de obtenção de informações sobre os parâmetros de química das superfícies, consideram somente parâmetros hidrodinâmicos, tornando dessa forma o modelo de flotação não realístico. As forças de hidratação e hidrofóbicas (não consideradas na teoria DLVO) exercem importantes contribuições na coagulação e dispersão das partículas finas em meio aquoso, sendo que as forças hidrofóbicas são as mais relevantes na adesão bolha-partícula. O papel das forças hidrofóbicas de longo alcance tem sido estudado e a relação entre vários parâmetros de forças hidrofóbicas e medidas de ângulo de contato foram estabelecidas (YOON, MAO, 1996). A barreira de energia define a adesão bolha-partícula no processo de flotação, que é usualmente obtida da teoria de X-DLVO. A interação líquida é atrativa quando a barreira energética desaparece e a probabilidade de adesão da partícula à bolha torna-se elevada. De acordo com a teoria X-DLVO, quando a energia total entre a partícula e a bolha é atrativa, ocorre a adesão partícula-bolha e consequentemente a flotação. Por outro lado, se a energia total de interação é repulsiva, a partícula hidrofóbica não é flotada. Como resultado,

o sucesso do processo de flotação depende do controle da energia de superfície (PIÑERES, BARRAZA, 2011).

Na teoria X-DLVO, segundo van Oss (1994), a interação ácido-base (G^{AB}) introduz componentes que em princípio descrevem:

- as fortes atrações hidrofóbicas de longo alcance (atrativas) entre macromoléculas apolares ou partículas imersas em meio aquoso;
- as forças de hidratação (repulsivas). Na prática, isso ocorre muito facilmente em sistemas biológicos e outros sistemas aquosos.

A dependência da distância é muito importante no cálculo na energia de interação de adesão. A distância da dupla camada elétrica e das interações de van der Waals são dadas pela teoria de DLVO clássica e a dependência do componente de energia de interação ácido-base é abordada pela teoria de X-DLVO (VAN OSS, 1993).

1.10 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA LIVRE INTERFACIAL

1.10.1 Ângulo de contato

Observa-se em muitos exemplos que um líquido colocado sobre a superfície de um sólido permanece como uma gota tendo um ângulo de contato definido entre as fases sólida e líquida (ADAMSON, 1990). As energias superficiais e interfaciais determinam macroscopicamente a deformação de uma gota de líquido quando aderida a uma superfície (ISRAELACHVILI, 2011). O ângulo que a interface líquido-gás forma com a superfície do sólido é chamado de ângulo de contato (MILLER, NEOGI, 1985). O ângulo de contato é a medida do ângulo interfacial sólido-líquido-gás, definido como sendo o ângulo θ entre as interfaces sólido-líquido e líquido-gás (Figura I.15 seguinte) medido sempre através do líquido (HANUMANTHA RAO, 2004). A medida direta do ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa avalia o grau de hidrofobicidade de um sólido (MONTE, PERES, 2010). Entretanto, segundo van Oss (2003), duas superfícies de materiais diferentes apresentando ângulos de contato com água semelhantes podem apresentar graus de hidrofobicidade bem diferentes.

Figura I.15 - Ângulo de contato na interface sólido – líquido (A) e sólido-gás (B)

(Ramé-Hart Instrument Co., 2015; HANUMANTHA RAO, 2004 p. 352 – adaptação do autor)

O ângulo de contato pode ser medido produzindo uma bolha de líquido sobre um sólido. O método mais comum está relacionado na medida em duas dimensões do ângulo formado entre o sólido e o perfil de queda com o vértice na linha das três energias livres interfaciais γ^{SL} , γ^{SG} e γ^{LG} . A equação de Young é utilizada para descrever as interações entre as forças de coesão e adesão e medir qual é referida à energia de superfície (RAMÉ-HART INSTRUMENT CO., 2015). Esta equação também estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, na qual o ângulo de contato θ depende das energias livres nas interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás (γ^{SL} , γ^{SG} e γ^{LG} respectivamente), conforme Eq. (2) a seguir (FINCH, SMITH, 1979, apud MONTE, 1998).

$$\gamma^{SG} = \gamma^{SL} + \gamma^{LG} \cos\theta \quad (2)$$

A Figura I.16 a seguir mostra dois perfis distintos de superfícies de bolhas de líquido em uma superfície sólida. Uma superfície hidrofóbica apresenta, além de um maior ângulo de contato, baixa molhabilidade e baixa energia livre na interface sólido-líquido. O oposto se observa para a gota em superfície hidrofílica com baixo ângulo de contato.

Figura I.16 - Ângulos de contato para superfícies hidrofóbica e hidrofílica
(Ramé-Hart Instrument Co., 2015 – tradução do autor)

1.10.2 Constante de Hamaker

Conforme contribuição de Hamaker, as energias de interação Lifshitz-van der Waals podem ser expressas considerando as contribuições geométricas e moleculares dos materiais envolvidos. Dessa forma, a constante de Hamaker (A) é usada para estimar de forma semi-quantitativa as interações de atração de van der Waals entre sistemas coloidais (VISSER, 1981). A constante de Hamaker é um parâmetro característico para cada material. Valores típicos para constantes de Hamaker de fases sólidos ou líquidos são da ordem de 10^{-19} a 10^{-20} J em interações no vácuo. A constante de Hamaker pode ser dada para as interações entre as partículas de um mesmo material 1 interagindo no vácuo (notação A_{11}), para dois materiais 1 e 2 interagindo no vácuo (notação A_{12}), para a interação de partículas de um material 1 interagindo em um solvente 3 (notação A_{131}) ou de dois materiais 1 e 2 interagindo em um solvente (notação A_{132}) (ISRAELACHVILI, 2011; LINS, 1995).

Para o cálculo da constante de Hamaker individual de um material i (A_{ii}) utiliza-se a Eq. (3) a seguir:

$$A_{ii} = 24\pi\gamma_i^{LW}(l_0)^2 \quad (3)$$

onde: $\pi=3,14\dots$; γ_i^{LW} =componente de Lifshitz–van der Waals do material i e l_0 é a distância de separação mínima de equilíbrio entre as partículas (constante), de valor $1,57 \text{ \AA}$ (van Oss, 1994).

Para a interação entre dois sólidos de índice 1 e 2 (de constantes de Hamaker A_{11} e A_{22} respectivamente) inseridos em um líquido 3, o cálculo da constante de Hamaker A_{132} é dado pela Eq. (4):

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad (4)$$

Para o líquido água, a constante de Hamaker A_{33} é de $3,7 \times 10^{-20}$ J a 25°C (ISRAELACHVILI, 2011).

1.10.3 Energia livre interfacial

As energias de interação entre as superfícies polares e apolares imersas em um meio aquoso incluem ligações de hidrogênio e outras interações de doação e recebimento de elétrons (VAN OSS, 1994; VAN OSS 2003). Essas energias de interação levam em conta principalmente:

- interações de Lifshitz-Van der Waals ou eletrodinâmicas (LW);
- interações eletrostáticas da dupla camada elétrica (EL);
- Lewis ácido-base, polar ou doação – recebimento de elétrons (AB).

Um dos métodos utilizados para determinação de energias de interação (atração e/ou repulsão) entre sólido e líquido na mínima distância entre eles leva em conta medidas do ângulo de contato formado por um líquido apolar e por dois líquidos polares na superfície dos sólidos envolvidos. A água e o glicerol são geralmente os líquidos polares utilizados para determinar as componentes de tensão interfacial polares para os sólidos em questão. Para as componentes de tensão apolar, é utilizado um líquido apolar, como o diiodometano. Calculam-se as componentes de tensão interfacial polar e apolar dos sólidos a partir dos valores tabelados de energia de recebimento de elétrons γ , de energia de doação de elétrons γ^+ , da componente de tensão interfacial ácido-base γ^{AB} , da componente de tensão interfacial de Lifshitz-Van der Waals γ^{LW} e da tensão superficial total γ^L ou γ^{TOTAL} para cada um desses líquidos. A Tabela 1.3 mostra as constantes de tensão interfaciais polares e apolares para a água, o glicerol e o diiodometano.

Tabela 1.3 - Componentes de tensão interfacial e parâmetros para alguns líquidos usados em determinação de ângulo de contato a 20°C

(van Oss, 1994, p.183, adaptação do autor)

Constante (mJ.m ⁻²)	Água	Glicerol	Diiodometano
Energia de recebimento de elétrons, γ^-	25,5	57,4	<0,1
Energia de doação de elétrons, γ^+	25,5	3,92	<0,1
Componente de tensão ácido-base, γ^{AB}	51,0	30	$\cong 0$
Componente de tensão Lifshitz-van der Waals, γ^{LW}	21,8	34	50,8
Tensão interfacial total do líquido, γ_L ou γ^{TOTAL}	72,8	64	50,8

Segundo van Oss (1994), com a queda de um líquido apolar em uma superfície sólida apolar ou monopolar, a componente de tensão interfacial de Lifshitz–van der Waals do sólido γ_s^{LW} pode ser calculada pela Equação de Young simplificada – ver Eq. (5) a seguir.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\sqrt{(\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW})} \quad (5)$$

onde γ_L é a tensão interfacial total do líquido apolar, θ é o ângulo de contato pela queda da gota do líquido apolar sobre o sólido e γ_L^{LW} é a componente de tensão interfacial de Lifshitz–van der Waals do líquido apolar.

A equação completa de Young – Eq. (6) a seguir – é utilizada para calcular as componentes de tensão interfacial de recebimento de elétrons γ_s^- e de doação de elétrons γ_s^+ do sólido.

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2\left(\sqrt{\gamma_s^{LW}\gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+\gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^-\gamma_L^+}\right) \quad (6)$$

onde γ_L é a tensão interfacial total do líquido apolar, θ é o ângulo de contato pela queda da gota do líquido apolar sobre o sólido, γ_L^{LW} e γ_s^{LW} são as componentes de tensão interfacial de Lifshitz–van der Waals do líquido apolar e do sólido respectivamente e γ_L^- / γ_L^+ são as componentes de tensão de recebimento e doação de elétrons respectivamente para os líquidos polares. Dessa forma, um sistema

constituído de duas equações (uma para cada líquido polar) calcula as componentes γ_s^+ e γ_s^- do sólido.

A componente de tensão interfacial ácido-base do sólido γ_s^{AB} é calculada a partir das componentes de recebimento e de doação de elétrons do sólido γ_s^- e γ_s^+ respectivamente, utilizando a Eq. (7):

$$\gamma_s^{AB} = 2\sqrt{\gamma_s^+ \gamma_s^-} \quad (7)$$

Dessa forma, a tensão interfacial total do sólido γ_s^{TOTAL} ou γ_s é dada pela soma das constituintes de tensão polar (ácido-base) γ_s^{AB} e apolar (Lifshitz – Van der Waals) γ_s^{LW} deste material, conforme Eq. (8) abaixo.

$$\gamma_s^{TOTAL} = \gamma_s^{AB} + \gamma_s^{LW} \quad (8)$$

Recentemente Rudolph e Hartmann (2017) utilizaram o método da Cromatografia de Gás Inversa (*Inverse Gas Chromatography* - IGC) para determinar os componentes de energia livre superficial específica para alguns minerais (apatita, quartzo e magnetita) e levantaram a hipótese de que apenas uma pequena porção da superfície do mineral seria responsável pelo seu grau de hidrofobicidade e consequentemente sua flotabilidade.

1.10.4 Abordagem termodinâmica – Energia de adesão

A energia de superfície é um parâmetro muito importante que influencia a adesão dos coletores à superfície dos minerais. Ainda que as medidas de ângulo de contato com diferentes líquidos de tensões superficiais conhecidas sejam a base de cálculo do valor da energia de superfície dos sólidos, os resultados são diferentes dependendo da abordagem utilizada (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2002). As energias de adesão são calculadas seguindo as metodologias: abordagem da média geométrica, equação de estado e equação de Lifshitz-van der Waals ácido-base. A abordagem da média geométrica foi o método escolhido nesta tese para calcular a energia de total de adesão ΔG_{132}^{TOTAL} de dois materiais sólidos 1 e 2 (mineral e

precipitado) imersos em um líquido 3. Desta forma, a energia livre total de adesão é dada como a soma das componentes de energia de adesão apolar (Lifshitz–van der Waals) ΔG_{132}^{LW} e polar (ácido-base) ΔG_{132}^{AB} , conforme Eq. (9) abaixo (VAN OSS, 1994):

$$\Delta G_{132}^{TOTAL} = \Delta G_{132}^{LW} + \Delta G_{132}^{AB} \quad (9)$$

A componente de energia de adesão apolar (Lifshitz–van der Waals) ΔG_{132}^{LW} é dada pela Eq. (10) a seguir. (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2003)

$$\Delta G_{132}^{LW} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^{LW} - \gamma_3^{LW}} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^{LW} - \gamma_3^{LW}} \right) \quad (10)$$

onde γ_1^{LW} e γ_2^{LW} são respectivamente as componentes de tensões apolares para os sólidos 1 e 2 e γ_3^{LW} é a componente de tensão apolar para o líquido. As interações apolares são atrativas para valores de ΔG_{132}^{LW} negativos e repulsivas para valores de ΔG_{132}^{LW} positivos (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2003; VAN OSS, 1994).

Analogamente à equação anterior, a componente de energia de adesão polar (ácido-base) ΔG_{132}^{AB} depende das componentes de tensão polares dos sólidos 1 e 2 (γ_1^{AB} e γ_2^{AB}) e do líquido 3 (γ_3^{AB}) (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2003). A componente de adesão ácido-base é dada pela Eq. (11) a seguir.

$$\Delta G_{132}^{AB} = 2 \left(\sqrt{\gamma_1^{AB} - \gamma_3^{AB}} \right) \left(\sqrt{\gamma_2^{AB} - \gamma_3^{AB}} \right) \quad (11)$$

A componente de interação ácido-base será positiva se ocorrer repulsão e valor negativo se houver atração entre os sólidos no meio aquoso.

Entretanto, é provável que em alguns casos não ocorra a flotação, por efeitos cinéticos, mesmo quando são atendidos os critérios termodinâmicos (LASKOWSKI, 1986; DRZYMALA, 1994).

1.10.5 Teorias DLVO/X-DLVO – Energia de interação em função da distância

Na abordagem DLVO e X-DLVO, a energia de interação total G^{TOTAL} entre os sólidos 1 e 2 imersos em um líquido 3 depende da distância de separação H entre as partículas. Experimentalmente, o potencial de interação entre as partículas só é medido em função da separação entre elas (LINS, 1995; PEÇANHA, 2014). Na abordagem DLVO, a energia de interação total $G_{\text{DLVO}}^{\text{TOTAL}}(H)$ é a soma das forças atrativas de Lifshitz – van der Waals $G^{\text{LW}}(H)$ e das forças eletrostáticas $G^{\text{EL}}(H)$, que são atrativas ou repulsivas, ver Eq. (12) abaixo. Na abordagem X-DLVO, além das energias de interação $G^{\text{LW}}(H)$ e $G^{\text{EL}}(H)$, a energia de interação total $G_{\text{X-DLVO}}^{\text{TOTAL}}(H)$ exibida pela Eq. (13) leva em conta também a energia de interação ácido-base $G^{\text{AB}}(H)$ (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2002).

$$G_{\text{DLVO}}^{\text{TOTAL}}(H) = G^{\text{EL}}(H) + G^{\text{LW}}(H) \quad (12)$$

$$G_{\text{X-DLVO}}^{\text{TOTAL}}(H) = G^{\text{EL}}(H) + G^{\text{LW}}(H) + G^{\text{AB}}(H) \quad (13)$$

Dessa forma, varia-se a distância de aproximação H entre as partículas (de 1 a 20 nanômetros por exemplo) e calculam-se as energias de interação Lifshitz–van der Waals, eletrostática, ácido base e total (teorias DLVO e X-DLVO) para essas distâncias, plotando um gráfico de energia de interação x distância de aproximação entre as partículas.

A energia de interação eletrostática $G^{\text{EL}}(H)$ é calculada pela Eq. (14) a seguir (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2002):

$$G^{\text{EL}}(H) = \frac{\pi \epsilon \epsilon_0 r_1 r_2 (\xi_1^2 + \xi_2^2)}{r_1 + r_2} \left[\frac{2 \xi_1 \xi_2}{\xi_1^2 + \xi_2^2} \ln \left(\frac{1 + e^{-\kappa H}}{1 - e^{-\kappa H}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa H}) \right] \quad (14)$$

onde $\pi=3,14\dots$; ϵ é a constante dielétrica do líquido (para a água o valor é 79); ϵ_0 é permissividade no vácuo = $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{J}^{-1} \text{m}^{-1}$; r_1 e r_2 são os raios das partículas 1 e 2 (em m); ξ_1 e ξ_2 são os potenciais zeta das partículas 1 e 2 (em V); H é a distância de separação entre as partículas (em m). A grandeza $1/\kappa$ dada pela

Eq. (15) é o comprimento de Debye ou a espessura da dupla camada elétrica difusa (em m⁻¹) e calculada simplificada em função da é a constante dielétrica do líquido ϵ (para a água o valor é 79), da permissividade no vácuo $\epsilon_0=8,85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2\text{J}^{-1}\text{m}^{-1}$, da constante de Boltzmann $k_B= 1,381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$, da temperatura absoluta T , em K (considerou-se 295 K ou 22°C), da carga elétrica do elétron e ($1,602 \times 10^{-19}\text{C}$), da valência dos íons presentes na solução (v) e do número de íons n presentes na solução (em moles/m³, levando em conta que em um mol de íons para cada espécie em solução tem-se $6,02 \times 10^{26}$ íons/m³).

$$1/\kappa = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 k_B T}{4\pi e^2 \sum (v_i^2 n_i)} \right)^{1/2} \quad (15)$$

A energia de interação de Lifshitz–van der Waals $G^{LW}(H)$ é calculada pela Eq. (16) (SHARMA, HANUMANTHA RAO, 2002).

$$G^{LW}(H) = -\frac{A_{132}}{12} \left[\frac{y}{x^2 + xy + x} + \frac{y}{x^2 + xy + x + y} + 2 \ln \left(\frac{x^2 + xy + x}{x^2 + xy + x + y} \right) \right] \left(\frac{1}{1 + 1,77 \left(\frac{2\pi H}{\lambda'} \right)} \right); \lambda' = 10^{-7} \text{ m} \quad (16)$$

onde A_{132} é a constante de Hamaker de interação das partículas do mineral e precipitado em um líquido (em J), x é uma constante que depende dos raios r_1 e r_2 das partículas e da distância de separação entre as partículas H : $x=H/(r_1+r_2)$; y é uma constante obtida da divisão dos raios r_1 e r_2 das partículas: $y= r_1/r_2$

A energia de interação ácido-base $G^{AB}(H)$ é dada pela Eq. (17) abaixo:

$$G^{AB}(H) = \pi \left(\frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \right) \lambda \Delta G_{132}^{AB} e^{[(d_0-H)/\lambda]} \quad (17)$$

onde $\pi=3,14\dots$; r_1 e r_2 são os raios das partículas; λ é a espessura de correlação das moléculas no líquido ($\cong 6 \cdot 10^{-10} \text{ m}$). O fator d_0 é a distância de maior aproximação, e é dada pela soma de l_0 (distância mínima de separação entre as partículas, considerada $1,57 \cdot 10^{-10} \text{ m}$) e z , que é uma grandeza que aparece devido ao fato que a medida é realizada no plano de cisalhamento por causa da utilização das medidas de potencial zeta ao invés da carga da superfície para a avaliação da interação

eletrostática. A grandeza z varia entre 3 Å (alta força iônica) e 5 Å (baixa força iônica). Dessa forma, serão usados os seguintes valores de d_0 : 4,57 Å ($4,57 \times 10^{-10}$ m) para o sistema com água salina com alta força iônica e 6,57 Å ($6,57 \times 10^{-10}$ m) para o sistema constituído pelo mineral e coletor em água pura.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

2.1.1 Amostras de água

2.1.1.1 Tipos de água para ensaios tecnológicos de flotação em bancada

A relação dos diferentes tipos de água utilizados nos testes de flotação em bancada está sumarizada na Tabela 2.1 abaixo. A grande maioria dos testes tecnológicos de flotação em bancada foi executada com amostras de água do mar da região de Bayóvar, pela necessidade de utilização desse insumo por parte da operação industrial de Bayóvar. Desta forma, as amostras de água do mar foram coletadas, acondicionadas em recipientes e enviadas para utilização no laboratório onde os testes foram realizados.

