FT-615

LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO

ASPECTOS RELEVANTES NA SEPARAÇÃO APATITA/MINERAIS DE

GANGA VIA PROCESSO SERRANA

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em
Engenharia Mineral.

São Paulo, 1991

LAURINDO DE SALLES LEAL FILHO

Engº de Minas, Escola de Engenharia da UFMG, 1984

Mestre em Engenharia de Minas, Escola de Engenharia da UFMG, 1988

ASPECTOS RELEVANTES NA SEPARAÇÃO APATITA/MINERAIS DE

GANGA VIA PROCESSO SERRANA

Tese apresentada à Escola
Politécnica da Universidade
de São Paulo para a obtenção
do título de Doutor em
Engenharia Mineral.

Orientador: Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves

São Paulo, 1991

RESUMO

O Processo Serrana é um processo para a separação da apatita/ganga carbonática que estão presentes numa jazida de fosfato denominada Morro da Mina, localizada em Jacupiranga, São Paulo.

Este processo foi originalmente desenvolvido pelo professor Paulo Abib Andery da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. A abordagem adotada pelo professor Andery, no início dos anos 60, foi de cunho basicamente tecnológico. A evolução da tecnologia mineral ao longo das últimas décadas motivaram uma revisão do trabalho original à luz do conhecimento desenvolvido desde então.

O trabalho experimental se iniciou com uma caracterização tecnológica dos principais tipos de minério presentes no Morro da Mina e seu comportamento frente ao processo. Apatita mostrou diferentes características tecnológicas em função do tipo de minério a que pertenceu.

Ensaios de flotação em bancada assim como microflotação em tubo de Hallimond modificado demonstraram a impossibilidade de se utilizar uma única rota de beneficiamento para todos os tipos de minério. O sucesso do Processo Serrana provém da utilização do amido de milho como agente modificador. Este reagente provou ser capaz de, tanto deprimir a ganga carbonática, quanto melhorar a eficiência da separação apatita/ganga por modulação da tensão superficial da polpa, além de proporcionar adequadas condições de espumamento ao sistema de flotação.

ABSTRACT

The "Processo Serrana" was designed to separate apatite from carbonatic gangue minerals, which constitute the main components of a phosphate ore deposit at the Morro da Mina, near Jacupiranga, in the São Paulo State.

This process was originally developed by Dr. Paulo Abib Andery from the Polytechnic School of the University of São Paulo. Andery's approach, in the early sixties, was basically a technological one. The evolution of mineral technology in the last two decades led to a review of his original work, regarding the new knowledge developed since then.

The experimental work started with a technological characterization of the main ore types of the orebody and their behavior in the anionic flotation with tall-oil fatty acids. Apatites from the several ore types showed different flotation behavior in laboratory tests.

Flotation tests were carried out both in Modified Hallimond tube and batch scale. The results demonstrated the impossibility of using a single approach for the beneficiation of all kinds of ore. The success of the "Processo Serrana" arises from the correct use of corn starch as a modifier agent. This reagent proved to be able to either depress carbonatic gangue or to improve the efficiency of the apatite/gangue separation, by modulating the surface tension of the pulp and promoting good froth properties for the flotation system.

AGRADECIMENTOS

O Autor deseja agradecer:

- Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves , pela orientação e sugestões que contribuíram para uma objetiva conclusão do trabalho;
- À Serrana S.A. de Mineração, na pessoa do Engº Ricardo Neves de Oliveira, pelo incentivo e liberação de dados;
- Ao Departamento de Engenharia de Minas da UFMG, pela cessão de seu laboratório de Físico-Química de Interfaces para execução de experimentos;
- Aos Professores Armando Corrêa de Araújo, Paulo Roberto Gomes Brandão, Antônio Eduardo Clark Peres, Helmut Born, Henrique Kahn e a Sônia M. de Assis pelas sugestões e críticas apresentadas no decorrer do desenvolvimento do trabalho.
- À Ultraquímica S. Paulo Ltda., na pessoa de seu Gerente do Laboratório de Aplicação (GELAP), Químico Ivo Xavier F. Filho por permitir a utilização de equipamentos e pessoal para execução de ensaios.