Tabela 2.1 - Relação das águas de processo utilizadas nos ensaios tecnológicos de flotação

Amostra	Tipo	Local de Coleta	Data de Coleta
Piúra-IA	Mar	Litoral de Bayóvar - Peru	19-22/nov/2010
Piúra-II			13/abr/2011
Piúra-III			11/ago/2011
Piúra-IB		Obtidas por evaporação da água Piúra I-A	17-25/out/2011
Piúra-IC			
Santos		Litoral de Santos - Brasil	02/set/2011
Caño	Torneira	Bayóvar - Peru	11/ago/2011
Destilada	Destilada	Produzida no LFQI	02/set/2011

Com relação às aplicações, pode-se dizer que:

- A água do mar Piúra-IA, de concentração de cloretos igual a 22 g/L, foi utilizada para o desenvolvimento do processo de concentração para o mineral de Bayóvar.

- As águas denominadas Piúra-I, Piúra-II e Piúra-III foram utilizadas nos ensaios de desempenho da flotação pelo efeito do envelhecimento da água do mar.
- Após a evaporação da água denominada Piúra-IA, as águas do mar Piúra-IB e Piúra-IC produzidas tiveram a concentração de cloretos aumentada (28 e 37 g/L respectivamente).
- Os tipos de água denominados Piúra-IA, Piúra-IB, Piúra-IC, Santos, Caño e Destilada foram utilizados para avaliar a composição da água de processo sobre o desempenho da flotação.

2.1.1.2 Tipos de água para ensaios fundamentais

As amostras de água para ensaios de microflotação, concentração micelar crítica (CMC), limite de solubilidade e potencial zeta foram produzidas em laboratório utilizando-se dissolução de sais inorgânicos PA em água Milli-Q ou destilada, com o objetivo de simular a composição da água do mar Piúra-I de Bayóvar. O termo “água salgada” será utilizado nos resultados e discussões dos testes fundamentais. A massa de cada sal inorgânico utilizada para preparação de 1 litro de solução de água salgada está apresentada na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 - Reagentes PA com as suas respectivas massas utilizados para a composição de solução de 1 litro de água salgada

Sal inorgânico	Fórmula	Massa adicionada (g)
Cloreto de sódio	NaCl	26,45±0,01
Cloreto de potássio	KCl	0,95±0,01
Cloreto de cálcio	CaCl ₂ .2H ₂ O	1,65±0,01
Sulfato de magnésio	MgSO ₄ .7H ₂ O	12,95±0,01

Com a adição desses sais, a concentração de íons em g/L de solução para a água salgada é a seguinte: Na⁺ = 10,4; K⁺ = 0,95; Ca²⁺ = 0,45; Mg²⁺ = 1,28; Cl⁻ = 21,6 e SO₄²⁻ = 1,2.

Os valores de força iônica (I) para as amostras de água do mar (Piúra-I) e água salgada foram determinados utilizando-se a Eq. (18) a seguir (LECH, WIERENGA, GRUPPEN, MEINDERS, 2015).

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n m_i z_i^2 \quad (18)$$

onde m_i é a concentração molar de cada um dos n eletrólitos presentes na água e z_i é a valência de cada um dos eletrólitos.

Para ensaios de ângulo de contato, concentração micelar crítica, potencial zeta e limite de solubilidade, também foram realizados testes utilizando água destilada e água Milli-Q.

2.1.2 Preparação e caracterização da amostra de minério de apatita para ensaios tecnológicos

A amostra para os ensaios tecnológicos foi obtida do minério de fosforita das camadas 6 e 7 do depósito de Bayóvar – Sechura – Peru, previamente preparado para a flotação. A preparação do mineral obedeceu às etapas de beneficiamento inicial antes da flotação em usina piloto conforme fluxograma da Figura I.4, com tamanho máximo das partículas igual a 800 μm e deslamagem em 44 μm .

A caracterização tecnológica da amostra de apatita compreendeu as etapas descritas a seguir:

- i. Homogeneização e quarteamento para retirada de alíquota representativa.
- ii. Análise química na amostra de cabeça.
- iii. Análise granulométrica por peneiramento a úmido e química em cada fração, considerando os seguintes intervalos de tamanho em micrômetros: +210; -210+150; -150+105; -105+75 e -75+44.
- iv. Análise química da amostra passante na peneira de 44 μm .
- v. Análise mineralógica em todas as frações granulométricas descritas acima.

A Figura II.1 mostra um fluxograma das etapas de preparação para a caracterização da amostra de minério de apatita utilizada nos testes tecnológicos.

Figura II.1 - Etapas de preparação para a caracterização da amostra de apatita para os testes tecnológicos

Os métodos de caracterização acima citados utilizaram as seguintes metodologias:

- As análises químicas foram realizadas em espectrômetro de fluorescência de raios X Axios, marca Panalytical, em amostras fundidas, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica – Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP), com determinações de P_2O_5 , CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , Na_2O , Cl^- e SO_3^{2-} , além da execução de perda por calcinação (PPC).
- A análise mineralógica foi determinada no aparelho difratômetro de raios X (DRX) marca Philips, modelo MPD 1880, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica – Engenharia de

Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP), utilizado o método do pó.

- As avaliações qualitativa e semi-quantitativa da composição química das fases de interesse foram executadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV): microscópio modelo Stereoscan 440, marca Leo, com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) INCA, marca Oxford, pertencente ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica – Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP). As amostras analisadas foram previamente recobertas com carbono.
- O estudo mineralógico detalhado das formas de ocorrência, associação dos minerais de interesse e graus de liberação foi efetuado em seções polidas utilizando o software *Mineral Liberation Analyser* (MLA) versão 3x acoplado ao microscópio eletrônico de Varredura Quanta 600 FEG (FEI) e sistema de microanálise por EDS Espirit (Bruker), pertencentes ao Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da Escola Politécnica – Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP).

2.1.3 Amostras para ensaios fundamentais

2.1.3.1 Ensaios de ângulo de contato

A preparação das amostras de mineral (apatita e feldspato) para ensaios de ângulo de contato foi feita da seguinte forma:

- i. Corte da amostra utilizando-se disco de corte diamantado;
- ii. Embutimento da amostra com resina epóxi.
- iii. Desbaste das amostras utilizando-se o equipamento Struers Tegamin 20, utilizando:
 - lixas de 125, 75, 40, 15 e 9 μm ;
 - panos de microfibras de 6, 3 e 1 μm .
- iv. Polimento das superfícies com pasta de diamante e lubrificante;

- v. Limpeza da superfície das amostras minerais, deixando-as imersas em solução de hidróxido de potássio 1 mol/L por 24 horas.
- vi. Lavagem das amostras com água Milli-Q para retirada da solução de hidróxido de potássio.
- vii. Secagem das amostras em dessecador a vácuo.

As amostras de mineral utilizadas nos ensaios de ângulo de contato foram:

- Apatita: o mineral de apatita de Bayóvar é muito friável e, portanto, desagrega muito facilmente. Por esse motivo, não houve possibilidade de formar superfícies planas e polidas para os ensaios de ângulo de contato pelo método da gota séssil a partir da apatita de Bayóvar. Dessa forma, escolheram-se outras amostras de apatita para a realização dos ensaios de ângulo de contato. O critério para a escolha dessas amostras foi a sua homogeneidade, bem como a resistência ao corte e ao polimento. Dessa forma, obtiveram-se amostras de apatita oriundas de um depósito situado no estado da Bahia – Brasil. O tamanho mínimo de cada amostra foi de 3x2x1 cm.
- Feldspato: o feldspato da família do plagioclásio escolhido para a realização de testes de ângulo de contato foi o mineral labradorita, visto a melhor facilidade de obtenção do mineral. As amostras de feldspato foram oriundas de um depósito da Rússia. O tamanho mínimo de cada amostra foi de 3x2x1 cm.

A caracterização tecnológica das amostras de apatita e feldspato para os ensaios de ângulo de contato foi realizada seguindo a metodologia abaixo:

- i. Realização de uma etapa inicial de cominuição, quarteamento e classificação da amostra, de forma que todo mineral obtivesse granulometria abaixo de 106 μm .
- ii. Execução de análises químicas por fluorescência de raios X e análises mineralógicas por difração de raios X, conforme equipamentos e métodos já descritos no item anterior.

A preparação de amostras de precipitado formado pela interação do coletor amidoamina com água salgada para os ensaios de ângulo de contato foi feita da seguinte maneira:

- i. Em água salgada previamente preparada com sais PA, adicionou-se uma massa de coletor para preparar uma solução de concentração 1,5 g/L de solução.
- ii. Fez-se passar a solução por um filtro Millipore, com papel de filtro de abertura média de 0,22 μm por tempo necessário para a filtração do líquido (2 horas no mínimo).
- iii. O precipitado do coletor em água salgada retido no papel de filtro foi submetido à secagem em dessecador a vácuo até a sua secagem completa. Essa secagem durou aproximadamente 3 dias.
- iv. O precipitado seco em papel de filtro Millipore foi devidamente colado com fita dupla face em superfície plana para realização dos testes.

2.1.3.2 Amostras de minério para ensaios de microflotação e potencial zeta

2.1.3.2.1 *Apatita*

A amostra de apatita para realização de ensaios de microflotação e potencial zeta foi obtida do concentrado final do beneficiamento do minério de Bayóvar das camadas 1 a 5. Como a caracterização mineralógica deste minério apontou uma porcentagem aproximada de 98% de apatita, não houve a necessidade de fazer a purificação da amostra antes dos ensaios fundamentais.

Para os ensaios de microflotação, seguiram-se os passos para a preparação da amostra de apatita.

- i. A amostra foi quarteada utilizando-se o quarteador Jones.
- ii. A alíquota retirada foi peneirada a úmido (peneirador suspenso).
- iii. Separou-se a fração granulométrica -150+44 μm para os ensaios.

- iv. A alíquota separada acima foi submetida à secagem em estufa a 40°C.

Para os ensaios de potencial zeta, partiu-se da amostra preparada para a microflotação, a qual foi submetida aos seguintes procedimentos adicionais:

- i. Retirou-se a amostra utilizando-se um quarteador Jones para separar a massa necessária para os testes.
- ii. Lavou-se a alíquota retirada com solução de hidróxido de potássio 1 mol/L por aproximadamente 30 minutos.
- iii. Filtrou-se a vácuo em funil de Büchner a polpa contendo a amostra com solução de hidróxido de potássio.
- iv. Lavou-se o mineral com água Milli-Q exaustivamente, até que o valor de pH do filtrado estivesse igual ao valor do pH da água Milli-Q.
- v. Secou-se a amostra em dessecador a vácuo.
- vi. Triturou-se a amostra utilizando-se almofariz de ágata durante 1 hora, prazo necessário para que todas as partículas obtivessem tamanho menor que 20 µm.
- vii. Coletou-se o mineral para os ensaios de potencial zeta.

2.1.3.2.2 *Feldspato*

As amostras de feldspato para ensaios de microflotação e potencial zeta foram as mesmas utilizadas para os ensaios de ângulo de contato.

Para os ensaios de microflotação, seguiram-se as etapas descritas abaixo:

- i. Iniciou-se a cominuição das amostras em britador de mandíbulas.
- ii. Executou-se a britagem posterior em britador de rolos, com classificação em peneira de 1 mm.
- iii. Submeteu-se a britagem até que toda a amostra estivesse abaixo de 1 mm.
- iv. Retirou-se a amostra utilizando-se o quarteador Jones.
- v. Peneirou-se a amostra retirada a úmido (peneirador suspenso) durante 20 minutos.

- vi. Separou-se a fração granulométrica -150+44 μm .
- vii. Retirou-se uma alíquota para análise mineralógica e química da fração -150+44 μm .
- viii. Com os resultados obtidos do item anterior, purificou-se a amostra de feldspato com a retirada dos minerais magnéticos da amostra, utilizando-se o separador hidrodinâmico Frantz.
- ix. Retirou-se nova alíquota para análise mineralógica e química da fração não magnética.

O resultado mineralógico da fração não magnética da amostra de feldspato apontou apenas a fase mineral labradorita (feldspato), a qual foi submetida aos ensaios fundamentais desta tese.

Para os ensaios de potencial zeta com o mineral de feldspato, foi utilizada a uma alíquota da fração purificada de feldspato (não magnética) de granulometria -150+44 μm preparada acima. O procedimento utilizado para a preparação dessa alíquota foi o mesmo descrito anteriormente para a apatita, obtendo-se um mineral com granulometria abaixo de 20 μm .

A caracterização tecnológica das amostras de apatita e feldspato para os ensaios de potencial zeta e microflotação foram realizadas da seguinte forma:

- i. Recolheu-se uma alíquota das amostras utilizadas para os ensaios de microflotação e submeteu-se à cominuição, de forma de todas as partículas da alíquota obtivessem granulometria abaixo de 106 μm .
- ii. Submeteram-se as amostras a análises químicas por fluorescência de raios X e análises mineralógicas por difração de raios X, conforme equipamentos e métodos já descritos anteriormente.

2.1.4 Reagentes

Uma lista contendo os reagentes PA utilizados nos testes fundamentais está sendo mostrada na Tabela 2.3 a seguir.

Tabela 2.3 - Origem dos reagentes PA utilizados nos testes

Reagente	Fornecedor
Cloreto de sódio	Synth
Cloreto de potássio	Synth
Cloreto de cálcio dihidratado	Synth
Sulfato de magnésio heptahidratado	Sulfal
Ácido clorídrico	VETEC
Hidróxido de potássio	VETEC
Diiodometano	GEOLQUIDS
Glicerol	VETEC

Os reagentes coletores de flotação utilizados nos ensaios tecnológicos e suas composições químicas são apresentados a seguir na Tabela 2.4.

Tabela 2.4 - Tipos de coletores utilizados e sua composição química
(Dados fornecidos pelos fabricantes de reagentes)

Coletor	Substância(s) química(s)	Concentração (%)
	Poliamina condensada	90 - 100
Amidoamina	Derivado de amina	5 - 10
	Sebodimetilamina	0,1 - 1
Etermonoamina *	Alquil eteramina	47 - 53

* A substância está dissolvida em ácido acético com grau de neutralização 50%.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Ensaios de flotação em bancada

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados no Laboratório de Físico-Química das Interfaces (LFQI) da Escola Politécnica de Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP) (MARTINS, LEAL FILHO, ALBINO, 2011). Utilizou-se célula mecânica de flotação de laboratório da marca DENVER, com cubas metálicas de aproximadamente 1 litro de volume e amostras de mineral das camadas 6 e 7 de Bayóvar com massa de 500 g. Para a grande maioria dos ensaios de flotação em bancada, foram realizadas duas etapas de flotação catiônica

reversa de silicatos, com o afundado da primeira etapa de flotação sendo submetido como alimentação da segunda etapa de flotação. Os ensaios de flotação seguiram o procedimento abaixo:

- i. Preparou-se uma polpa com 50% de sólidos em peso com mineral de Bayóvar e água do mar Piúra-IA (com exceção dos ensaios em que se avaliou a influência de água de processo no desempenho da flotação).
- ii. Mediu-se o pH da polpa na temperatura de 25°C. Exceto nos ensaios onde se estudou a influência do pH no desempenho da flotação, não se utilizou nenhum modificador de pH.
- iii. Adicionou-se coletor preparado em dispersão 1% p/v.
- iv. O condicionamento do coletor ocorreu por um minuto (exceto para os ensaios onde se avaliou a influência do tempo de condicionamento na flotação).
- v. Acrescentou-se água suficiente para obter uma polpa com porcentagem de sólidos em aproximadamente 30% de sólidos em peso.
- vi. Conectou-se a entrada de ar à célula de flotação e executou-se a primeira etapa flotação (*rougher*) até a exaustão da espuma silicatada.
- vii. O produto afundado alimentou a segunda etapa de flotação (*cleaner*). Ajustou-se o volume da cuba de flotação adicionando-se água do mar e dosagem adequada de dispersão do coletor em água 1% p/v (a dosagem era calculada tendo em conta a massa da alimentação da primeira etapa de flotação). Condicionou-se a polpa por um minuto em pH natural da polpa, conectando o ar à cuba e executando a flotação até a exaustão da espuma.
- viii. Os rejeitos (produtos flotados) nas duas etapas de flotação e concentrado final (afundado na segunda etapa de flotação) foram lavados com água da torneira para retirada do sal remanescente, seguindo-se secagem, pesagem e retirada de alíquotas para análises químicas.

Observação: Além do coletor, não se utilizou nenhum tipo de depressor ou outro tipo de reagente (modificador, espumante, ativador, etc.) para a flotação catiônica.

A Tabela 2.5 a seguir indica os ensaios de flotação em bancada realizados e o objetivo de cada um deles.

Tabela 2.5 - Variáveis de estudadas nos ensaios de flotação em bancada

Variável de processo	Tipo/Valor
Tipo de coletor	amidoamina e etermonoamina
pH	8,2 e 10,5
Tempo de condicionamento do coletor (min)	1, 2 e 4
Dosagem do coletor (g/t de alimentação)	250+250; 500+250 e 750+250
Temperatura da água (°C)	25, 30 e 40
Tempo de coleta da água do mar (dia)	60, 180 e 325
Concentração de cloretos na água do mar (g/L)	22, 28 e 37
Tipo de água	Do mar, da torneira e destilada

2.2.2 Ensaios de microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados no Laboratório de Físico-Química das Interfaces (LFQI) da Escola Politécnica de Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP) com célula tubo de Hallimond de volume útil aproximado de 100 mL (Figura II.2). Utilizaram-se as amostras purificadas de apatita e feldspato, preparadas com intervalo de granulometria entre 150 e 44 μm .

Para os ensaios de microflotação foi seguido o procedimento abaixo:

- i. Preparou-se uma solução de 0,107 g de amidoamina por litro de água salgada (concentração de coletor na água salgada que equivale à dosagem ótima de reagentes nos ensaios de bancada de flotação – primeiro estágio).
- ii. Pesou-se $1,00 \pm 0,01$ g de mineral purificado.
- iii. Adicionou-se 60 mL de solução 107 mg/L de amidoamina preparada no item i deste procedimento.
- iv. Adicionou-se o mineral à solução de amidoamina no tubo de Hallimond.
- v. Iniciou-se a agitação da polpa no tubo de Hallimond em 1200 rpm e mediu-se um minuto para o condicionamento do coletor.
- vi. Após condicionamento, realizou-se a flotação em 1 minuto com vazão de gás nitrogênio de 55 cm^3/min . Coletou-se o flotado nesse intervalo de tempo com uma espátula.

- vii. Fechou-se a vazão de ar, parou-se a agitação e pesaram-se os produtos flotado e afundado.
- viii. Os ensaios foram feitos em triplicata e a flotabilidade em porcentagem foi calculada para cada ensaio dividindo-se a massa do produto flotado pela massa da alimentação e multiplicando-se por 100.

Figura II.2 – Tubo de Hallimond utilizado nos ensaios de microflotação (MARTINS, 2009 – p. 61 - adaptação do autor).

2.2.3 Ensaios de ângulo de contato

Os ensaios de ângulo de contato foram feitos utilizando-se goniômetros:

- da marca Ramé-Hart do laboratório do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE/UFRJ)
- da marca OCA (modelo OCA 15 PLUS) do Instituto de Macromoléculas da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IMA/UFRJ).

Estes equipamentos consistem basicamente de uma seringa capaz de fazer cair uma gota séssil sobre a superfície plana dos minerais ou do precipitado.

A técnica consistiu em realização de medidas diretas de ângulo de contato estático de um determinado líquido sobre a superfície dos minerais ou precipitados formados. O método executa uma leitura simples na queda de uma gota séssil estática logo após de sua criação. O ângulo de contato estático é capturado quando o equilíbrio termodinâmico é atingido entre as três fases: sólido, líquido e gás.

2.2.3.1 Medidas de ângulo de contato em minerais

As medidas de ângulo de contato em minerais consistiram no procedimento a seguir.

- i. Lavou-se excessivamente a superfície exposta do mineral com solução 1 mol/L de hidróxido de potássio, seguido de lavagem com água Milli-Q e secagem. O manuseio da amostra foi feito com pinça para evitar a contaminação da superfície exposta do mineral.
- ii. Inseriu-se água Milli-Q na seringa descartável, que posteriormente foi acoplada ao goniômetro.
- iii. Posicionou-se a câmera digital e o feixe de luz para a base onde eram inseridas as amostras embutidas de mineral.
- iv. Após a inserção do mineral, executou-se o nivelamento horizontal e posteriormente o seu posicionamento vertical de forma a aproximar-se ao máximo da seringa.

- v. Fez-se cair uma gota de água Milli-Q sobre a superfície do mineral e mediu-se com ajuda do *software* do equipamento o ângulo de contato formado pela inclinação do líquido sobre o sólido. O cálculo do ângulo de contato medido é dado pela média aritmética entre os ângulos medidos nas suas duas extremidades (esquerda e direita). Para cada gota, mediu-se o ângulo de contato a cada 0,5 segundos durante um período de 5 minutos ou até a estabilização do ângulo de contato. Os ensaios foram feitos em triplicata.
Nota: Como os minerais de apatita e feldspato são hidrofílicos, os ângulos de contato medidos com a água Milli-Q devem ser próximos a zero. Quando as medidas obtidas de ângulos de contatos da água Milli-Q nos minerais saíam desse padrão, a superfície do mineral era lixada e posteriormente lavada com solução de hidróxido de potássio, água Milli-Q e secagem para novos ensaios.
- vi. Repetiu-se o procedimento do item anterior para a medida de ângulo de contato para os líquidos glicerol e diiodometano. Primeiramente mediu-se o ângulo de contato da superfície mineral com água Milli-Q para certificar que o ângulo de contato era aproximadamente zero e a que superfície estava limpa. Depois disso, trocou-se a seringa de água Milli-Q pelo líquido a ser medido (glicerol ou diiodometano) e fez-se a medida do ângulo de contato.

2.2.3.2 Medidas de ângulo de contato em precipitado

Para as medidas de ângulo de contato precipitado, utilizou-se o seguinte procedimento:

- i. Encheu-se a seringa com o líquido necessário para a medida (água, glicerol ou diiodometano), acoplado ao goniômetro.
- ii. Fez-se cair o líquido sobre a superfície do precipitado e registraram-se as primeiras medidas de ângulo de contato do líquido com a superfície do precipitado.
- iii. Repetiu-se a medida do ângulo de contato por pelo mínimo cinco vezes para obtenção de medida representativa. Em quase todos os casos, foram tiradas fotos das bolhas formadas, as quais foram conferidas as medidas dos ângulos de contato.

2.2.4 Ensaios de potencial zeta

Os ensaios de potencial zeta foram executados para identificar a carga da superfície dos minerais apatita e feldspato em:

- eletrólito indiferente – solução de KCl 10^{-3} mol/L.
- alta força iônica: água salgada a 0,71 mol/L.
- coletor em água salgada: concentração de 107 mg/L.

Executou-se também a medida do potencial zeta para o precipitado formado pela adição do coletor amidoamina em água salgada.

A medida do potencial zeta foi realizada de maneira direta no Laboratório da Coordenação de Processos Minerais do Centro de Tecnologia Mineral (COPM/CETEM) pelo aparelho *Zetasizer Nano ZS* da Empresa Malvern. O cálculo do potencial zeta nesse aparelho é feito por determinação da Mobilidade eletroforética. O equipamento foi configurado para realizar um mínimo de 12 e máximo de 100 medições em cada ponto de pH.

Os ensaios foram realizados da seguinte maneira:

- i. Pesou-se $0,040 \pm 0,001$ g de mineral e inseriu-se em 10 mL de solução (para minerais) ou apenas mediu-se o volume de 10 mL de dispersão de amidoamina em água salgada.
- ii. Calibrou-se o pHmetro do aparelho.
- iii. Inseriu-se a polpa ou a dispersão no aparelho, com a cubeta de medição de potencial zeta. A polpa ou a dispersão recirculava pelo aparelho e cubeta de medição durante todo o teste.
- iv. Variou-se o valor de pH da amostra de 0,7 em 0,7, determinando no final do ensaio o valor do potencial zeta e variando o pH para o ensaio seguinte. Executaram-se para cada tipo de polpa ou suspensão dois testes: um para aumentar o pH até 12 (curva básica) e outro para diminuir o pH até 2 (curva ácida). Utilizaram-se soluções de ácido clorídrico e hidróxido de potássio 0,1 e 0,5 mol/L para ajuste de pH.

Nota: Em alguns ensaios não foi possível variar o pH da faixa de 2 a 12 em função dessa variável não chegar principalmente aos valores extremos dessa faixa, mesmo após adição de uma grande quantidade de soluções de ácido ou base por vários minutos de teste.

2.2.5 Ensaios de determinação de tamanho de precipitados

Determinou-se o diâmetro médio dos precipitados também por medida direta no Laboratório da Coordenação de Processos Minerais do Centro de Tecnologia Mineral (COPM/CETEM) em aparelho *Zetasizer Nano ZS* da Empresa Malvern (mesmo aparelho usado nas medidas do potencial zeta). Esse aparelho realiza medidas de tamanho usando um processo chamado Espalhamento de Luz Dinâmico (*Dynamic Light Scattering* - DLS) também chamado *Photon Correlation Spectroscopy* – PCS. O aparelho mede o movimento browniano das partículas, o que é usado no cálculo da medida do tamanho das partículas. Isso é feito pela iluminação das partículas com um laser e analisando as flutuações de intensidades na luz espalhada. (MALVERN ZETASIZER NANO SERIES, 2013)

O procedimento de medida do diâmetro médio dos precipitados é bastante semelhante ao das medidas de potencial zeta. A preparação da amostra é semelhante e configura-se o aparelho para medir o tamanho das partículas. O número de medições de tamanho das partículas foi ajustado para mínimo de 12 e máximo de 100.

2.2.6 Ensaios de tensão superficial – Concentração micelar crítica

Os ensaios de tensão superficial foram utilizados para determinar a concentração micelar crítica (CMC) das soluções contendo várias concentrações de amidoamina em água destilada e água salgada. Os ensaios foram realizados no Laboratório de Físico-Química das Interfaces (LFQI) da Escola Politécnica de Engenharia de Minas (Poli-Minas) da Universidade de São Paulo (USP) em tensiômetro da marca KRÜSS modelo K12 MK5. O aparelho é composto principalmente com uma cubeta de acrílico de aproximadamente 50 mL e de uma haste metálica de platina com duas

extremidades: uma, que tem um gancho é acoplada ao equipamento para medida da tensão superficial e a outra tem o formato de um pequeno retângulo, o qual fica imerso ao líquido no qual se mede a tensão superficial. O procedimento foi o seguinte:

- i. Preparou-se as soluções de amidoamina em água destilada e água salgada para as medidas de tensão superficial, nas seguintes concentrações em mg/L: 0; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0; 7,5; 10; 20; 30; 40; 50; 75; 100; 200; 250.
- ii. Lavou-se a cubeta que com álcool etílico e água destilada.
- iii. Inseriu-se o líquido na cubeta enchendo-se aproximadamente 80% do seu volume útil.
- iv. Inseriu-se a cubeta com o líquido no tensiômetro.
- v. Flambou-se a haste metálica em gás de cozinha por duas vezes.
- vi. Destravou-se a mola superior do equipamento responsável pela medida do ângulo de contato.
- vii. Inseriu-se a haste metálica na mola do tensiômetro medidor da tensão superficial.
- viii. Elevou-se o nível da cubeta com o líquido a ser medido, de modo que a extremidade da placa de platina que contém o retângulo não encoste na superfície do líquido.
- ix. Procedeu-se a medida da tensão superficial com a imersão parcial do retângulo da haste metálica no líquido.
- x. Executou-se a medida inicial da tensão superficial da água destilada para calibração do equipamento.
- xi. Realizou-se a medida de tensão superficial de cada líquido em triplicata com a tomada da média aritmética como o valor encontrado.
- xii. Plotou-se os valores encontrados num gráfico log concentração x tensão superficial e determinaram-se os valores de concentração micelar crítica para o coletor em água destilada e em água salgada pela intercessão das duas retas finais encontradas a partir dos pontos originados para o gráfico.

2.2.7 Ensaios de limite de solubilidade

Os ensaios de limite de solubilidade com o coletor amidoamina em água Milli-Q e água salgada foram realizados no Laboratório da Empresa Clariant em Belo Horizonte. O método de análise de solubilidade utilizado foi o padrão BRAF1144 da Clariant, que descreve a determinação semiquantitativa da solubilidade aproximada de materiais em solventes de interesse, baseando-se na observação da aparência mediante a adição de quantidades crescentes de solventes. Este método corresponde ao teste preliminar contido no método do frasco do OECD 105 (GUERRA, 2010). Sucintamente, o procedimento usado para determinação do limite de solubilidade foi o seguinte:

- i. Em um recipiente, pesou-se 0,1 g do coletor amidoamina e adicionaram-se volumes crescentes de água (Milli-Q ou salgada), começando-se por 1 mL de água.
- ii. Após cada adição de volume conhecido de água, agitou-se a mistura por aproximadamente 10 minutos e verificou-se visualmente se algum material permanece insolúvel (solução transparente ou turva).
- iii. A determinação do limite de solubilidade (ou de miscibilidade) é dada quando visualmente o líquido está perfeitamente transparente. O limite de solubilidade aproximado é dado pela relação entre a massa de coletor e a massa de água salgada adicionada.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO: PROCESSO PARA CONCENTRAR O FOSFATO DE BAYÓVAR POR FLOTAÇÃO

3.1 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

3.1.1 Análise granulométrica e química

A composição granulométrica do minério oriundo das camadas 6 e 7 de Bayóvar, utilizado nos testes de flotação em bancada, são mostrados na Tabela 3.1 a seguir. A composição química da amostra de minério das camadas 6 e 7 apresenta teores de P_2O_5 e de SiO_2 iguais a 23,6% e 16,0% respectivamente.

Tabela 3.1 - Análise granulométrica do minério de Bayóvar submetido aos testes de flotação, com teores e distribuições de tamanho

(TASSINARI, 2011 – adaptação do autor)

Fração (mm)	% Massa acumulada	Teor (%)		Distribuição (%)	
		P_2O_5	SiO_2	P_2O_5	SiO_2
+0,210	7,70	26,9	11,5	8,80	5,00
-0,210+0,150	19,9	24,1	15,3	12,5	10,6
-0,150+0,105	41,8	27,2	9,64	25,3	12,0
-0,105+0,074	79,1	26,1	12,7	41,1	26,9
-0,074+0,044	94,3	16,1	35,8	10,4	31,2
-0,044	100	7,85	44,3	1,90	14,3
Total	-	23,6	16,0	100	100

3.1.2 Análise mineralógica

A composição mineralógica por fração granulométrica acima da fração 0,044 mm está mostrada na Tabela 3.2 e Figura III.1 a seguir. O minério é composto principalmente de apatita (84% em massa), feldspatos (12%) e quartzo (4%), com traços de mica, anfibólio e carbonatos. O mineral de fosfato é do tipo hidroxiapatita. Com relação aos feldspatos, a maior proporção é constituída pela família do plagioclásio (9% do total da amostra), com presença também de K-feldspato (3%).

Tabela 3.2 - Composição granulométrica da amostra de apatita de Bayóvar por frações granulométricas

Fração (mm)	Mineral (% em massa)		
	Apatita	Quartzo	Feldspatos*
+0,210	88	3	8
-0,210+0,150	87	2	10
-0,150+0,105	91	1	7
-0,105+0,075	88	3	9
-0,075+0,044	57	12	28
Total	84	4	12

* Inclui K-feldspato e Na/Ca-feldspato (plagioclásio)

Figura III.1 - Difratograma da amostra Blending 6/7, fração +0,074 mm. Presença de apatita, quartzo, carbonato (calcita), feldspato (albita) e mica (muscovita).

3.1.3 Características de associação da apatita

Quanto às suas características de associação, a apatita ocorre principalmente na forma de partículas livres, em grãos arredondados ou ovoides, onde se observam diminutas inclusões de constituição diversa. Apresenta-se normalmente porosa, com superfície rugosa. Raramente mostra superfície lisa e homogênea, estando nesse

caso normalmente fraturada; apresenta ainda conteúdos variados de sódio, magnésio, alumínio, silício, enxofre e ferro. Forma também partículas mistas típicas com feldspato e com quartzo, ocorrendo normalmente nas bordas desses minerais. A Figura III.2 e Figura III.3 mostram as feições da apatita observadas no Microscópio Eletrônico de Varredura - MEV.

Figura III.2- Fração -0,210+0,150 mm. Aspecto geral. Apatita (cinza claro) em grãos arredondados ou ovóides, em sua maioria livre ou mista com silicatos (cinza escuro)

Figura III.3 - Apatita de Bayóvar; fração -0,210+0,150 mm. Partícula ovoide de apatita (cinza claro; canto direito) mista com feldspato e com diminutas inclusões (canto esquerdo); ambas apresentam conteúdos variados de sódio, magnésio, alumínio, silício e enxofre.

A discriminação entre as partículas de apatita e silicatos no *Mineral Liberation Analyser* (MLA) está exposta na Figura III.4 a seguir.

Figura III.4 - Mineral de Apatita de Bayóvar, fração +0,210 mm. Partículas classificadas no MLA ilustrando a apatita (verde), quartzo (azul claro), K-feldspato (azul escuro) e Ca/Na-feldspato (roxo).

3.1.4 Grau de liberação da apatita

Para o minério com tamanho máximo das partículas determinado pelo peneiramento em 800 μm , apresentam-se na Tabela 3.3 os valores de liberação considerando como partícula liberada aquelas com no mínimo 85%, 90%, 95% e com 100% de apatita (valores extraídos das curvas de espectro de liberação, em termos de porcentagem em área e perímetro exposto).

Tabela 3.3 - Grau de liberação considerando distintas proporções de apatita

Grau de liberação da apatita (%)	Proporção de apatita - partícula (%)			
	≥ 85	≥ 90	≥ 95	100
Em área	97	96	95	88
Em perímetro exposto	98	98	97	95

A curva de recuperação versus teor de P_2O_5 , considerando unicamente o fósforo presente na forma de apatita (obtida nos estudos de MLA), para o material acima de 0,044 mm é apresentada na Figura III.5. Os estudos indicam que, teoricamente, é possível a obtenção de produto com teor da ordem de 30% de P_2O_5 , recuperando 99% do fósforo contido na forma de apatita. Com os resultados de análise granulométrica e de grau de liberação, justificou-se a separação da apatita dos minerais de ganga por flotação.

Figura III.5 – Curvas de recuperação versus teor de P_2O_5 (MLA)

Quanto ao SiO_2 , este se associa principalmente aos feldspatos (55%), ao quartzo (27%) e à apatita (15%).

3.2 TIPOS DE ÁGUA UTILIZADOS NOS ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Os diversos tipos de água utilizados para os ensaios de flotação em bancada, sendo água do mar (com concentrações, locais e tempos de coleta distintos) e água da torneira de Piúra foram analisados e são mostrados na Tabela 3.4 a seguir.

A composição da água salgada preparada em laboratório com sais PA para os testes fundamentais também é mostrada nesta tabela.