O Autor também registra o nome e seu agradecimento a profissionais e estagiários, pela parcela de esforço que lhes coube no trabalho:

- Aos estagiários, hoje colegas, André Luis Masilli, Ivar de Miranda Kohman e Maria Aparecida Correa de Araujo nas determinações do grau de dispersão e PCZ de minerais, análises de amido residual e ensaios de flotação em bancada.

- Aos funcionários da Serrana S.A. de Mineração: Richard Luís Margutti, Lonchaneí Viana, Walter Valery Jr., Júlio César Tognetti, Carmem Lúcia Galera Azevedo, Dilciene S. Cláudio e Flávio Henrique Torres.
- Ao funcionário da Ultraquímica S. Paulo Ltda., Sandro Rodrigues pelo auxílio nas medidas de tensão superficial e caracterização de espuma via teste Ross-Miles.
- Ao Prof. Dr. Excelso Ruberti do Departamento de Mineralogia e Petrologia do IGUSP e à aluna do curso de Pós-Graduação em Engª Mineral da EPUSP, Geóloga Sara Luis Rahal, pelo auxílio nos trabalhos de microscopia.
- À Bibliotecária Maria Cristina Martinez Bonésio, pelo auxílio na organização bibliográfica e a sua auxiliar Srta. Adna Xavier de Almeida.
- Ao funcionário do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP Celso Pinto Braga pelo auxílio na concepção, montagem e execução do teste Ross-Miles Modificado.
- Ao funcionário da EEUFMG Eliomar Evaristo Ferreira pelo auxílio nos ensaios de microflotação.
- Ao funcionário do Departamento de Engenharia de Minas da EPUSP, Washington Ferreira Canechia pela edição do texto.

ÍNDICE

RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	ii
AGRADECIMENTOS.....	iii
ÍNDICE.....	v
ÍNDICE DAS FIGURAS.....	x
ÍNDICE DAS TABELAS.....	xvi
ÍNDICE DAS FOTOGRAFIAS.....	xix
NOTAS SOBRE A REDAÇÃO.....	xx
1. INTRODUÇÃO.....	001
1.1. As Origens do Processo Serrana.....	001
1.2. O Estado de Arte até o Início dos Anos 60.....	002
1.3. O Desenvolvimento do Processo de Flotação para o Carbonatito do Morro da Mina.....	006
1.4. O Efeito Multiplicativo do Processo Serrana.....	010
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	013
2.1. Abrangência da Presente Temática.....	013
2.2. O Papel dos Agentes Coletores No Processo Serrana..	016
2.3. O Papel dos Agentes Modificadores no Processo Serrana.....	021
2.4. Influência de Características Intrínsecas dos Minerais Calcita e Apatita na Flotação.....	046
2.5. Características Cristaloquímicas dos Minerais Apatita e Calcita.....	054
2.5.1. Cristaloquímica de Sólidos versus Propriedades Interfaciais.....	054

	vi
2.5.2. Cristaloquímica da Calcita.....	059
2.5.3. Cristaloquímica da Fluorapatita.....	065
2.6. Influência do Estado de Agregação/Dispersão dos Minerais na Flotação.....	074
2.7. Aspectos Cinéticos da Flotação.....	077
2.7.1. A Complexidade do Tema.....	077
2.7.2. Flotação vista como um Processo Cinético.....	079
2.7.3. Velocidade Específica de Flotação Versus Seletividade do Processo.....	084
2.7.4. Tempos de Indução.....	086
2.8. Métodos de Avaliação do Desempenho de Separações de Minerais.....	090
3. OBJETIVOS, RELEVÂNCIA, E COLOCAÇÃO FORMAL DO TEMA.....	096
4. MINERAIS E MINÉRIOS UTILIZADOS: DEFINIÇÕES, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.....	099
4.1. Definição e Seleção dos Tipos de Minérios Estudados	
4.2. Definição e Seleção de Pilhas de Minérios que Alimentaram a Usina 320 em Períodos de Interesse...	101
4.3. Minerais Puros Utilizados.....	102
4.4. Obtenção e Preparação dos Minérios.....	102
4.5. Obtenção de Amostras de Pilhas.....	105
4.6. Caracterização dos Minérios.....	107
4.7. Caracterização das Pilhas de Minérios.....	116
4.8. Caracterização de Minerais.....	122

5. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	128
5.1. Análises Químicas e Mineralógicas.....	128
5.2. Determinação da Orientação Cristalográfica de Partículas de Apatita por Microscopia Ótica.....	132
5.3. Determinação da Concentração de Amido Residual em Polpas de Flotação.....	135
5.4. Avaliação do Grau de Dispersão de Minerais Puros...	136
5.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) de Minerais Puros.....	138
5.6. Avaliação da Solubilidade de Minérios.....	139
5.7. Medidas de Tensão Superficial de Polpas e Soluções.	139
5.8. Avaliação de Características de Espuma de Sistemas Bifásicos Ar/Solução.....	140
5.9. Avaliação de Características de Espuma de Sistemas Trifásicos Ar/Solução/Minério.....	141
5.10. Ensaios de Flotação em Bancada.....	142
5.11. Ensaios de Microflotação.....	144
5.12. Equipamentos Utilizados.....	148
5.13. Reagentes Utilizados.....	150
6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	152
6.1. Estudos Fundamentais com Minerais Puros.....	153
6.1.1. O Comportamento de Minerais Puros na Ausência de Amido e Carboxilatos.....	153
6.1.2. O Comportamento de Minerais Puros na Presença de Amido e Carboxilatos.....	159
6.2. Estudos com minérios PN e PP.....	171

6.2.1. Estudos de Cinética de Flotação com Minério PN.	171
6.2.2. Influência da Composição Iônica da Polpa no Desempenho da Flotação com Minério PN.....	181
6.2.3. Influência da Concentração de Reagentes e Suas Implicações no Desempenho da Flotação com Minério PN.....	184
6.2.4. Estudo Comparativo do Desempenho da Flotação com Minérios PN versus PP.....	191
6.3. Estudos com os Principais Minérios Componentes da Jazida do Morro da Mina.....	200
6.3.1. Solubilidade dos Minérios.....	201
6.3.2. O Desempenho da Flotação dos Diversos Minérios Frente ao Esquema Convencional de Reagentes....	203
6.3.3. Características Intrínsecas dos Minerais Versus Desempenho de Seus Respectivos Minérios na Flotação.....	207
6.3.4. Estudo de Alternativas para Melhora do Desempenho dos Minérios MO e MF na Flotação....	210
7. CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	216
7.1. A Heterogeneidade Química, Física e Estrutural da Apatita e Suas Implicações na Flotação.....	216
7.2. Influência da Composição Iônica da Polpa de Flotação.....	219
7.3. A importância do Amido para o Bom Desempenho do Processo Serrana.....	221
7.3.1. Atuação do Amido na Interface Mineral/Solução..	221

	ix
7.3.2. Atuação do Amido na Interface Ar/Solução.....	225
7.4. A Eficiência da Separação Apatita/Ganga nas Etapas Cleaner.....	227
7.5. O Comportamento dos Minérios do Morro da Mina Frente à Flotação.....	231
7.6. Intenção do Trabalho.....	232
8. CONCLUSÕES.....	233
9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	238
ANEXO 1. Caracterização Química de Coletores Compostos por Ácidos Graxos.....	239
ANEXO 2. Minérios Morro da Mina.....	241
ANEXO 3. Alguns Parâmetros para Medir a Eficiência de Separação Apatita/Ganga.....	246
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	247