Tabela 3.4 - Composições das amostras de água utilizadas nos testes de flotação

Elemento	Concentração (g/L)						
	Piúra I-A	Piúra I-B	Piúra I-C	Piúra-II	Piúra-III	Torneira	Salgada*
Sódio	10,40	16,52	22,29	9,80	9,80	0,247	10,40
Potássio	0,48	0,77	1,15	0,48	0,51	0,01	0,50
Cálcio	0,45 (pCa=1,9)	0,52 (pCa=1,9)	0,68 (pCa=1,8)	0,43 (pCa=2,0)	0,41 (pCa=2,0)	0,073 (pCa=2,7)	0,45 (pCa=1,9)
Magnésio	1,28 (pMg=1,3)	1,93 (pMg=1,1)	2,79 (pMg=0,9)	1,20 (pMg=1,3)	1,16 (pMg=1,3)	0,018 (pMg=3,1)	1,28 (pMg=1,3)
Manganês	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-
Ferro	<L.D.	0,02	0,01	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-
Alumínio	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-
Cloreto	21,57	28,43	36,80	19,05	17,55	0,386	21,60
Sulfato	1,24	5,48	5,42	2,51	3,44	0,10	1,20
Fosfato	<L.D.	$2,3 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-4}$	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-
Nitrato	8×10^{-5}	4×10^{-5}	6×10^{-5}	$3 \cdot 10^{-5}$	<L.D.	<L.D.	-
Sólidos suspensos	<L.D.	0,73	3,91	<L.D.	<L.D.	<L.D.	-
Sólidos dissolvidos	32,2	65,5	84,2	41,0	36,3	1,30	35,4

<L.D.= Abaixo do limite de detecção do método de análise química

* Salgada: água composta por sais PA simulando a água do mar Piúra-I para realização de testes fundamentais de laboratório. Teores calculados em função da quantidade total de sais adicionada

Um aspecto importante, além dos íons inorgânicos presentes na água do mar em diferentes concentrações, é a presença das substâncias orgânicas oriundas do fitoplâncton (SCHILLING, ZEISSNER, 2011), que podem contribuir para problemas de formação excessiva de espumas na flotação, ainda que as temperaturas da água do mar da região de Piúra sejam menores que 20°C em profundidades próximas à superfície (CARBAJAL, BELTRÁN, QUISPE, MACALUPÚ, 2009). Desta forma, verificou-se que, em ensaios de flotação piloto com amostras de minério de fosfato e água do mar da região de Bayóvar, alguns reagentes (incluindo amostras com

predominância de amidoamina) exibiram espumas muito consistentes, com certa dificuldade de manuseio, transporte e descarte nas bacias de rejeito. Uma caracterização de substâncias orgânicas na água do mar, mesmo que não tenha sido feita, poderá ser realizada no futuro em função de possíveis problemas com manuseio de espumas na flotação industrial com o minério de Bayóvar.

Os valores para força iônica foram calculados para as amostras de água do mar de Piúra-IA e de água salgada utilizando-se a Eq. (18). Os resultados de força iônica obtidos para ambas as amostras foram de 0,71 mol/L, indicando que a composição de sais adotada para a água salgada é muito semelhante à da água do mar de Piúra.

3.3 ESTUDO DAS VARIÁVEIS DE PROCESSO

3.3.1 Influência do tipo de coletor: etermonoamina versus amidoamina

O coletor etermonoamina tem sido usado com sucesso no Brasil para remover quartzo de itabiritos durante os últimos 30 anos (ARAÚJO, VIANA, PERES, 2005). Essa vasta experiência motivou a escolha deste tipo de coletor no início dos testes exploratórios para flotação catiônica reversa de silicatos de Bayóvar. No entanto, este tipo de coletor não foi capaz de produzir concentrados de apatita com teores de P_2O_5 na faixa de 29-31%. Após uma pesquisa extensa com muitos outros reagentes catiônicos, o coletor amidoamina provou ser capaz de produzir um concentrado de flotação que atingiu o teor de P_2O_5 requerido, tal como ilustrado na Tabela 3.5. Este coletor também apresentou baixa recuperação de SiO_2 no concentrado (4,4%), se comparado com etermonoamina (14,8%).

Tabela 3.5 - Influência do tipo de coletor na flotação: etermonoamina versus amidoamina

Coletor	Concentrado - Teor (%)		Concentrado - Recuperação (%)		
	P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
Etermonoamina	24,9	14,8	91,1	94,0	82,8
Amidoamina	29,9	4,4	74,0	89,9	20,5

3.3.2 Influência do pH

Para evidenciar o efeito do pH na flotação reversa de silicatos com amidoamina, variou-se o pH da solução em 8,2 (sem adição de modificadores de pH) e 10,5, conforme mostrado na Tabela 3.6. Os testes comparativos foram realizados em uma única etapa de flotação e mostraram que o concentrado produzido a partir do condicionamento do coletor a pH 8,2 apresentou teores e recuperações de P_2O_5 (25,5 e 97,6% respectivamente) ligeiramente melhores que os concentrados obtidos com o pH 10,5 (24,2% e 96,7%). Adotou-se, portanto, o pH natural da polpa como valor a ser utilizado nos ensaios posteriores de flotação em bancada e piloto (7,4 – 8,2), sem a adição de reagentes modificadores de flotação.

Tabela 3.6 - Influência do pH na flotação reversa de silicatos

pH	Concentrado 1 * - Teor (%)		Concentrado 1 * - Recuperação (%)		
	P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
8,2	25,5	13,9	94,4	97,6	83,2
10,5	24,2	15,7	96,0	96,7	94,1

* Flotação em um único estágio com minério (alimentação à flotação) sem deslamagem em 37 μm

3.3.3 Influência do tempo de condicionamento do coletor

A Tabela 3.7 mostra a influência do tempo de condicionamento do coletor (1, 2 e 4 minutos) na flotação reversa de silicatos em uma única etapa. Os resultados mostraram que não houve diferenças significativas entre os teores (25,5; 25,2 e 25,1%) e recuperações de P_2O_5 (97,6; 98,9 e 98,9%) para os tempos de 1, 2 e 4 minutos respectivamente. Testes posteriores de cinética de flotação (MARTINS, LEAL FILHO, ALBINO, 2011) corroboraram também a adoção de 1 minuto como tempo de residência ótimo para a concentração de apatita em flotação em bancada.

Tabela 3.7 - Influência do tempo de condicionamento do coletor na concentração de apatita por flotação

Tempo condic. Coletor (min)	Concentrado 1 * - Teor (%)		Concentrado 1 - Recuperação (%)		
	P ₂ O ₅	SiO ₂	Massa	P ₂ O ₅	SiO ₂
1	25,5	13,9	94,4	97,6	83,2
2	25,2	14,8	97,5	98,9	93,0
4	25,1	14,5	97,8	98,9	94,2

* Flotação em um único estágio com minério (alimentação à flotação) sem deslamagem em 37 µm

3.3.4 Influência da dosagem do coletor

Variou-se a dosagem do coletor na primeira etapa de flotação reversa de silicatos para a concentração de apatita em 250, 500 e 750 g/t de alimentação da flotação, mantendo-se a dosagem da segunda etapa da flotação em 250 g/t de alimentação. Os resultados apresentados na Tabela 3.8 mostram que o concentrado produzido com a dosagem total de 1.000 g/t de amidoamina apresentou maior teor de P₂O₅ no concentrado (30,1%). Entretanto, adotou-se como dosagem total de amidoamina ótima o valor de 500 g/t (250+250), pois apresentou melhor recuperação de P₂O₅ no concentrado (90,0%), e teor de P₂O₅ bastante semelhante (29,9%) comparado ao produzido com dosagem total de 1.000 g/t (30,1%).

Tabela 3.8 - Influência da dosagem de amidoamina na flotação reversa de silicatos

Dosagem do coletor (g/t aliment.)	Concentrado final - Teor (%)		Concentrado final - Recuper (%)		
	P ₂ O ₅	SiO ₂	Massa	P ₂ O ₅	SiO ₂
250+250	29,9	3,8	78,4	95,9	19,1
500+250	29,9	4,4	74,0	89,9	20,5
750+250	30,1	2,9	72,1	90,0	13,3

3.3.5 Influência da temperatura da água

Espera-se que, ao longo de um dia, ocorram alterações significativas de temperatura na água de processo na região do deserto de Sechura. Por isso, foi necessário investigar a influência da temperatura da água no desempenho da flotação de minério de fosfato Bayóvar. Deste modo, foram realizados ensaios de flotação com

água do mar de Piúra (Amostra Piúra-IA) a 25°C, 30°C e 40°C. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 3.9), independente do valor da temperatura, foi possível produzir concentrados de fosfato exibindo teores de P_2O_5 próximos a 30%, acompanhados por recuperação de apatita da ordem de 87-89%. Ao contrário do desempenho da flotação de silvita com aminas primárias de cadeia longa em salmouras, que é fortemente influenciada pela temperatura da água (FUERSTENAU, MILLER, KUHN, 1985), a flotação de silicatos do minério de Bayóvar utilizando amidoamina na água do mar é mais tolerante a alterações na temperatura da água de processo.

Tabela 3.9 - Influência da temperatura sobre o desempenho de flotação com amidoamina

Temperatura (°C)	Concentrado final - Teor (%)		Concentrado final - Recuperação (%)		
	P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
25	30,4	2,8	71,1	89,1	12,5
30	30,4	3,0	70,3	87,2	13,6
40	30,7	2,9	71,6	89,3	13,4

3.3.6 Influência do envelhecimento da água do mar

Sabe-se a água do mar é uma solução natural de eletrólitos contendo substâncias orgânicas, inorgânicas e vários microorganismos. Por essa razão, a sua composição química pode variar em função do tempo como resultado de alterações no equilíbrio de complexação envolvendo estas espécies (PARKS, 1975). Para investigar a influência do envelhecimento da água sobre a resposta de flotação com amidoamina, amostras de água coletadas no Oceano Pacífico (Piúra-Peru) em datas diferentes foram utilizadas para realizar os testes de flotação. A amostra identificada como Piúra-IA foi coletada em novembro de 2010, enquanto que as amostras de nome Piúra-II e Piúra-III foram coletadas em abril e agosto de 2011, respectivamente. Dado que os testes de flotação foram realizados em outubro de 2011, foi possível estudar a influência do envelhecimento da água após 60, 180 e 325 dias, respectivamente. De acordo com a informação apresentada na Tabela 3.4, a composição química dos três tipos de água do mar é semelhante. Os resultados dos ensaios de flotação são mostrados na Tabela 3.10, onde é possível ver que o desempenho de flotação não foi fortemente influenciado pelo envelhecimento água,

visto que os concentrados da flotação apresentaram teores na faixa de 30,2-30,7% de P_2O_5 , enquanto que as recuperações metalúrgicas indicaram também valores semelhantes (92-94%).

Tabela 3.10 - Influência do envelhecimento da água do mar no desempenho de flotação com amidoamina

Tipo de água do mar	Tempo de envelhecimento (dia)	Concentrado final -Teor (%)		Concentrado final – Recuper. (%)		
		P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
Piúra-IA	325	30,3	3,0	75,4	94,1	14,2
Piúra-II	180	30,2	3,1	75,8	94,0	15,0
Piúra-III	60	30,7	3,1	74,4	92,1	14,9

3.3.7 Influência da composição da água do mar de Piúra

Visto que o deserto de Sechura é um local muito seco, ocorre a evaporação da água do mar armazenada nos respectivos reservatórios para efeito de recirculação da água de processo. Neste caso, espera-se que ocorra uma considerável variação na composição química da água do mar a ser usada na usina de concentração. Na tentativa de simular essa situação, a amostra Piúra-1A (22 g/L de cloreto) foi submetida à evaporação em laboratório, produzindo Piúra-1B (28 g/L de cloreto) e Piúra-1C (37 g/L de cloreto), conforme ilustrado na Tabela 3.4. Ensaios de flotação foram executados com estes três tipos de água do mar e forneceram os resultados apresentados na Tabela 3.11, onde é possível ver que o desempenho de flotação não foi afetado pela mudança de composição química provocada por evaporação.

Tabela 3.11 - Influência da composição da água do mar sobre o desempenho de flotação com amidoamina

Tipo de água do mar	Concentração cloreto (g/L)	Concentrado final -Teor (%)		Concentrado final – Recuper. (%)		
		P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
Piúra-IA	22	30,4	2,8	71,1	89,1	12,5
Piúra-II	28	29,7	5,0	73,6	91,7	21,1
Piúra-III	37	30,7	3,1	73,8	92,0	14,2

3.3.8 Influência da composição da água

Alguns ensaios adicionais de flotação foram realizados com outras fontes de água. Os seguintes tipos de água foram utilizados: água destilada (produzida no laboratório da USP), água doce da torneira, denominada “Caño” (oriunda do rio Illescas, na região do depósito de Bayóvar) e água do mar de Bayóvar (Piúra-III). As composições de cada tipo de amostra estão apresentadas na Tabela 3.4. Os resultados dos ensaios de flotação são mostrados na Tabela 3.12, onde é possível ver que o desempenho de flotação não foi fortemente influenciado pela composição química destas diferentes fontes de água, com teor de 30 – 31% de P_2O_5 e recuperações metalúrgicas entre 87 – 95%.

Tabela 3.12 - Influência da composição da água sobre o desempenho de flotação com amidoamina

Tipo de água	Concentrado final -Teor (%)		Concentrado final – Recuper. (%)		
	P_2O_5	SiO_2	Massa	P_2O_5	SiO_2
Piúra-III (água do mar)	30,7	3,1	74,4	92,1	14,9
Destilada	29,8	3,5	68,9	86,5	14,4
Caño (torneira)	29,7	4,5	77,7	95,8	21,2

3.3.9 Características dos concentrados de flotação em bancada

O concentrado de apatita oriundo do produto da flotação catiônica reversa de silicatos com amidoamina apresentou, conforme exposto na Tabela 3.13 a seguir, teores de 30,0 e 2,74% respectivamente para P_2O_5 e SiO_2 . Os teores destes elementos por fração granulométrica são também apresentados nesta tabela.

Tabela 3.13 - Composições químicas e distribuições de P₂O₅ e SiO₂ no concentrado por fração granulométrica.

Fração (mm)	% Massa acumulada	Teores (%)		Distribuição (%)	
		P ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂
+0,150	19,9	29,8	2,76	19,7	20,0
-0,150+0,105	57,6	30,2	2,40	38,0	33,0
-0,105+0,074	89,6	30,3	2,98	32,3	34,7
-0,074+0,044	98,5	29,5	3,16	8,7	10,2
-0,044	100,0	25,2	3,56	1,3	2,0
Total calculado.	-	30,0	2,74	100	100

A composição mineralógica da apatita e dos outros minerais presentes no concentrado por fração granulométrica é apresentada na Tabela 3.14 a seguir.

Tabela 3.14 - Composições químicas e distribuições de P₂O₅ e SiO₂ no concentrado por fração granulométrica.

Fração (mm)	% Massa acumulada	Teor (%)		Distribuição (%)	
		P ₂ O ₅	SiO ₂	P ₂ O ₅	SiO ₂
+0,150	19,9	29,8	2,76	19,7	20,0
-0,150+0,105	57,6	30,2	2,40	38,0	33,0
-0,105+0,074	89,6	30,3	2,98	32,3	34,7
-0,074+0,044	98,5	29,5	3,16	8,7	10,2
-0,044	100,0	25,2	3,56	1,3	2,0
Total calculado.	-	30,0	2,74	100	100

A composição mineralógica da apatita e dos outros minerais presentes no concentrado por fração granulométrica é apresentada na Tabela 3.15 a seguir.

Tabela 3.15 - Composição mineralógica por fração granulométrica (MLA; +0,044 mm)

Fração (mm)	Mineral (% em massa)		
	Apatita	Quartzo	Feldspatos*
+0,150	98	0,3	0,8
-0,150+0,105	99	0,4	0,8
-0,105+0,075	98	0,4	1,1
-0,075+0,044	98	0,6	1,2
Total	98	0,4	1,0

* Inclui K-feldspato e Na/Ca-feldspato (plagioclásio)

3.3.10 Condições ótimas de processo para concentração do minério de Bayóvar das camadas 6 e 7

Ao final dos testes de flotação em bancada, foi estabelecido o fluxograma de processo (apresentado na Figura III.6) e as condições ótimas de operação para a concentração do fosfato de Bayóvar das camadas 6 e 7, que são descritas na Tabela 3.16.

Figura III.6 – Fluxograma otimizado para a flotação da apatita das camadas 6 e 7 de Bayóvar

Tabela 3.16 – Condições otimizadas para a flotação do mineral de fosfato das camadas 6 e 7 de Bayóvar

Estágio	Variável	Condição ótima
Geral	Tipo de flotação	Catiônica reversa
Preparação de reagentes	Tipo de água	Destilada
	Tipo de coletor	Amidoamina
	% de sólidos em peso	0,1
Condicionamento	Tipo de água utilizada	Do mar de Piúra
	Tempo (min)	1
	% de sólidos em peso na alimentação	50
	pH	Natural (7,4 – 8,2)
Flotação 1º estágio	Tempo de residência aproximado (min)	1
	Tipo de água adicionada	Do mar de Piúra
	Dosagem de coletor (g/t de alimentação)	250
	% de sólidos em peso na alimentação	30
Flotação 2º estágio	Tempo de residência aproximado (min)	1
	Tipo de água adicionada	Do mar de Piúra
	Dosagem de coletor (g/t de alimentação)	250
	% de sólidos em peso na alimentação	25

A partir dos resultados dos ensaios tecnológicos de flotação realizados, encontrou-se uma solução técnica para o problema de produzir um concentrado de rocha fosfática sedimentar que atendeu à qualidade requerida pelo mercado (teor de P_2O_5 mínimo de 29,5% e recuperação de P_2O_5 média acima de 90%) com a utilização do coletor amidoamina. Além disso, o circuito de flotação para as camadas 6 e 7 de Bayóvar atendeu também aos requisitos econômicos de custos operacionais e investimento. Outro fato positivo obtido dos resultados dos testes tecnológicos foi que o processo de flotação validado solucionou outros problemas inerentes ao local, como a variação na concentração de sais na água do mar, a mudança da temperatura, o envelhecimento da água do mar e variação de pH do meio.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO: ESTUDOS FUNDAMENTAIS

Após o desenvolvimento do processo para concentrar o fosfato de Bayóvar com água do mar, fez-se necessário estudar os mecanismos geradores de seletividade entre o coletor catiônico e as partículas de feldspato. Isto ocorre quando a flotação é conduzida em meio aquoso de alta força iônica, onde se espera que a magnitude do potencial zeta seja muito reduzida. Daí a necessidade de se conhecer quais as outras energias além da atração eletrostática poderão contribuir para tornar os silicatos hidrofóbicos e flotáveis.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS MINERAIS UTILIZADOS

4.1.1 Apatita para ensaios de ângulo de contato

A amostra de minério de apatita utilizada para ensaios de ângulo de contato é constituída principalmente de hidroxiapatita (98%) e quartzo (1,6%), conforme identificado no difratograma da Figura IV.1 a seguir. A análise química apresenta teores de P_2O_5 e SiO_2 iguais a 40,6 e 1,6% respectivamente.

Conforme já comentado anteriormente, as amostras de apatita foram obtidas de um depósito da Bahia, de origem ígnea, enquanto que a apatita de Bayóvar é sedimentar. A utilização deste tipo de amostra é justificada a seguir:

- Não é possível obter amostras sólidas oriundas das apatitas de Bayóvar com as dimensões necessárias para gerar seções polidas e realizar a medição do ângulo de contato pelo método da gota séssil, que é a metodologia indicada para determinação do ângulo de contato.
- O ângulo de contato pode variar de acordo com o plano do mineral em que se está fazendo a medida. Desta forma, foram preparadas no mínimo três amostras de apatita, selecionando-se planos diferentes para as medidas de ângulo de contato.
- O objetivo principal do trabalho foi utilizar as abordagens das teorias de DLVO/X-DLVO para explicar a separação entre as partículas de apatita e de feldspato por flotação, de caráter inédito, que só seria possível com a seleção destas amostras de apatita.