ÍNDICE DAS FIGURAS

Figura 1.	Fluxograma Simplificado do Parque Industrial de Jacupiranga.....	012
Figura 2.	Curvas de Isorecuperação de P2O5 em Função dos Índices de Iodo e Breu do Tall-oil na Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga.....	019
Figura 3.	Influência de Alguns Depressores no Desempenho da Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga.....	024
Figura 4.	Influência da Dosagem de Tall-Oil no Teor de Concentrado (% P2O5) e Recuperação de P2O5 do Processo de Flotação na Ausência de Amido.....	026
Figura 5.	Componentes do Amido.....	028
Figura 6.	Potencial Zeta da Calcita como Função do pH e Concentração de Amido em Solução.....	029
Figura 7.	Adsorção de Amido em Calcita como Função do pH em Soluções de Amido Apresentando Concentrações de Equilíbrio de 75 e 25 ppm.....	031
Figura 8.	Diagrama de Equilíbrio Calcita/Solução Aquosa...	031
Figura 9.	Concentração de Cálcio Total em Solução Versus Concentração de Equilíbrio de Amido em Solução Contendo Calcita em pH = 9,6.....	032
Figura 10.	Adsorção de Amido de Mandioca sobre Fluorapatita na Ausência e Presença de Ions Ca 2+.....	034
Figura 11.	Adsorção de Oleato em Calcita em pH = 9,6 - 9,8 como Função de Adição Prévia de Amido.....	036

Figura 12. Adsorção de Amido em Calcita como Função da Concentração de Oleato em Vários Níveis de pH...	037
Figura 13. Influência da Dosagem de Amido no Consumo de Tall-Oil e na Recuperação de P2O5 do Processo de Flotação para teor de Concentrado Recleaner = $(33,4 \pm 0.5)$ % P2O5.....	041
Figura 14. Efeito do Sobrenadante de Calcita no Potencial Zeta da Apatita.....	043
Figura 15. Curvas de Recuperação de P2O5 nas Etapas Rougher, Cleaner e Recleaner Versus Teores de Concentrado Nestas Mesmas Etapas para as Situações Envolvendo Presença e Ausência de Amido/TFS.....	045
Figura 16. Flotabilidade de Apatitas de Diferentes Depósitos Versus pH, na Presença de Oleato de Sódio (5×10^{-5} M).....	048
Figura 17. Flotabilidade dos Principais Minerais Componentes de 5 Minérios do Morro da Mina na Presença de Tall-oil Saponificado.....	052
Figura 18. Sistemas Utilizados para Descrever da Estrutura Cristalina da Calcita.....	060
Figura 19. Cella Morfológica ou de Clivagem da Calcita.....	062
Figura 20. Arranjo dos Constituintes Elementares da Rede Cristalina da Calcita em Planos de Sua Cella Morfológica.....	064
Figura 21. Planos de Simetria e Eixos Ternários da Estrutura Cristalina da Fluorapatita.....	067

Figura 22. Projeção da Estrutura Cristalina da Apatita sobre (0001).....	069
Figura 23. Estrutura Cristalina da Fluorapatita vista em Perspectiva.....	071
Figura 24. Planos Normalmente Exibidos por Cristais, Partículas ou Grãos de Fluorapatita.....	072
Figura 25. Possíveis Representações Gráficas da Recuperação de uma Determinada Espécie Mineral em Função do Tempo de Flotação.....	082
Figura 26. Mecanismos de Interação Partícula/Bolha com Ênfase no Adelgaçamento do Filme Líquido Existente Entre Ambas.....	087
Figura 27. Fluxograma de Preparação dos Minérios do Morro da Mina para Estudos de Caracterização e Concentração.....	103
Figura 28. Principais Índices de Refração da Fluorapatita em Função da Orientação Cristalográfica de Seus Cristais.....	134
Figura 29. Aparato para os Ensaaios de Microflotação.....	146
Figura 30. Grau de Dispersão dos Minerais Apatita, Calcita e Flogopita na Presença de Água Destilada, Água Saturada de Calcita, Amido e Tall-Oil.....	156
Figura 31. Flotabilidade dos Minerais Calcita e Apatita na Presença de Amido e Oleato de Sódio.....	162
Figura 32. Influência da Concentração de Tall-Oil Sobre a Concentração de Amido Colamil e Ceroso.....	163
Figura 33. Tensão Superficial de Soluções Contendo Amido e Tall-Oil.....	164