Figura IV.1 - Difratoograma da amostra de apatita utilizada nos ensaios de ângulo de contato. Presença de hidroxiapatita, quartzo, carbonatos de cálcio/magnésio

4.1.2 Apatita para ensaios de microflotação e potencial zeta

A amostra de apatita utilizada para ensaios de microflotação e potencial zeta é constituída principalmente de hidroxiapatita (98%), quartzo (0,8%) e feldspatos (0,9%), conforme identificado no difratograma da Figura IV.2. A análise química apresenta principalmente teores de P_2O_5 e SiO_2 respectivamente iguais a 30,1 e 4,33%.

Figura IV.2 - Difratoograma da amostra de apatita utilizada nos ensaios de microflotação e potencial zeta. Presença predominantemente de hidroxiapatita e quartzo.

4.1.3 Feldspato para ensaios de ângulo de contato

A amostra de minério de feldspato usada para os ensaios de ângulo de contato é constituída de aproximadamente 92% de feldspato (labradorita), 4% de flogopita, 4% de esmectita (nontronita) e 0,1% de anfibólio, conforme mostrado no difratograma da Figura IV.3. Os resultados de análise química indica teor de SiO_2 igual a 53,8%, enquanto que o teor de P_2O_5 na amostra é inferior a 0,1%.

Além dos fatores já comentados anteriormente para a seleção das amostras de apatita, que também são válidos para o feldspato, a seleção das amostras de feldspato foi realizada de acordo com a similaridade em relação ao plagioclásio de Bayóvar (mineral de ganga mais abundante na separação por flotação) e na sua disponibilidade no mercado para testes:

- O mineral selecionado foi a labradorita, de fórmula $\text{Ca}_{0,64}\text{Na}_{0,35}\text{Si}_{2,37}\text{Al}_{1,63}\text{O}_8$ (KAHN, TASSINARI, ANTONIASSI, 2015), que é um feldspato da família dos plagioclásios, a mesma do mineral de ganga presente no minério de apatita de Bayóvar (fórmula $\text{Ca}_{0,78}\text{Na}_{0,73}\text{Si}_{3,38}\text{Al}_{1,57}\text{O}_8$) (YPAGUIRRE, 2012).
- A pureza das amostras de feldspato selecionada foi da ordem de 92%. Ainda que a amostra não seja totalmente pura, não foi possível conseguir minerais puros de feldspato por motivos de liberação. Por outro lado, não se espera que haja variações significativas de medidas de ângulo de contato e

consequentemente nas energias oriundas destes cálculos em minérios com pureza de 92%.

- A origem da amostra (depósito da Rússia) foi escolhida em função da sua disponibilidade em quantidades suficientes para os testes propostos nesta tese. Os outros minerais da família do plagioclásio (albita, andesina, oligoclásio, bytownita e anortita) não foram encontrados para os testes.

Figura IV.3 - Difratoograma da amostra de feldspato utilizada nos ensaios de ângulo de contato. Presença predominantemente de feldspato (labradorita), flogopita, nontronita e anfibólio.

4.1.4 Feldspato para ensaios de microflotação e potencial zeta

A amostra de feldspato para os ensaios de microflotação e potencial zeta é constituída do mineral labradorita (~100%), conforme mostrado no difratograma da Figura IV.4. A análise química indica 54,7% de SiO_2 e P_2O_5 inferior a 0,1%.

Figura IV.4 - Difratograma da amostra de feldspato utilizada nos ensaios de microflotação. Presença de feldspato (labradorita).

4.2 RESULTADOS DOS ENSAIOS FUNDAMENTAIS

4.2.1 Potencial zeta

A Figura IV.5 mostra a variação do potencial zeta das dos minerais apatita e feldspato em função do pH em solução de KCl 10^{-3} mol/L (eletrólito indiferente) .

Figura IV.5 - Influência do pH no potencial zeta da apatita e feldspato em solução de KCl 10^{-3} mol/L para determinação do ponto isoelétrico destes minerais

Conforme pode ser observado, na solução de eletrólito indiferente KCl a 10^{-3} mol/L, a curva de potencial zeta para a apatita passa pelo Ponto Isoelétrico (PIE) em pH 3,4. O resultado se assemelha aos testes realizados por Somasundaran (1962), que encontrou o PIE de 4,0 para a apatita. Oliveira e Peres (2010) encontraram Ponto Isoelétrico em valores de pH 3,5 e 4,5 para dois tipos distintos de apatita.

Com relação ao feldspato, a curva de potencial zeta em solução de KCl 10^{-3} mol/L por extrapolação da curva traçada pelos pontos experimentais, passa pelo PIE em torno de pH 0,4. O valor encontrado é semelhante ao encontrado nos ensaios executados por Fuerstenau e Raghavan (1978) apud Miller, Fa e Wang (2007), em

que o ponto de carga zero de feldspatos tais como ortoclásio, albita e anortita são reportados como sendo 1,4; 1,9 e 2,0 respectivamente. Esta curva de potencial zeta levantada para o feldspato também é semelhante à curva de potencial zeta dos resultados experimentais de Karagüzel, Can, Sönmez e Çelik (2005), no qual os valores de Ponto Isoelétrico para a albita e o ortoclásio por extrapolação das curvas se davam em valores de pH menores que 1. Assim como no caso da apatita, observa-se que os íons H^+ e OH^- são íons determinadores de potencial do feldspato, em virtude do aumento do módulo dos valores negativos de potencial zeta para valores de pH superiores ao PIE.

Comparando-se as curvas de potencial zeta da apatita e do feldspato em solução de $KCl\ 10^{-3}\ mol/L$, verifica-se que para valores de pH menores que 3,4 os valores de potencial zeta para o mineral apatita são positivos (próximos a zero) e que o feldspato apresenta valores de potencial zeta negativos em valores de pH entre 0,4 e 3,4. Para medidas de pH acima a 3,4 ambos minerais apresentam valores de potencial zeta negativos, com o feldspato apresentando maior magnitude de potencial zeta se comparado à apatita.

As curvas de potencial zeta em função do pH para a apatita e o feldspato em solução de água salgada com força iônica de $0,71\ mol/L$ são mostradas na Figura IV.6, juntamente com a curva de potencial zeta da suspensão de amidoamina em água salgada com força iônica de $0,71\ mol/L$.

Figura IV.6 - Influência do pH no potencial zeta da apatita e do feldspato em solução de água salgada com força iônica de 0,71 mol/L e na dispersão do reagente amidoamina (concentração de 107 mg/L) em água salgada de força iônica de 0,71 mol/L

Com relação ao potencial zeta em função do pH para a dispersão da apatita em água salgada a 0,71 mol/L de força iônica, verifica-se que o seu Ponto Isoelétrico em $\text{pH}=4,3$ é semelhante ao da apatita em solução de 10^{-3} mol/L de KCl ($\text{pH}=3,4$). Entretanto, verifica-se que a curva traçada de potencial zeta pela variação do pH para a solução de água salgada possui duas diferenças importantes. A primeira diferença se dá pela maior aproximação da curva ao eixo de pH, em função do aumento da força iônica da solução e consequentemente diminuição da espessura da dupla camada elétrica. Esse fenômeno corrobora os estudos de Paulson e Pugh (1996), para os quais as medidas de potencial zeta indicaram que soluções salinas têm uma grande influência na redução do potencial zeta devido à compressão da dupla camada elétrica. A segunda diferença nas duas curvas citadas é o fato da mudança do sinal das cargas elétricas da apatita antes e depois do Ponto Isoelétrico (PIE). Em solução de água salgada de força iônica 0,71 mol/L, os potenciais zeta em valores de pH inferiores ao PIE são negativos e para valores de pH acima do PIE são positivos. Essa mudança de carga pode estar associada à formação de precipitados dos íons cálcio e magnésio na solução salina e concentração na superfície das partículas de apatita. Paiva (2011) observou a formação de

precipitados de Ca^{2+} e Mg^{2+} em testes de microscopia de força atômica com o mineral apatita, muito provavelmente na forma de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ou CaCO_3 . Paiva, Monte, Simão e Gaspar (2011) verificaram que a precipitação do íon Ca^{2+} tem uma função determinante na natureza da interação entre coletores e a região de interface das partículas, interferindo na seletividade e na eficiência da flotação. Os testes realizados por Ananthapadmanabhan e Somasundaran (1984) concluíram que o íon Ca^{2+} pode precipitar na superfície da apatita com formação de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e CaCO_3 ao se adicionar uma solução 10^{-4} mol/L de nitrato de cálcio em valor de pH igual a 8.

Para os valores de pH estudados, o valor do potencial zeta para a apatita em água salgada de força iônica 0,71 mol/L varia entre 0 a +5 mV. Comparando-se com os valores de potenciais zeta apresentados pela dispersão de amidoamina (concentração 107 mg/L) em água salgada com força iônica 0,71 mol/L, verifica-se que são todos positivos (entre +29 e +5 mV para os valores de pH no intervalo de 2,3 a 10,1, com valor aproximado de +22 mV em pH 8) e superiores aos encontrados para o sistema apatita em água salgada em força iônica 0,71 mol/L. Dessa forma, não se espera que haja adsorção física de natureza eletrostática do reagente na superfície da apatita.

Assim como para a apatita, verifica-se que a curva de potencial zeta para o feldspato em água salgada apresenta Ponto Isoelétrico deslocado para valor de maior pH (2,2) se comparado com o valor de PIE em solução de KCl 10^{-3} mol/L. Dessa forma, a presença de cátions bivalentes Ca^{2+} e Mg^{2+} na solução de água salgada confere também a propriedade de íons determinadores de potencial. Somasundaran (1968) concluiu que os íons fosfato, cálcio e flúor provocam mudanças no potencial zeta na flotação de apatita, sendo que os íons Ca^{2+} aumentam a carga positiva em valores de pH acima do PIE desse mineral. A curva do potencial zeta com água salgada para a apatita apresenta-se mais próxima ao eixo de pH se comparadas com os valores obtidos com a solução de 10^{-3} mol/L de KCl, principalmente para os valores de pH acima dos seus respectivos PIEs, provavelmente pela compressão da dupla camada elétrica provocada pelo aumento da força iônica da solução de água salgada.

Diferentemente ao comportamento do mineral apatita em água salgada com força iônica de 0,71 mol/L, o feldspato apresentou curva com carga de superfície negativa na faixa de pH da flotação. Entretanto, a apatita, em solução de água salgada, apresentou reversão de carga de superfície se comparado com o a curva de potencial zeta do mineral em solução de KCl 10^{-3} mol/L. Além dos fatores já discutidos, Martins, Leal Filho e Albino (2011) salientaram que a presença de íons metálicos Ca^{2+} e Mg^{2+} oriundos da água salgada é deletéria ao processo de flotação, com formação dos seguintes hidroxicomplexos: $\text{Ca}(\text{OH})^+$ em valores de pH superiores a 10 e $\text{Mg}(\text{OH})^+$ em intervalos de valores de pH entre 8,5 e 12,5 (ver Figura IV.7 a seguir). Leal Filho, Assis, Barros e Peres (2002) verificaram a queda de seletividade na separação apatita/quartzo ao efetuar a flotação com oleato de sódio em valores de pH variando entre 9 e 11, com concentrações propiciando $\text{pCa}=3$ e $\text{pMg}=1,3$. Essas concentrações são menores que as apresentadas nas soluções de água salgada deste estudo.

Figura IV.7 - Especiação dos íons cálcio (a) e magnésio (b) em solução em função do pH da solução. (MARTINS, LEAL FILHO, ALBINO, 2011)

Comparando-se as curvas de potencial zeta em função do pH para o feldspato em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) e suspensão de amidoamina em água salgada de mesma concentração, verifica-se que a partir de pH 2,2 ocorre uma

tendência de adsorção física (atração eletrostática) do coletor carregado positivamente à superfície do mineral carregada negativamente. Entretanto, pela baixa magnitude dos valores de potencial zeta apresentados pelo feldspato em água salgada (variação de 0 a -5 mV para valores de pH acima de 2,2), a adsorção física por si só parece não explicar o fato do coletor ter uma maior preferência pelo feldspato.

4.2.2 Microflotação

Os testes de microflotação realizados com os minerais de apatita e feldspato estão expostos na Figura IV.8 a seguir, cujo gráfico mostra a variação da flotabilidade do feldspato e da apatita em função do pH. Para o feldspato, a flotabilidade mínima ocorreu em pH 3 (próximo a 80%), alcançando valores acima de 97% para valores de pH entre 4 e 10. Com relação à apatita, as flotabilidades são baixas, alcançando valores máximos de 6% em pH 10. Esses valores de flotabilidade alcançados pelo feldspato e pela apatita poderiam ser explicados pela adsorção física (atração eletrostática) do coletor de carga positiva preferencialmente pela superfície negativa do feldspato. Entretanto, pela magnitude dos valores de variação do potencial zeta do feldspato (de 0 a -5 mV) e da apatita (de 0 a +5 mV) em água salgada de força iônica 0,71 mol/L serem muito baixos, a adsorção física por si só não explicaria a seletividade na flotação catiônica reversa de silicatos para concentrar a apatita de Bayóvar.

Figura IV.8 - Influência do pH na flotabilidade de feldspato e apatita em célula de microflotação do LFQI, com reagente amidoamina em água salgada (107 mg/L) com força iônica 0,71 mol/L

4.2.3 Tamanho dos precipitados formados

No meio aquoso onde ocorre a flotação estão contidos o coletor amidoamina (107 mg/L de água salgada) e os ânions principais cloreto e sulfato oriundos da água salgada (concentrações de 21,6 e 1,2 g/L respectivamente, ver Tabela 3.4). Sendo assim, infere-se que estejam sendo formados precipitados oriundos do cátion do coletor e dos ânions presentes na água do mar, os quais são responsáveis pela flotação catiônica reversa de silicatos. Os tamanhos dos precipitados formados pela interação da amidoamina com os ânions da solução de água salgada em função do pH são mostrados na Figura IV.9 a seguir.

Figura IV.9 - Influência do pH no tamanho dos precipitados formados da interação entre o coletor amidoamina (107 mg/L) e a solução de água salgada (força iônica 0,71 mol/L)

Observa-se que os diâmetros médios dos precipitados ficam em torno de 200 – 500 nm entre os valores de pH de 2 a 10. O diâmetro médio encontrado para os precipitados no valor de pH da flotação (pH=8) foi de 236 ± 20 nm. De acordo com os resultados da microflotação, a variação dos diâmetros médios dos precipitados parece não interferir na flotabilidade da apatita e do feldspato, dado que as flotabilidades destes minerais (apresentadas no subitem anterior) não sofrem variações significativas com a variação do valor de pH.

4.2.4 Limite de solubilidade e concentração micelar crítica (CMC)

O valor do limite de solubilidade encontrado para o coletor amidoamina em água Milli-Q e em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) foram de 2.000 mg/L e 1.000 mg/L respectivamente, conforme resultados apresentados na Tabela 4.1 a seguir. Os resultados estão de acordo com os encontrados por Seidel, Roman e Fuerstenau (1968) apud Ozdemir e colaboradores (2011), onde a solubilidade dos coletores de flotação é limitada pela alta concentração de eletrólitos na água.

Tabela 4.1 – Resultados da análise qualitativa para determinação do limite de solubilidade do coletor amidoamina em água Milli-Q e em água salgada em pH 8 a 22°C, com adições crescentes de água em 0,1 g do coletor.

Tipo de água de processo	Quantidade de água adicionada (mL) / Aspecto visual				
	1,0	5,0	10	50	100
Água Milli-Q:	Turvo	Turvo	Turvo	Transparente	-
Água salgada:	Turvo	Turvo	Turvo	Turvo	Transparente

Desta forma, em pH natural, a turbidez da solução de amidoamina em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) só fica evidente a partir de uma concentração de 1.000 mg/L, mais alta que a concentração de amidoamina (107 mg/L) usada nos testes de flotação. Desta forma, a turbidez não é problema para a flotação de silicatos em água do mar (força iônica de 0,71 mol/L) com amidoamina na concentração utilizada na flotação (107 mg/L).

Os resultados de concentração micelar crítica (CMC) em água destilada e água salgada para o coletor amidoamina são apresentados na Figura IV.10 abaixo. Verifica-se que, a partir do cálculo das inclinações dos gráficos de tensão superficial por concentração de amidoamina, a concentração micelar crítica para o sistema amidoamina – água destilada apresenta maior CMC (87 miligramas de amidoamina por litro de água). Com relação ao sistema amidoamina – água salgada, a concentração micelar crítica apresentou valor de 22 mg/L.

Figura IV.10 - Concentração micelar para o coletor amidoamina em água destilada e água salgada em pH 8 a 22°C.

Considerando-se que a concentração de amidoamina utilizada na flotação é de 107 mg/L e comparando-se com os valores de CMC encontrados acima, infere-se que tenha ocorrido a formação de micelas do coletor no sistema de flotação .

4.2.5 Propriedades de superfície dos minerais e do precipitado oriundo do coletor

4.2.5.1 Ângulos de contato

A Tabela 4.2 abaixo mostra os ângulos de contato encontrados para os minerais de feldspato e apatita, bem como para o precipitado formado a partir da interação do coletor amidoamina com a água salgada, em temperatura constante de 22°C.

Tabela 4.2 - Ângulos de contato medidos para o feldspato, a apatita e o precipitado a 22°C

Superfície	Ângulo de contato (grau)		
	Água	Glicerol	Diiodometano
Feldspato	7,28 ± 0,90	20,95 ± 1,83	38,87 ± 1,49
Apatita	13,40 ± 1,28	28,35 ± 0,73	51,92 ± 1,88
Precipitado	63,12 ± 5,68	93,62 ± 4,68	27,63 ± 4,87

O feldspato apresentou ângulo de contato médio de 7,28°. Com relação à apatita, o valor médio de 13,4° foi encontrado. Ambos os valores aproximam-se dos ângulos de contato encontrados para minerais hidrofílicos com água Milli-Q, os quais são próximos a zero. Martins (2009) encontrou valor 0° para o ângulo de contato para a apatita pelo método da gota séssil.

O feldspato apresentou maior grau de hidrofiliicidade se comparado com a apatita, pelo fato da medida de menores ângulos de contato com a água e o glicerol (7,28° e 20,95° respectivamente), contra 13,40° e 28,35° para o ângulo destes líquidos na superfície da apatita. Entretanto, o precipitado apresentou maior grau de hidrofobicidade se comparado aos minerais, pela medida de ângulos de contato mais altos para a água e glicerol (63,12° e 93,62° respectivamente).

4.2.5.2 Energia de superfície

As energias de superfície γ_s^{TOTAL} (total), γ_s^{LW} (Lifshitz-van der Waals) e γ_s^{AB} (ácido-base), foram calculadas em função das componentes de recebimento e de doação de elétrons γ_s^+ e γ_s^- e dos ângulos de contato medidos para o feldspato, apatita e precipitado – ver Equações (5), (6), (7) e (8) – e são mostradas na Tabela 4.3 a seguir.

Tabela 4.3 - Energias de superfície de doação e recebimento de elétrons, de Lifshitz- van der Waals, ácido – base e total calculados para o feldspato, a apatita e o precipitado a 22°C

Superfície	Energia de superfície (mJ.m ⁻²)				
	γ_s^+	γ_s^-	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^{TOTAL}
Feldspato	2,10	49,71	40,17	20,41	60,59
Apatita	2,56	53,18	33,19	23,35	56,54
Precipitado	0,02	16,70	45,17	1,21	46,38

Karagüzel e colaboradores (2005) encontraram valores de energia livre de superfície de 56,66 mJ.m⁻² para a albita (mineral de plagioclásio semelhante ao feldspato testado neste trabalho). Os estudos realizados por Christoffersen e Christoffersen (1980) apud Busscher (1987), bem como os trabalhos executados por De Jong e

Arends (1987) relataram resultados de energia de superfície para a hidroxiapatita de 47 mJ.m^{-2} .

Baseado nos resultados encontrados na Tabela 4.3, verifica-se que o mineral feldspato é levemente mais energético que a apatita ($60,59$ contra $56,54 \text{ mJ.m}^{-2}$ respectivamente). Entretanto, se comparados com o precipitado ($46,38 \text{ mJ.m}^{-2}$), os dois minerais são mais energéticos. De acordo com Kawatra e Carlson (2013), uma maior a energia de superfície de um sólido resulta em um maior espalhamento e molhabilidade da água sobre a sua superfície. Esse comportamento é ilustrado na Figura IV.11 a seguir.

Figura IV.11 - Relação entre ângulo de contato da superfície do mineral ou precipitado em água e sua respectiva energia de superfície a 22°C .

Neste ponto, surge uma pergunta pertinente: por que o precipitado preferiu aderir às partículas de feldspato ao invés às partículas de apatita? Para tentar responder a esta questão, as seguintes considerações são feitas:

- i. Com relação à componente de doação de elétrons γ_s^- , verifica-se que o feldspato ($49,71 \text{ mJ.m}^{-2}$) e a apatita ($53,18 \text{ mJ.m}^{-2}$) possuem superfícies polares (valores maiores que $28,3 \text{ mJ.m}^{-2}$), ao contrário da superfície do precipitado ($16,70 \text{ mJ.m}^{-2}$), que possui superfície apolar (PEÇANHA, 2014). Este parâmetro por si só não explica a preferência do precipitado pelo feldspato.

- ii. Outro fato que confere a maior hidrofobicidade ao precipitado com relação aos minerais testados é o valor da sua energia de recebimento de elétrons γ_s^+ mais baixo ($0,02 \text{ mJ.m}^{-2}$) em relação ao feldspato e à apatita ($2,10$ e $2,56 \text{ mJ.m}^{-2}$ respectivamente). Este parâmetro indica maior semelhança entre precipitado/feldspato do que apatita/precipitado.
- iii. Os componentes de recebimento e doação de elétrons (γ_s^+ e γ_s^- respectivamente) são utilizados para calcular o componente apolar γ_s^{LW} . Dessa forma, esse coeficiente de energia de Lifshitz-van der Waals γ_s^{LW} do precipitado ($45,17 \text{ mJ.m}^{-2}$) apresenta magnitude mais próxima à exibida pelo feldspato ($40,17 \text{ mJ.m}^{-2}$) do que pela apatita ($33,19 \text{ mJ.m}^{-2}$). Este parâmetro é um sinal que o feldspato apresenta um caráter mais apolar que a apatita e talvez essa característica possa explicar a preferência do precipitado de aderir às partículas de feldspato.
- iv. O componente de energia de superfície polar ácido-base γ_s^{AB} exibido pelo precipitado ($1,21 \text{ mJ.m}^{-2}$) é mais próximo ao valor apresentado pelo feldspato ($20,41 \text{ mJ.m}^{-2}$) do que pela apatita ($23,35 \text{ mJ.m}^{-2}$). Talvez esse fato possa também explicar a preferência do precipitado pelo feldspato.
- v. O componente de energia de superfície total γ_s^{TOTAL} , por ser o somatório de duas contribuições antagônicas (γ_s^{LW} hidrofóbica x γ_s^{AB} hidrofílica), pode estar mascarado, pois apresentou valor para o precipitado ($46,38 \text{ mJ. m}^{-2}$) mais próximo da apatita ($56,54 \text{ mJ. m}^{-2}$) do que o do precipitado ($60,59 \text{ mJ. m}^{-2}$).
- vi. Rudolph e Hartmann (2017) estudaram a distribuição de energia livre interfacial em função da flotabilidade para alguns minerais na presença de reagentes e levantaram a hipótese que apenas uma pequena fração da superfície do mineral (menos de 1%) precisa ser modificada pela ação do coletor para torná-lo hidrofóbico. Partindo dessa hipótese e sabendo-se que a área superficial das apatitas sedimentares é relativamente grande (BARROS, 1997), esse pode ser outro fator que favorece a flotação preferencial do

mineral feldspato, por possuir menor área de superfície. Isto poderia justificar também a flotação do mineral apatita juntamente com o feldspato em altas dosagens de amidoamina, evidenciado em alguns testes de bancada.

4.2.5.3 Constante de Hamaker

O resultado dos cálculos para as constantes de Hamaker individuais para os minerais e para o precipitado, bem como as constantes efetivas para as interações entre precipitado e os minerais, obtidos pela Eq. (3), são mostrados na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4 - Valores da constante de Hamaker individual (feldspato, apatita e precipitado) e efetiva das interações entre minerais e precipitado a 22°C

Constante de Hamaker ($\times 10^{-20} \text{J}$)				
Feldspato	Apatita	Precipitado	Feldspato- precipitado	Apatita - Precipitado
8,25	6,81	9,27	1,06	0,77

Os valores de constante de Hamaker encontrados para o feldspato e para a apatita são $8,25 \times 10^{-20} \text{ J}$ e $6,81 \times 10^{-20} \text{ J}$ respectivamente. Lins (1995) calculou a constante de Hamaker para alguns minerais conjugando duas abordagens da Teoria de Lifshitz e encontrou valores de $11 \times 10^{-20} \text{ J}$ para a apatita. Não se encontrou nenhum valor de constante de Hamaker para os feldspatos na literatura.

Quanto à constante de Hamaker individual do precipitado, o valor encontrado foi de $9,27 \times 10^{-20} \text{ J}$, superior aos valores encontrados para o feldspato e apatita, valor que corresponde a um material de maior hidrofobicidade se comparado aos dois minerais em estudo. Por ser um parâmetro indicador de hidrofobicidade e também pelo fato do valor da constante de Hamaker do precipitado estar mais próximo do feldspato do que da apatita, pode ser também um indício de preferência do precipitado se aderir ao feldspato.

Os valores de constante de Hamaker efetivas encontrados para a interação feldspato-precipitado e apatita-feldspato em meio aquoso foram positivos

($1,06 \times 10^{-20}$ J e $0,77 \times 10^{-20}$ J respectivamente). Esse é um indício que as partículas de minerais e de precipitado se atraem por forças de Lifshitz-van der Waals (INSRAELACHVILI, 2011). Todavia, a interação feldspato/precipitado é energeticamente mais favorável, por apresentar um valor de constante de Hamaker maior comparado ao valor apresentado pela interação apatita/precipitado.

4.2.5.4 Energia livre de adesão

A Tabela 4.5 apresenta os resultados dos cálculos para as energias de adesão ΔG_{132}^{TOTAL} entre os minerais e o precipitado, conforme respectivas contribuições das energias de adesão de Lifshitz–van der Waals e ácido base – ver Equações (9), (10) e (11). Nota-se que a energia de adesão total para os dois sistemas apresentou valores negativos indicando uma tendência de adesão espontânea entre o precipitado e os minerais de feldspato e apatita. A tendência de adesão do precipitado tende a ocorrer preferencialmente para o feldspato, por este apresentar maior módulo da energia total de adesão ($-38,55 \text{ mJ.m}^{-2}$) que a interação do precipitado com a apatita ($-32,39 \text{ mJ.m}^{-2}$).

Tabela 4.5 - Resultados para a energia livre de adesão para a interação entre o precipitado e os minerais, como soma da contribuição apolar (Lifshitz – van der Waals) e polar (ácido-base)

Sistema	Energia livre de adesão (mJ.m^{-2})		
	Lifshitz-van der Waals	Ácido-base	Total
	ΔG_{132}^{LW}	ΔG_{132}^{AB}	ΔG_{132}^{TOTAL}
Feldspato e precipitado	-6,85	-31,70	-38,55
Apatita e precipitado	-4,48	-27,91	-32,39

Pelos resultados, as energias de Lifshitz-van der Waals e ácido base para as interações feldspato-precipitado e apatita-precipitado apresentaram valores negativos, significando que ocorrem forças de atração tanto de origem polar quanto apolar para os dois sistemas. Entretanto, a energia de interação total entre o feldspato/precipitado apresentou valores negativos de maior magnitude, indicando maior energia de adesão e muito provavelmente uma maior tendência do precipitado aderir-se preferencialmente ao feldspato. Entretanto, observou-se também em testes de flotação em bancada que em dosagens de coletores mais altas (acima de 107

mg/L), a apatita também é flotada, muito provavelmente pelo fato de que a energia livre de adesão da apatita também apresentar valor negativo (atrativa).

Os resultados de energia de adesão podem não ser precisos e dependem da metodologia de cálculo utilizada. Sharma e Hanumantha Rao (2002) realizaram estudos de energia de adesão na interação de bactérias em partículas sólidas pela equação de estado, abordagem de Lifshitz-van der Waals e abordagem da média geométrica (método de cálculo utilizado nesta tese) e encontraram valores diferentes entre si.

Para haver uma comparação entre os valores de energia livre de adesão, a Tabela 4.6 a seguir mostra alguns dados obtidos a partir de estudos de flotação de minerais utilizando bactérias como coletores. De acordo com os resultados, observa-se que a energia de adesão dos sistemas feldspato-precipitado e apatita-precipitado são maiores que todos os sistemas de bioflotação mineral-bactéria mencionados. Desta forma, pode-se inferir que o parâmetro energia livre de adesão explica a seletividade entre as partículas do precipitado e do feldspato.

Tabela 4.6 - Energias livres de adesão para sistemas mineral-bactéria

Superfície	Energia livre de adesão G (mJ.m ⁻²)			Ocorre flotação?	Referência
	LW	AB	Total		
Quartzo – <i>B. subtilis</i> GLI	-2,07	-6,89	-8,89	Sim	PEÇANHA (2014)
Pirita – <i>P. polymyxa</i> adapt.	-1,78	8,51	6,72	Não	SHARMA (2001)
Calcopirita – <i>A. ferroxidans</i>	-2,95	-7,06	-9,61	Sim	VILINSKA (2007)

4.2.5.5 Energia de interação do precipitado aos minerais em função da distância

Uma vez que a energia livre de adesão não leva em consideração a distância entre as partículas de precipitado e mineral, fez-se necessário calcular a energia potencial da interação precipitado/mineral em função da distância entre eles. A estimativa de energia de interação entre as partículas de precipitado e dos minerais é representada na Figura IV.12 e na Figura IV.13 a seguir.

Figura IV.12 - Curvas de energia para o sistema feldspato – precipitado em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) em função da distância entre as partículas

Figura IV.13 - Curvas de energia para o sistema apatita – precipitado em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) em função da distância entre as partículas

Pode-se verificar que a contribuição da energia eletrostática é praticamente nula se comparada com outras energias envolvidas. Isso se deve principalmente ao fato da redução da espessura da dupla camada elétrica devido à alta força iônica do meio. Outro fato que contribui para que a energia de interação eletrostática seja praticamente nula é o valor de potencial zeta dos minerais e do precipitado, que apresenta valores próximos a zero. Os resultados corroboram as conclusões dos estudos de Seidel, Roman e Fuerstenau (1968) apud Ozdemir e colaboradores (2011), em que as interações eletrostáticas são minimizadas porque o potencial zeta

é quase nulo. Dessa forma, a energia de interação do DLVO será atrativa e será praticamente igual à energia de Lifshitz – van der Waals, que apresentou valores negativos para essas distâncias, fato que pode ser explicado pelo valor positivo de constante de Hamaker efetiva para os dois sistemas.

A energia de interação ácido-base é relevante para o sistema feldspato – precipitado e apatita – precipitado em distâncias até 2 nm ($-5,36 \times 10^{-19}$ J), ainda que apresentasse valor 30 vezes menor à energia de interação de Lifshitz – van der Waals. Nesse intervalo, o módulo da energia de interação ácido-base foi negativo, indicando que a contribuição dessa energia é de atração entre as partículas de precipitado e mineral. Segundo Liang, Hilal, Langston e Starov (2007), o fato da principal energia de interação entre minerais e precipitados em meio aquoso de alta força iônica ser as forças de atração de Lifshitz-van der Waals pode ser explicado pela tendência a formar agregados persistentes oriundos das colisões formadas pelo movimento browniano entre as partículas.

Ainda que os resultados dos cálculos de energia de interação de DLVO / X-DLVO indiquem que a contribuição de Lifshitz-van der Waals seja a principal energia responsável pela adesão das partículas de precipitado e de feldspato, há estudos anteriores divergentes. Segundo Nguyen et al. (2003) e Israelachvili (1992), as forças hidrofóbicas são as responsáveis pela flotação, uma vez que elas são de maior alcance e de maior magnitude se comparadas às forças de DLVO. Firouzi e Nguyen (2014) concluíram que o efeito da força de atração de van der Waals na concentração de sal crítica para a inibição da coalescência das bolhas é significativamente mais fraca que previamente determinada pela teoria de DLVO, o que demanda adicional desenvolvimento teórico para melhor entendimento da coalescência da bolha nas soluções salinas e em água do mar.

O gráfico da Figura IV.14 compara as energias de interação DLVO e X-DLVO para os sistemas feldspato – precipitado e apatita – precipitado em água salgada de força iônica 0,71 mol/L. Verifica-se que as energias de interação DLVO e X-DLVO são mais atrativas para o sistema precipitado - feldspato em todas as distâncias analisadas (até 20 nm). Dessa forma, pressupõe-se que haverá preferência de adesão do precipitado pelas partículas de feldspato.

Figura IV.14 – Comparação entre as energias das teorias DLVO e X-DLVO para as interações feldspato/precipitado e apatita/feldspato em água salgada de força iônica de 0,71 mol/L

Mesquita (2000) realizou estudos de flotação de hematita com o biocoletor bactéria *R. opacus* e constatou também uma diminuição na magnitude da energia de interação e conseqüentemente na barreira de energia como conseqüência da compressão da dupla camada elétrica, com o aumento da força iônica (concentração de 1×10^{-2} mol/L de NaCl).

Os resultados de microflotação de talco encontrados por Lins (1995) verificaram o aumento da flotabilidade com o aumento da força iônica (até 4 mol/L de KCl), o que pode ser explicado devido à supressão de repulsão eletrostática entre partícula e bolha, facilitando a aproximação mútua.

Os gráficos relativos à Figura IV.15 e Figura IV.16 a seguir mostram as energias de adesão dos sistemas feldspato-precipitado e apatita-feldspato em função da distância de separação entre as partículas na presença de água pura.

Figura IV.15 - Curvas de energia para o sistema feldspato – precipitado em água pura em função da distância entre as partículas

Verificou-se que o sistema feldspato-precipitado em água pura possui uma energia eletrostática atrativa, que variou entre 8×10^{-18} J e 4×10^{-18} J de 1 a 20 nm. Sua ordem de grandeza supera à energia ácido-base para o mesmo sistema. Dessa forma, a energia de interação DLVO e X-DLVO são mais atrativas se comparadas ao sistema em água salgada com alta força iônica. O aumento da energia de interação X-DLVO é cerca de 23% maior na distância de separação 1 nm e cerca de 8,2 vezes maior na distância de separação 20 nm. Isso se deve ao fato que a espessura da dupla camada elétrica $1/\kappa$ de aproximadamente 1 μm no sistema com água pura apresentar valor cerca de 10.000 vezes maior que a espessura da dupla camada elétrica no sistema com força iônica de 0,71 mol/L.

Semelhante aos valores de atração mostrados pela curva de energia de interação eletrostática em função da distância para o sistema feldspato/precipitado em água pura, Sharma e Hanumantha Rao (2003) determinaram a energia eletrostática em sistemas contendo pirita e calcopirita com a bactéria *P. polymixa* utilizando a mesma fórmula de cálculo e encontraram também curvas de energias eletrostática atrativas (valores negativos para todas as distâncias de separação entre mineral e bactéria).

Figura IV.16 - Curvas de energia para o sistema apatita – precipitado em água pura em função da distância entre as partículas

Para o sistema apatita-precipitado em água pura, a energia eletrostática não apresentou valores significativos (14×10^{-19} J a 8×10^{-19} J) se comparados ao sistema composto pelo feldspato-precipitado em água salgada (intensidade entre 5 a 6 vezes menor). Isso se deve ao fato de que as cargas elétricas do precipitado e da apatita apresentarem mesmo sinal, ainda que se tenha uma espessura da dupla camada elétrica cerca de 10.000 vezes maior. Dessa forma, as energias de DLVO e X-DLVO para o sistema apatita-precipitado não sofrem variações significativas variando-se a força iônica da água.

A flotação catiônica reversa dos silicatos em testes de bancada com amidoamina em água destilada também é possível e produziu resultados semelhantes de teores e recuperações de P_2O_5 se comparados aos resultados obtidos com água do mar (Tabela 3.12). Pelos resultados obtidos pela teoria de X-DLVO, as energias mais significativas tanto para o sistema constituído com água pura quanto água do mar são as de origem de Lifshitz-van der Waals, que são da mesma ordem de grandeza para os dois sistemas estudados. As variáveis que influem na energia de interação de Lifshitz-van der Waals são a constante de Hamaker (considerada igual devido que os minerais e o solvente são os mesmos) e da distância de maior aproximação d_0 , variável que é 1,4 vezes maior para o sistema com água pura (6,57 Å) se comparado ao sistema com água salgada com força iônica 0,71 mol/L (4,57 Å). Com

relação à energia de interação ácido-base, esta também é semelhante para a interação precipitado/minerais em água pura e água salgada, uma vez que a energia livre de adesão ácido-base é a mesma e a correlação de comprimento das moléculas do líquido é semelhante. A diferença de resultado nos dois sistemas estudados (com água pura e água salgada com força iônica 0,71 mol/L) é para a energia de interação eletrostática, a qual possui duas variáveis com diferenças significativas:

- o comprimento de Debye $1/\kappa$, que é da ordem de 10^4 vezes maior para a água pura ($1,0 \times 10^{-6}$ m) comparado com a água salgada com força iônica de 0,71 mol/L ($1,0 \times 10^{-10}$ m);
- o potencial zeta, que possui maior magnitude para o sistema feldspato / água pura (-44 mV) que para a interação feldspato / água salgada com força iônica 0,71 mol/L (-5 mV) em pH 8.