Figura 34. Flotabilidade de Partículas de Apatita Exibindo Diferentes Orientações Cristalográficas Predominantes na Presença de Oleato de Sódio....	167
Figura 35. Flotabilidade de Partículas de Apatita Exibindo Diferentes Orientações Cristalográficas na Presença Oleato de Sódio e Amido Colamil.....	168
Figura 36. $\ln 1/(1 - R)$ Versus Tempo de Flotação para os Minerais Apatita, Calcita, Dolomita e Flogopita.	172
Figura 37. Recuperação em Massa (%) Versus Tempo de Flotação para Ensaio com Diferentes Dosagens de Amido.....	173
Figura 38. Recuperação dos Minerais Apatita, Calcita, Dolomita e Flogopita em Função do Tempo de Flotação Sob Diferentes Dosagens de Amido.....	174
Figura 39. Eficiência (E) da Separação Apatita/Ganga em Função do Tempo de Flotação Sob Diferentes Dosagens de Amido.....	175
Figura 40. Velocidade Específica de Flotação dos Minerais Apatita, Calcita, Dolomita e Flogopita em Função da Dosagem de Amido.....	176
Figura 41. Velocidade Relativa de Flotação da Apatita em Relação aos Minerais de Ganga, Calcita, Dolomita e Flogopita.....	177
Figura 42. Influência da Composição Iônica da Polpa no Desempenho de Ensaio de Flotação com Minério PN.....	182
Figura 43. Eficiência (E) da Separação Apatita/Ganga Versus Concentração de Tall-Oil e Amido.....	185

Figura 44. Tensão Superficial de Polpas de Flotação Versus Concentração de Tall-Oil e Amido.....	186
Figura 45. Altura de Espuma, Eficiência da Separação Apatita/Ganga e Tensão Superficial de Polpas de Flotação Versus Concentração de Amido.....	188
Figura 46. Tensão Superficial de Polpas de Flotação e Soluções Puras Versus:	
(a) Concentração de Amido	
(b) Concentração de Tall-Oil.....	189
Figura 47. Recuperação de K2O e P2O5 da Flotação com Minérios PN e PP em Diferentes Frações Granulométricas.....	195
Figura 48. Eficiência (E) da Separação Apatita/Ganga e Concentração de Amido Residual Versus Concentração de Amido Adicionada na Flotação com Minérios PN e PP.....	197
Figura 49. Recuperação de K2O Versus Concentração de Amido em Ensaio de Flotação com Minérios PN e PP.....	199
Figura 50. Recuperação de P2O5, Consumo de Tall-Oil e Número de Etapas Cleaner Necessárias para a Obtenção de um Concentrado Final de $(35 \pm 1)\%$ P2O5 Versus Dosagem de Amido em Ensaio de Flotação com Minérios do Morro da Mina.....	204
Figura 51. Recuperação e Teor de P2O5 de Ensaio de Flotação com Minérios do Morro da Mina.....	206
Figura 52. Recuperação de P2O5 por Fração Granulométrica em Ensaio de Flotação com Minérios MC, MF e MO.....	211

Figura 53. Ensaaios de Flotação com Minério MO utilizando	
Auxiliares de Coleta.....	212

ÍNDICE DAS TABELAS

Tabela 1.	Heterogeneidade Química e Física Superficial de Diferentes Minerais da Jazida do Morro da Mina e Sua Resposta à Microflotação com Oleato de Sódio	051
Tabela 2.	Energias de Adesão (25 C) entre Água e Alguns Sólidos que Apresentam Diferentes Tipos de Ligações Químicas.....	057
Tabela 3.	Composição Química da Fluorapatita Predominante na Jazida do Morro da Mina.....	066
Tabela 4.	Parâmetros para Medir o Desempenho da Flotação da Apatita Via Processo Serrana.....	093
Tabela 5.	Percentual dos Principais Tipos de Minérios que Compõem a Jazida do Morro da Mina em Relação ao Total da Jazida.....	100
Tabela 6.	Desempenho do Circuito de Flotação da Usina 320 Quando Alimentada com Duas Pilhas Distintas de Minério.....	106
Tabela 7.	Análises Químicas dos Principais Minérios do Morro da Mina.....	108
Tabela 8.	Grau de Liberação da Apatita Frente aos Minerais de Ganga para os Minérios do Morro da Mina.....	109
Tabela 9.	Distribuição dos Tipos de Partículas de Apatita Existentes na Jazida do Morro da Mina Entre as Diferentes Tipos de Minérios.....	114