Dessa forma, as energias totais previstas pela teoria de DLVO e X-DLVO para o sistema mineral-precipitado em água pura possuem valores mais negativos, indicando uma leve tendência de adesão do precipitado aos minerais em água pura se comparados aos minerais em água salgada com força iônica de 0,71 mol/L.

5 CONCLUSÕES

Esta tese oferece contribuição de cunho tecnológico, visto que os resultados obtidos permitiram a proposição de uma tecnologia de processo para concentrar o fosfato de Bayóvar (camadas 6 e 7) por flotação. Tal processo tecnológico foi aceito pela Vale Fertilizantes, financiadora da pesquisa. As principais conclusões tecnológicas são:

1. As camadas 6 e 7 do fosfato sedimentar de Bayóvar contêm 84% de apatita (hidroxiapatita), 12% de feldspatos, 4% de quartzo e traços de outras espécies minerais (micas, anfibólios e carbonatos).
2. As partículas de apatita apresentam grau de liberação acima de 90% abaixo de 800 μm .
3. Em função da composição mineralógica do minério de fosfato e grau de liberação da apatita, a concentração da apatita por flotação é justificada. Todavia, estando o depósito localizado em um deserto (Sechura), o desafio da parte tecnológica desta tese foi o de concentrar apatita usando água do mar com alto conteúdo de eletrólitos (força iônica de 0,71 mol/L), sujeito a mudanças de temperatura (25-40°C) e variação composição da água do mar por envelhecimento e evaporação (22-37 g/L de cloretos).
4. Ensaios preliminares de flotação em escala de bancada indicaram que a flotação catiônica reversa dos silicatos seria mais indicada que a flotação aniônica direta. Os melhores resultados deste processo tecnológico foram obtidos em pH natural (7,4-8,2).
5. Ao contrário de outros coletores explorados nos experimentos preliminares (ácidos graxos e etermonoamina), a amidoamina foi capaz de produzir um concentrado com teor de P_2O_5 de 30% acompanhada de recuperação de P_2O_5 acima de 90%. O processo de flotação desenvolvido provou ser tolerante tanto às mudanças de temperatura e envelhecimento da água do mar quanto à alteração da composição química provocada por evaporação da água. Portanto,

uma contribuição importante desta tese é como concentrar fosfato utilizando água do mar em uma região desértica.

Uma vez que a separação apatita/silicatos por flotação catiônica reversa se deu em meio aquoso de alta força iônica (0,71 mol/L), foi necessário realizar estudos fundamentais com minerais puros (apatita e feldspato) e água salgada produzida com sais puros e concentrações semelhantes à água do mar da região de Bayóvar, com o objetivo de elucidar melhor os mecanismos geradores de seletividade. As conclusões oriundas desses estudos são:

1. Partículas de apatita imersas em água salgada (força iônica de 0,71 mol/L) exibiram potencial zeta variando entre 0 e +5 mV, enquanto que partículas de feldspato apresentaram potencial zeta entre 0 e -5 mV. Tão pequena diferença verificada na carga elétrica interfacial dos minerais que se deseja separar por flotação não justifica a comprovada seletividade comprovada em microflotação (com minerais puros) e bancada (com minério das camadas 6 e 7 de Bayóvar).
2. A adesão das partículas de precipitado formado pelo coletor em água salgada (carga positiva em $2 < \text{pH} < 10$) na superfície do feldspato (PIE ocorre em $\text{pH} \sim 2$ em água salgada) é facilitada em valores de $\text{pH} > 4$, pois esse mineral exibe potencial zeta negativo acima de $\text{pH} 2$. Este comportamento difere do apresentado pelo mineral apatita (PIE ocorre em $\text{pH} \sim 4$ em água salgada). Os resultados dos ensaios de flotação com 107 mg/L de amidoamina refletiram esse comportamento, pois a flotabilidade do feldspato em pH acima de 4 foi superior a 95%, enquanto que a flotabilidade da apatita foi de no máximo 6%. Não obstante, a magnitude do potencial zeta do precipitado (+15 mV), da apatita (de 0 a +5 mV) e do feldspato (de 0 a -5 mV) é tão pequena que se faz necessário avaliar outras fontes de energia de interação além da atração-repulsão eletrostática.
3. Não sendo possível explicar a seletividade da separação apatita/feldspato por flotação catiônica reversa em $\text{pH} 8$ através da teoria clássica de Gaudin-Fuerstenau-Somasundaran, explorou-se a existência de um sal possivelmente gerado a partir da precipitação do agente coletor (amidoamina) e os ânions

cloreto e sulfato predominantes na água do mar em região próxima à interface mineral/solução e consequente indução do caráter hidrofóbico da superfície do feldspato em detrimento da apatita. Tal possibilidade foi usada como premissa para elucidar mecanismos geradores de seletividade.

4. Embora a turbidez de soluções aquosas de amidoamina em pH natural comece a ficar evidente (observação visual) a partir de concentrações de 1.000 mg/L do coletor, observou-se a formação de precipitados em concentração de 107 mg/L de amidoamina (pH 8), que é a concentração usada nos ensaios de flotação. Tais precipitados exibiram diâmetro de (236 ± 20) nm e potencial zeta de +22 mV em solução de alta força iônica (0,71 mol/L). Devido ao fato da concentração micelar crítica de amidoamina em água salgada (0,71 mol/L de força iônica) ser de 22 mg/L, micelas também se formaram.

Para explicar a interação preferencial entre feldspato/precipitado em detrimento da interação apatita/precipitado foi necessário realizar medidas de caráter termodinâmico, cujos resultados relevantes (obtidos a 22°C) são:

1. A energia de superfície do precipitado ($46,38 \text{ mJ.m}^{-2}$) foi menor do que a da apatita ($56,54 \text{ mJ.m}^{-2}$) e do feldspato ($60,59 \text{ mJ.m}^{-2}$).
2. Os valores da constante de Hamaker para os sistemas feldspato/precipitado e apatita precipitado foram positivos ($1,06 \times 10^{-20} \text{ J}$ versus $0,77 \times 10^{-20} \text{ J}$, respectivamente), indicando que o precipitado e os dois minerais são atraídos por forças de Lifshitz-Van der Waals, com maior intensidade para o sistema feldspato/precipitado do que apatita/precipitado.
3. O cálculo da energia livre de adesão pelas forças de Lifshitz-Van der Waals, ácido-base e total apresentaram valores negativos para os sistemas precipitado/feldspato e precipitado/apatita, indicando energias de interação atrativas. Entretanto, a energia total de adesão tem maior magnitude para o sistema precipitado/feldspato ($-38,55 \text{ mJ.m}^{-2}$) do que para o sistema precipitado/apatita ($-32,39 \text{ mJ.m}^{-2}$).

Utilizando-se o racional oferecido pelas teorias DLVO e X-DLVO para os sistemas apatita/precipitado e feldspato/precipitado, construíram-se curvas de energia de interação versus distância entre partículas de precipitado e cada um dos minerais. As conclusões são:

1. As curvas de interação versus distância tanto para o sistema apatita/precipitado e feldspato/precipitado apresentam energia de interação eletrostática desprezível se comparada com a energia de interação Lifshitz-Van der Waals e ácido-base para qualquer distância entre as partículas do precipitado e dos minerais, como era de se esperar em função da baixa magnitude do potencial zeta das espécies envolvidas.
2. Dentro do intervalo de distância de 1 nm a 20 nm entre as partículas minerais e precipitado, a energia de interação de Lifshitz-Van der Waals para ambos os sistemas apatita/precipitado (variando de -260×10^{-19} J até -4×10^{-19} J) e feldspato/precipitado (variando de -358×10^{-19} J até -6×10^{-19} J) é da ordem de 10 vezes superior àquela calculada para energia de interação ácido-base para ambos os sistemas. Portanto, a contribuição de Lifshitz-Van der Waals é a mais relevante para explicar a seletividade da flotação. A energia de interação ácido-base somente apresenta alguma relevância em distâncias entre as partículas inferiores a 2 nm.
3. Ainda que apresentem energias de interação Lifshitz-van der Waals e ácido-base atrativas, se comparadas as curvas de interação em função da separação entre as partículas, o sistema precipitado-feldspato possui maior energia de interação atrativa total pelas teorias DLVO e X-DLVO em função da distância de separação, com prioridade para a flotação do feldspato.
4. Para os dois sistemas estudados, a energia de interação total pela teoria X-DLVO é levemente mais acentuada que a teoria DLVO até distâncias de separação da ordem de 2 nm. A partir dessa distância de separação, as energias de interação pelas teorias DLVO e X-DLVO são praticamente constantes.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Sugere-se para a continuidade dos estudos relacionados a esta tese:

- Caracterização dos precipitados por:
 - Espectroscopia de Infravermelho (FTIR).
 - Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).
- Levantamento e análise das curvas de força da interação feldspato-precipitado e apatita-feldspato.
- Avaliação do efeito da rugosidade e superfície específica nas energias de interação das teorias DLVO/X-DLVO.
- Estudo da influência de outros tipos de energias de interação além da interação ácido-base na determinação da teoria X-DLVO.
- Estudo das teorias DLVO/X-DLVO para outros sistemas minerais:
 - em meios aquosos com forças iônicas variadas
 - com mecanismos de adsorção variados.
 - envolvendo minerais naturalmente hidrofóbicos, sulfetos, sais solúveis e semissolúveis.

REFERÊNCIAS

- ADAMCZYK, Z.; WEROFISKI, P. Application of the DLVO theory for particle deposition problems. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 83, 1999, p. 137-226.
- ADAMSON, A.W. **Physical Chemistry of surfaces**. 4th ed., Los Angeles: John & Sons Inc., 1990, 664.p.
- ALBUQUERQUE, R.O. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia**. 2010, 200 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte.
- ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. **Mineral and Metallurgical Processing**, v. 1, n. 1, 1984, p. 36-42.
- APLAN, F.F.; FUERSTENAU, D.W. Principles of Nonmetallic Mineral Flotation. In: FUERSTENAU, D.W. **Froth Flotation – 50th anniversary Volume**. New York: Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, Inc., 1962. p. 170-214.
- ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ore flotation. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 18, 2005, p. 219-224.
- ASSIS, S.M.; MONTENEGRO, L.C.M.; PERES, A.E.C. Utilization of hydroxamates in minerals froth flotation. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 9 (1), 1996, p. 103-114.
- BARROS, L.A.F. **Flotação da apatita da jazida de Tapira, MG**. 1997, 111 p. Dissertação de Mestrado. Universidade de São Paulo. São Paulo.
- BAUDET, G.; SAVE, M. Phosphoric esters as carbonate collectors in the flotation of sedimentary phosphate ores. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R. (Eds). **Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice**. Littleton: SME, 1999, p. 163-185.
- BALDOINO, R.O.; MARTINS, M.; RODRIGUES, M.V.T.; LEAL FILHO, L.S. Influence of Temperature, Water Quality and Collector Type on Flotation Performance of a Peruvian Phosphate Ore. **Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, Rosemead, v. 7, 2013, p. 351-355.
- BENDERSKY, M.; DAVIS, J.M. DLVO interaction of colloidal particles with topographically and chemically heterogeneous surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 353, 2011, p. 87–97.
- BOTERO, A.E.C. **Bioflotação de magnesita, calcita e barita usando *Rhodococcus opacus* como biorreagente**. 130 p. Tese (Doutorado), Escola de Engenharia Metalúrgica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

BOURNIVAL, G.; PUGH, R.J.; ATA, S. Examination of NaCl and MIBC as bubble coalescence inhibitor in relation to froth flotation. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 25, 2012, p. 47–53.

BUSSCHER, H.J.; DE JONG, H.P.; ARENDS, J. Surface free energies of hydroxyapatite, fluorapatite and calcium fluoride. **Materials Chemistry and Physics**, Amsterdam, v.17, 1987, p. 553-558.

BUTTNER, B.M.; GROTE, J.; VOGT, V.; BAHR, A. Flotation and flocculation of ultrafine-grained apatite ores. In: **Proceedings of XVII International Mineral Processing Congress**, Bergakademie, Freiberg, vol. 1, 1991, p. 71–82.

CARBAJAL, W. BELTRAN, L. QUISPE, J. MACALUPÚ, J. **Monitoreo Oceanográfico entre Chullillachi y Matacaballo (Sechura), 12 de Febrero 2009**. Instituto del Mar del Perú - Sede Regional de Piura – Paita, Paita, 2009, 13 p.

CASTRO, S. Challenges in flotation of Cu-Mo sulfide ores in seawater. In: DRELICH, J. **Proceedings of the 1st International Symposium on Water in Mineral Processing**, Seattle: SME Annual Meeting, 2012, p. 29-40.

CASTRO, S.; LASKOWSKI, J.S. Froth flotation in saline water. **Kona Powder and Particle Journal**, Hirakata, v. 29, 2011, p. 4-15.

CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 64, 2002, p. 69-80.

CLERICI, C.; MORANDINI, A.F.; MANCINI, A.; MANCINI, R. Flotation of phosphate rock with carbonate-quartz gangue. In: JONES, M.J.; OBLATT, R. **Reagents in the Minerals Industry**. London: Institution of Mining and Metallurgy, 1984, p. 221–225.

CHO, Y.S.; LASKOWSKI, J.S. Effect of flotation frothers on bubble size and foam stability. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 64, 2002, p. 69-80.

CHRISTENSON, H.K.; BOWEN, R.E.; CARLTON, J.A.; DENNE, J.R.M.; LU, Y. Electrolytes that Show a Transition to Bubble Coalescence Inhibition at High Concentrations. **The Journal of Physical Chemistry C**, Washington, v. 112, 2008, p. 794-796.

CRAIG, V.S.J. Bubble coalescence and specific-ion effects. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, Amsterdam, v. 9, 2004, p. 178–184.

CRAIG, V.S.J.; NINHAM, B.W.; PASHLEY, R.M. Effect of electrolytes on bubble coalescence. **Nature Publishing Group**, London, v. 364, 1993, p. 317–319.

CROZIER, R.D. **Flotation: Theory, Reagents and Ore Testing**. 1st ed., Oxford: Pergamon Press, 362 p.

CRUNDWELL, F.K. On the mechanism of the flotation of oxides and silicates. **Minerals Engineering**, Oxford, v. 95, 2016, p. 185-196.

DEMIR, C.; ABRAMOV, A.A.; ÇELİK, M.S. Flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar by monovalent salts. **Minerals Engineering**, Vol. 14, n. 1, 2001, p. 733-740.

DEMIR, C.; BENTLI, I; GÜLGÖNÜL, I; ÇELİK, M.S. Technical Note - Effects of bivalent salts on the flotation separation of Na-feldspar from K-feldspar. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 16, 2003, p. 551–554.

DESCHENES, L.A.; BARRETT, J.; MULLER, L.J.; FOURKAS, J.T.; MOHANTY, U. Inhibition of Bubble Coalescence in Aqueous Solutions. 1. Electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry B**, Washington, v. 102, 1998, p. 5115-5119.

DOREN, A.; VARGAS, D.; GOLDFARB, J. Nonionic surfactants as flotation of collectors. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, v. 84, 1975, p. C37.

DRZYMALA, J. Hydrophobicity and collectorless flotation of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 50, 1994, p. 143-185.

DU, H. **Salts and naturally hydrophobic minerals: a molecular dynamics simulation study**. 2008. 190 p. Thesis (Doctor of Philosophy), Department of Metallurgical Engineering – The University of Utah, Salt Lake City. Disponível em: <"<https://books.google.com.br/books?id=wG2thJzLnfQC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false>"> Acesso em: 05.abr.2016.

FAIRHURST, D. An Overview of the Zeta Potential Part 3: Uses and Applications. 2013. **American Pharmaceutical Review**. Disponível em: <"<http://www.americanpharmaceuticalreview.com/Featured-Articles/139288-An-Overview-of-the-Zeta-Potential-Part-3-Uses-and-Applications>"> Acesso em 19.jun.2017.

FAN, M.; TAO, D.; HONACKER, R.; LUO, Z. Nanobubble generation and its applications in froth flotation (part III): specially designed laboratory scale column flotation of phosphate. **International Journal of Mining Science and Technology**, Xuzhou, v. 20, 2010, p. 0317–0338.

FARROKHPAY, S.; ZANIN, M. An investigation into the effect of water quality on froth stability. **Advanced Powder Technology**, Amsterdam, v. 23, 2012, p. 493–497.

FIROUZI, M.; NGUYEN, A.V. On the effect of van der Waals attractions on the critical salt concentration for inhibiting bubble coalescence. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 58. 2014. p. 108-112.

FUERSTENAU, D.W.; DEASON, D.M. The role of surface transformation processes on the surface chemical and flotation behavior of dolomite and apatite. In: EL-SHALL, H.; MOUDGIL, B.M.; WIEGEL, R. **Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice**. Littleton: SME, 1993, p. 171-181.

FUERSTENAU, D.W.; PRADIP, T. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 114-115, 2005, p. 09-26.

FUERSTENAU, D.W.; RAGHAVAN, S. Some aspects of Flotation Thermodynamics. In: FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.; YOON, R.H. **Froth flotation: a century of innovation**. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2007, p. 95–132.

FUERSTENAU, M.C. Flotation Chemistry and Technology of Nonsulfide Minerals – Insoluble Oxides and Silicates. In: FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.; YOON, R.H. **Froth flotation: a century of innovation**. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2007. p. 466–490.

FUERSTENAU, M. C.; MILLER, J. D.; KUHN, M. C. **Chemistry of Flotation**; New York: Society of Mining Engineers, 1985; p. 148-130.

GAUDIN, A.M. **Flotation**. 2nd. ed., New York, Mc. Graw-Hill Book Company Inc., 1957, p. 49–145.

GEFVERT, D. L. Cationic flotation reagents for mineral beneficiation. In: DEEPAK, M.; RIGGS, W.F. **Chemical reagents in the Mineral Processing Industry**. Littleton: Society of Mining Engineers Inc., 1986. p. 85–93.

GU, Z. **Fine particle flotation for Florida Dolomitic Phosphate Pebbles**. 2002, 108 p. Thesis (Master of Science), West Virginia University, Morgantown.

GUERRA, F. **Método de análise de solubilidade (BRA1144)**. rev.3, São Paulo: CLARIANT, 2010, 2 p.

HAMPTON, M.A.; NGUYEN, A.V. Accumulation of dissolved gases at hydrophobic surfaces in water and sodium chloride solutions: Implications for coal flotation. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 22, 2009, p. 786–792.

HANAOR, D., MICHELAZZI, M., LEONELLI, C., SORRELL, C.C. The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO₂. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, 2012, p. 235–244.

HANUMANTHA RAO, K.; SU, F.; FORSSBERG, K.S.E. Flotation kinetics of apatite from magnetite. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; WIEGEL, R. **Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice**. Colorado: The Society of Mining, Metallurgy and Exploration, 1999, p. 103-125.

HANUMANTHA RAO, K.; FORSSBERG, K.S.E. Interactions of anionic collectors in flotation of semi-soluble salt minerals. In: MAVROS, P., MATIS, K.A. **Innovations in flotation technology**. Dordrecht: Springer, 1992, cap. 3.2. p. 331-356

HANUMANTHA RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation - Volume 1: Fundamentals**. New York: Springer US, 2004. 769 p.