Tabela 10. Características Químicas e Granulométricas do Minério das Pilhas PN e PP.....	117
Tabela 11. Análise Mineralógica Semi-Quantitativa das Pilhas PN e PP.....	118
Tabela 12. Características das Partículas de Apatita Encontradas nos Minérios das Pilhas PN e PP.....	119
Tabela 13. Caracterização Química da Apatita e Calcita do Minério MC.....	123
Tabela 14. Orientação Cristalográfica Predominante dos Grãos de Apatita do Minério MC, Avaliadas por Microscopia Ótica.....	127
Tabela 15. Ponto de Carga Zero (PCZ) dos Minerais Apatita e Calcita na Presença de Água Destilada, Água Saturada de CaCO_3 e Amido.....	154
Tabela 16. Comportamento de Partículas de Apatita Exibindo Diferentes Orientações Cristalográficas Predominantes em Ensaio de Microflotação na Ausência de Amido e Coletor (pH = 10,3).....	158
Tabela 17. Desempenho da Flotação do Minério PN com a Polpa Apresentando Composição Iônica Variada.....	183
Tabela 18. Desempenho da Flotação com Minério PN Quando Condicionado com Amido e Tall-Oil Simultaneamente e em Várias Proporções.....	192
Tabela 19. Desempenho da Flotação com Minérios PN e PP Versus Dosagem de Amido.....	198
Tabela 20. Resultados de Ensaio de Solubilidade com Minérios do Morro da Mina.....	202

Tabela 21. Ensaaios de Flotação com Minério MF utilizando-se Reagentes Capazes de Controlar e Diminuir a Concentração de Cátions Metálicos na Polpa.....	215
Tabela 22. Desempenho da Flotação nas Etapas Rougher, Cleaner e Recleaner com Minério PN.....	228

ÍNDICE DAS FOTOS

Foto 1.	Partículas de Apatita Tipo-1 Imersas em Tetrabromoetano.....	112
Foto 2.	Partícula de Apatita Tipo-2 Imersa em Tetrabromoetano.....	112
Foto 3.	Partículas de Apatita Tipo-3 e Tipo-4 Imersas em Tetrabromoetano.....	113
Foto 4.	Partículas de Apatita Apresentando Plano Basal (0001) Predominante e Plano Frontal Predominante (1010) e Correlatos.....	124
Foto 5.	Partículas de Apatita Apresentando Plano Basal (0001) Predominante e Plano Frontal Predominante (1010) e Correlatos.....	125
Foto 6.	Partículas de Apatita Apresentando Plano Intermediário Predominante.....	126

NOTAS SOBRE A REDAÇÃO

Na redação desta tese foram utilizados certos termos em inglês, por não haver uma tradução satisfatória para os mesmos ou concordância quanto à nomenclatura a ser utilizada. Alguns destes são referidos a seguir: rougher, scavenger, cleaner, underflow, tall-oil, etc.. Estes termos, por serem exaustivamente utilizados em literatura técnica escrita em língua portuguesa, não serão escritos entre aspas. Por outro lado, expressões latinas que, por serem utilizadas de maneira não tão difundida, serão utilizadas entre aspas.

Por restrições do editor de texto "Word Star" adotado neste trabalho, utilizaram-se os seguintes artifícios gráficos para representar:

- i - angstrons: A;
- ii - angstrons quadrados: A^2 ;
- iii - graus Celsius: C
- iv - dez elevado à terceira potência: 10^3
- v - notações químicas tais como: SiO₂ (Sílica), CaCO₃ (Calcita), Ca²⁺ (Íon Cálcio) etc..