HERMANSSON, M. The DLVO theory in microbial adhesion. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 14, 1999, p. 105-109.

HOUOT, R.; JOUSSEMENT, R.; TRACEZ, J.; BROUARD, R. Selective flotation of phosphate ores having a silicious and/or a carbonated gangue. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 14, 1985, p. 245-264.

HUNTER, R.J. **Introduction to modern colloid science**. New York: Oxford Science Publications, 1993, 344 p.

HUNTER, R.J. **Zeta potential in colloid science: Principles and applications**. San Diego: Academic Press Limited, 1981, 398 p.

ISRAELACHVILI, J.N. **Intermolecular and Surface Forces**, 3rd ed. San Diego: Academic Press, 2011. 674 p.

JINGYI WANG; LEI XIE; QINGXIA LIU; HONGBO ZENG. Effects of salinity on xanthate adsorption on sphalerite and bubble–sphalerite interactions. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 77, 2015. p. 34–41.

KAHN, H. TASSINARI, M.M.L., ANTONIASSI, J.L. **Resultado de Identificação de fases por Difractometria de Raios X**, Amostra Silicato 1, Relatório DRX 217-15, São Paulo: Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da USP, 2015, p. 1.

KARAGÜZEL, C.; CAN, M.F.; SÖNMEZ, E.; ÇELİK, M.S. Effect of electrolyte on surface free energy components of feldspar minerals using thin-layer wicking method. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 285, 2005, p. 192-200.

KARJALAHTI, K. Factors affecting the conditioning of an apatite ore for agglomeration flotation. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, v. 81, 1972, p. C119-C226.

KAWATRA, K.; CARLSON, J.T. **Beneficiation of phosphate ore**. Colorado: Society of Mining, Metallurgy and Exploration Inc., 2013, cap.3, p. 30-36.

KASZUBA, M., CORBETT, J., WATSON, F.M., JONES, A. High-concentration zeta potential measurements using light-scattering techniques. **Philosophical Transactions of the Royal Society**, v. 368, 2010, p. 4439–4451.

KOOPAL, L.K.; LEE, E.M.; BÖHMER, M.R. Adsorption of cationic surfactants on charged metal oxide surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 170, 1995, p. 85-97.

KUNGANG, L.; YONGSHENG, C. Evaluation of DLVO interaction between a sphere and a cylinder. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 415, 2012, p. 218-229.

KURNIAWAN, A.U.; OZDEMIR, O.; NGUYEN, A.V.; OFORI, P.; FIRTH, B. Flotation of coal particles in MgCl₂, NaCl, and NaClO₃ solutions in the absence

and presence of Dowfroth 250. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 98, 2011, p. 137–144.

LASKOWSKI, J. The relationship between Floatability and hydrophobicity. In: SOMASUNDARAN, P. **Advances in Mineral Processing**, Littleton: Society of Mining Engineers, 1986, Chapter 11, p. 198-207.

LASKOWSKI, J.; CASTRO, S. Flotation in concentrated electrolyte solutions. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 144, 2015, p. 50–55.

LEAL FILHO, L.S.; ASSIS, S.M.; BARROS, L.A.F.; PERES, A.E.C. Activation and depression of silicates during anionic flotation of igneous apatites. In: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; SOMASUNDARAN, P.; STANA, R. **Beneficiation of phosphates – Fundamentals and technology**. Littleton: SME, 2002, p. 55-65.

LECH, F.J.; WIERENGA, P.A.; GRUPPEN, H.; MEINDERS, M.B.J. Stability Properties of Surfactant-Free Thin Films at Different Ionic Strengths: Measurements and Modeling. **Langmuir**, American Chemical Society, Washington, 2015, p. 2778.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 1982, 758 p.

LEVAY, G.; SMART, R.S.C.; SKINNER, W.M. The impact of water quality on flotation performance. **The Journal of South African Institute of Mining and Metallurgy**, Johannesburg, v. 101, p. 69–76.

LIANG, Y.; HILAL, N.; LANGSTON, P.; STAROV, V. Interaction forces between colloidal particles in liquid: Theory and experiment. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 134-135, 2007, p. 151-156.

LINS, F.A. F. **Uma metodologia para o cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco**. 1995. 123 p. Tese de Doutorado. Coordenação dos Programas de Pós Graduação de Engenharia da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

LINS, F.A. F.; ADAMIAN, R. **Minerais coloidais, teoria DLVO Estendida e forças estruturais**. Série Tecnologia Mineral, 78, Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2000, 29 p.

LOVELL, V.M. Froth characteristics in phosphate flotation. In: Fuerstenau, M.C. **Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume**. New York: SME – AIME, vol. 1, 1976, p. 597-621.

MA, X.; BRUCKARD, W.J.; HOLMES, R. Effect of collector, pH and ionic strength on the cationic flotation of kaolinite. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v.93, 2009, p. 54-58.

MALVERN Zetasizer Nano Series. **User manual. Malvern Nano 485**. Issue 1.1. United Kingdom, 2013.

MANONO, M.S.; CORIN, K.C.; WIESE, J.G. The effect of ionic strength of plant water on foam stability: A 2-phase flotation study. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 40, 2013, p. 42–47.

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. 2009, 119 p. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo.

MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S.; ALBINO, K.I.P. **Desenvolvimento de processo e concentração por flotação para minérios fosfáticos de Bayóvar – Peru**. São Paulo: Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, rev.0, 2011, 173 p.

MAZUREK, A.; POGORZELSKI, S.J.; BONIEWICZ-SZMYT, K. Adsorption of natural surfactants present in seawaters at surfaces of minerals: contact angle measurements. **Oceanologia**, Sopot, v. 51, 2003, p. 377-403.

MCCLELLAN, G. H. Geology of the Phosphate Deposits at Sechura, Peru. In: NOTHOLT, A. J. G., SHELDON, R. P., DAVIDSON, D. F. **Phosphate Deposits of the World**. Cambridge: Cambridge University Press, 1989. p. 123-130.

MENG, Q.; FENG, Q.; OU, L. Flotation behavior and adsorption mechanism of fine wolframite with octyl hydroxamic acid. *Changsha*, v.23(6), 2016, p. 1339-1344. MESQUITA, L.M.S. **Bioflotação de hematita e quartzo – um estudo de seletividade**. 2002, 93 p. Tese (Doutorado). Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MILLER, C.A.; NEOGI, P. **Interfacial phenomena – Equilibrium and Dynamic Effects**. New York: Marcel Dekker Inc., 1985, 354 p.

MILLER, J.D.; KHALEK, N.A.; BASILIO, C.; EL-SHALL, H.; FA, K.; FORSSBERG, K.S.E.; FUERSTENAU, M.C.; MATHUR, S.; NALASKOWSKI, J. HANUMANTHA RAO, K.; SOMASUNDARAN, P.; WANG, X.; ZHANG, P. Flotation Chemistry and Technology of Nonsulfide Minerals. In: FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.; YOON, R.H. **Froth flotation: a century of innovation**. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2007, p. 465–553.

MILLER, J.D.; FA, K.; WANG, X. **Aluminosilicates**. In: FUERSTENAU, M.C.; JAMESON, G.; YOON, R.H. **Froth flotation: a century of innovation**. Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., 2007, p. 475–490.

MISHCHU, N.A. The model of hydrophobic attraction in the framework of classical DLVO forces. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 168, 2011, p. 149-166.

MONTE, M.B.M. **Propriedades de superfície do ouro e da pirita e sua separação por flotação**. 1998. 109 p. Tese de Doutorado. COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

MONTE, M.B.M.; PERES, A.E.C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A.B.; SAMPAIO, J.A.; FRANÇA, S.C.A. **Tratamento de Minérios**, 5^a.ed., Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010, p. 397-461.

NGUYEN, A.V.; NALASKOWSKI, J.; MILLER, J.D.; BUTT, H. Attraction between hydrophobic surfaces studied by atomic force microscopy. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 72, 2013, p. 215-225.

NINHAMA, B.W. On progress in forces since the DLVO theory. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 83, 1999, p. 1-17.

OLIVEIRA, M.S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. 2007. 207 p. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, aprovada em 21 de dezembro de 2007.

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

ÖNAL, G. Mazidagi low-grade calcareous phosphate ores flotation. In: **Proceedings of Cento Symposium on the Mining and Beneficiation of Fertilizer Raw Minerals**, Istanbul, 1975, p. 171-179.

OZDEMIR, O. Specific ion effect of chloride salts on collectorless flotation of coal. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, Wroclaw, v. 49 (2), 2013. p. 511-524.

OZDEMIR, O.; HAO, D.; KARAKASHEV, S.I.; NGUYEN, A.V.; ÇELIK, M.S.; MILLER, J.D. Understanding the role of ion interactions in soluble salt flotation with alkylammonium and alkylsulfate collectors. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 163, 2011, p. 1-22.

OZDEMIR, O.; KARAKASHEV, S.I.; NGUYEN, A.V.; MILLER, J.D. Adsorption and surface tension analysis of concentrated alkali halide brine solutions. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 22, 2009, p. 263-271.

PAIVA, P.R.P. **Propriedades de superfície de apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica e sua concentração por flotação**. Tese de Doutorado. 2011, 160 p. Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.

PAIVA, P.R.P.; MONTE, M.B.M.; SIMÃO, R.A.; GASPAR, J.C. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v.24, i. 5, 2011, p. 387-395.

PARDO, A.F. **Pruebas de Laboratorio y Planta Piloto de fosfatos Bayóvar**. ProBayóvar, Sechura – Peru, 1981.

PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: C RILEY, J. P., SKIRROW, G. **Chemical Oceanography**. London: Academic Press, vol. 1, 1975; p. 241-308.

PAULSON, O.; PUGH, R. J. Flotation of Inherently Hydrophobic Particles in Aqueous Solutions of Inorganic Electrolytes. **Langmuir**, Washington, v. 12, 1996, p. 4808-4813.

PEÇANHA, E.R. **Biolixiviação seletiva de hematita em relação ao quartzo: cálculo da energia de superfície e da adesão do “Bacillus subtilis”**. 2014, 108 p. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química e de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PERES, A.E.C. **Flotação**. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, 1996, 147 p.

PERES, A.E.C.; ARAÚJO, A.C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A.P. **Flotação: o estado da arte no Brasil**. São Paulo: Signus Editora, 2006. p. 01 – 29.

PERES, A.E.C.; SALUM, M. J. G.; VALADÃO, G.E.S.; ARAÚJO, A.C. Métodos de concentração. In: VALADÃO, G.E.S., ARAÚJO, A.C. **Introdução ao Tratamento de Minérios**. Belo Horizonte: Ed. UFMG, 2007, p. 117 – 139

PIÑERES, J; BARRAZA, J. Energy barrier of aggregates coal particle–bubble through the extended DLVO theory. **International Journal of Mineral Processing**, Amsterdam, v. 100, 2011, p. 14-20.

PINTO, C.A.F.; YARAR, B.; ARAUJO, A.C. Apatite flotation kinetics with conventional and new collectors, Preprint 91-80, Denver: **SME Annual Meeting**, February 25-28, 1991.

RAMOS, O.; CASTRO, S.; LASKOWSKI, J.S. Copper–molybdenum ores flotation in seawater: Floatability and frothability. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 53, 2013, p. 108-112.

RIBEIRO JR, C.P.; MEWES, D. The effect of electrolytes on the critical velocity for bubble coalescence. **Chemical Engineering Journal**, Amsterdam, v. 126, 2007, p. 23-33.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 2nd. ed., New York: John Wiley & Sons, Inc., 1989, 431 p.

RUDOLPH, M.; HARTMANN, R. Specific surface free energy component distributions and flotabilities of mineral microparticles in flotation – An inverse gas chromatography study. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 513, 2017, p. 380-388.

RULE, A.R.; LARSON, D.E.; DALLENBACH, C.B. **Application of calcite-silica flotation techniques to western phosphate minerals**. US Bureau of Mines, RI. no. 8728, 1982.

SALAH, A.T.; ROE-HOAN, Y.; DONGCHEOL, S. A comparison of anionic and cationic flotation of a siliceous phosphate rock in a column flotation cell. **International Journal of Mining Science and Technology**, Xuzhou, v. 21, 2011, p. 147-151.

SCHILLING, K.; ZESSNER, M. Foam in the aquatic environment. **Water Research**, Amsterdam, v. 45, 2011. p. 4355-4366.

SETH, V.; KUMAR, R.; ARORA, S.C.D.; BISWAS, A.K. Disodium dodecyl phosphate as a collector in the calcite-apatite mineral system. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**, v. 84, 1975, p. C56-C58.

SHAO, X.; JIANG, C.L.; PAREKH, P.K. Enhanced flotation separation of phosphate and dolomite using a new amphoteric collector. **Society for Mining, Metallurgy and Exploration**, v. 15 (2), 1998, p. 11-14.

SHARMA, P.K. **Surface studies relevant to microbial adhesion and bioflotation of sulphide minerals**. 2001, 297 p. Doctoral Thesis. Department of Chemical and Metallurgical Engineering – Division of Mineral Processing of Luleå University of Technology, Luleå.

SHARMA, P.K.; HANUMANTHA RAO, K. Adhesion of *Paenibacillus polymyxa* on chalcopyrite and pyrite: thermodynamics and extended DLVO theory. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, Amsterdam, v. 29, 2003, p. 21-38.

SHARMA, P.K.; HANUMANTHA RAO, K. Analysis of different approaches for evaluation of surface energy of microbial cells by contact angle goniometry. **Advances in Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 98, 2002, p. 341-463.

SHINODA, K.; NAKAGAWA, T.; TAMAMUSHI, B.; ISEMURA, T. **Colloidal surfactants – some physicochemical properties**. New York: Academic Press Inc., 1963. 310 p.

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

SNOW, R.E. **Beneficiation of Phosphate Ore**, US Patent # 4,144, 969, 1979.

SNOW, R.E. **Flotation of Phosphate Ores Containing Dolomite**, US Patent # 4,364,824, 1982.

SOMASUNDARAN, P. Zeta Potential of Apatite in Aqueous Solutions and its change during equilibration. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 27, No. 4, 1968, p. 659-666.

SOMASUNDARAN, P.; MALTESH, C. Fatty acid treatment of phosphate ores under laboratory and plant conditions. In: HOBURG, H.; VON BLOTTMITZ, H. **Proceedings of XX International Mining Processing Congress**, September 21-26, Aachen, vol. 3, 1997, p. 573- 583.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, New York, v. 52. p. 198-212, 2006.

SWAPNIL P.; SULAKHE, S.P.; BHAGWAT, S.S. Synthesis and Properties of a Cationic Surfactant Based on Amidoamine and Glycerol. **Journal of Surfactants and Detergents**, New York, v.16, 2013, p. 487-494.

TAKAMURA, K.; JAMES, A. Paving with asphalt emulsions. In: HUANG, S.; BENEDETTO, H. **Advances in Asphalt Materials on ScienceDirect: Road and Pavement Construction**. Cambridge: Woodhead Publishing, 2015, p. 393-426. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780081002698>> Acesso em 12.ago.2016.

TASSINARI, M.M.L. **Estudos de caracterização tecnológica em amostras de minério fosfático de Bayóvar**. rev.0, São Paulo: LCT-Fundespa, 2011, 60 p.

VAN OSS, C.J. Acid-base interfacial interactions in aqueous media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 78, 1993, p. 1-49.

VAN OSS, C.J. **Interfacial forces in aqueous media**. New York: Marcel Dekker Inc., 1994, 440 p.

VAN OSS, C.J. Long-range and short-range mechanisms of hydrophobic attraction and hydrophilic repulsion in specific and aspecific interactions. **Journal of Molecular Recognition**, v. 16, 2003, p. 177-190.

VEERAMASUNENI, S.; YALAMANCHILI, M.R.D.; MILLER, J.D. Interactions between dissimilar surfaces in high ionic strength solutions as determined by atomic force microscopy. **Physicochemical and Engineering Aspects**, Amsterdam, v. 126, 2007. p. 23-33.

VEERAMASUNENI, S.; YUEHUA, H.; YALAMANCHILI, M.R.; MILLER, J.D. Interaction Forces at High Ionic Strengths: The Role of Polar Interfacial Interactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v.188, 1997, p. 473-480.

VILINSKA, A. **Bacteria-sulfide mineral interactions with reference to flotation and flocculation**. 2007, 41 p. Licentiate Thesis. Department of Chemical and Metallurgical Engineering – Division of Mineral Processing of Luleå University of Technology, Luleå.

VISSER, I. The concept of negative Hamaker coefficients. 1. History and present status. **Advances in Colloid Interface Science**, Amsterdam, v. 15, 1981, p. 157-169.

WANG, B.; PENG, Y. The effect of saline water on mineral flotation – a critical review. **Minerals Engineering**, v. 66–68, 2014, p. 13–24.

WENYING LIU; MORAN, C.J.; SUE VINK. A review of the effect of water quality on flotation. **Minerals Engineering**, Amsterdam, v. 53, 2013, p. 91–100.

WU, L.M.; FORSLING, W. In: EL-SHALL, H.; MOUDGIL, B.M.; WIEGEL, R. **Beneficiation of phosphate: Theory and practice**. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 1993, p. 45.

YANG, C.; DABROS, T.; DONGQING, L.; CZARNECKI, J.; MASLIYAH, J.H. Analysis of Fine Bubble Attachment onto a Solid Surface within the Framework of Classical DLVO Theory. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 219, 1999, p. 69-80.

YOON, R.; MAO, L. Application of Extended DLVO Theory, IV - Derivation of Flotation Rate Equation from First Principles. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 181, 1996, p. 613-616.

YOON, R.; RAVISHANKAR, S.A. Application of Extended DLVO Theory, III – Effect of octanol on the long-range hydrophobic forces between dodecylamine-coated mica surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, Amsterdam, v. 166, 1994, p. 215-224.

YOUSEF, A.A.; ARAFA, M.A.; IBRAHIM, S.S.; ABDEL KHALEK, M.A. Seawater usage in flotation for minerals beneficiation in arid regions (arab countries) (Simulation and application). In: **Proceedings of International Processing Congress**, Cape Town: LOREZEN and BRADSHAW, v. 2, 2003. p. 1023-1033.

YPAGUIRRE, J.A. **Estudios por Microscopia Óptica y Electrónica, Análisis Mineralógicos por Difracción de Rayos X, Análisis Químicos por Fluorescencia de Rayos X de ocho muestras de flotación**. INFORME DE ENSAYO IL-387LA0014A-030-52-003, Lima: Laboratorio de Ensayo INDECOPI – SNA, 2012, 114 p.

ZHANG, H. Effect of electrolyte addition on flotation response of coal. **Physicochemical Problems of Mineral Processing**, Wroclaw, v. 51, 2015, p. 257-267.

ZHANG, L. **Enhanced phosphate flotation using novel depressants**. 2013. 106 p. Thesis (Master of Science). University of Kentucky, Lexington, approved at November 11, 2013.