Pelos mesmos motivos descritos no parágrafo anterior, a vogal o, quando acentuada pelo circunflexo, mesmo sendo minúscula será impressa na forma maiúscula.

1 - INTRODUÇÃO

1.1 As Origens do Processo Serrana (1) (*):

A jazida de fosfato do Morro da Mina, concessão da Serrana S.A. de Mineração, está localizada junto à Rodovia BR-116, Distrito de Cajati, Município de Jacupiranga, Estado de São Paulo; a meio caminho entre a cidade de Curitiba - PR - (180 km) e a capital do Estado (240 km).

No período de 1943 a 1969 foi lavrado um minério de natureza residual, resultante da concentração da fluorapatita pela lixiviação do protominério subjacente, de origem magmática (carbonatito). Em virtude desse minério residual apresentar alto teor de P₂O₅ (21%) aliado a argilominerais e magnetita como minerais de ganga, a concentração do mineral-minério era efetuada facilmente através de simples operações unitárias de desagregação, lavagem e separação magnética.

Por volta de 1960, todavia, a continuidade do empreendimento mineiro se viu ameaçada pela exaustão iminente do minério residual. Na esperança de dar continuidade a um empreendimento mineiro que respondia pelo abastecimento de um quarto da demanda brasileira de P₂O₅, voltaram-se as atenções para a possibilidade de concentrar a apatita disseminada no protominério que dera origem à jazida secundária/residual então em lavra. Seu grande volume e regularidade de distribuição de teores de P₂O₅ já haviam sido indicados por estudos geológicos anteriores e, logo após, confirmados por uma pesquisa geológica detalhada.

(*) Os números entre parênteses correspondem às referências bibliográficas.

Separar a apatita dos demais minerais de ganga que constituíam o protominério não era uma tarefa simples para aquela geração de técnicos: consultadas, organizações e empresas de consultoria estrangeiras deram respostas negativas ou resultados insatisfatórios. Tratava-se, pois, de um problema "sui generis", tanto pela associação mineralógica apatita/carbonatos quanto pelo baixo teor de P_2O_5 apresentado pelo protominério.

A Serrana S.A. de Mineração optou por desenvolver tecnologia brasileira para a solução do problema, delegando esta responsabilidade ao professor Paulo Abib Andery da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, também funcionário da referida empresa.

1.2. O Estado da Arte até o Início dos Anos 60:

Na época em que se iniciava a procura de um processo para separar a apatita dos minerais de ganga do protominério de Jacupiranga, a flotação por espuma ("Froth Flotation") já era utilizada na Flórida desde 1937 para beneficiar um minério apatítico/colofanítico de ganga sílico-aluminosa de origem sedimentar (2) (3).

O sucesso deste método de concentração, decorrente de sua perfeita adequação às características do minério, levou mineradores, pesquisadores e engenheiros projetistas a considerá-lo quase como um paradigma para o beneficiamento de fosfatos sedimentares (1) (2). No rastro deste sucesso, projetaram-se instalações análogas no Togo, Senegal e Olinda - PE, descartando como estéril toda a massa do corpo mineralizado que apresentava

apatita associada a ganga carbonática de metais alcalino-terrosos (1). Tal rejeição, verificada ainda na fase de lavra, era devida à total carência de um processo eficiente para separação daqueles minerais. Rocha fosfática de ganga carbonatada constituía, pois, uma reserva à margem da exploração econômica.

Na tentativa do aproveitamento de tais reservas, buscavam-se alternativas perdulárias, curiosas e até mesmo estranhas, como (1):

- i - na costa leste dos E.U.A. e em Kara-tau na URSS praticava-se lavra seletiva e predatória, com teores de corte superiores a 20% de P_2O_5 , acompanhada de uma rota de processamento nos moldes da Flórida, com baixíssimos fatores de enriquecimento ($< 1,6$) e sofrível recuperação de P_2O_5 : 60%;
- ii - em Djebel-Onk, Argélia, calcinavam-se seletivamente os carbonatos a nível industrial com posterior lavagem e eliminação da cal gerada no processo;
- iii - em Israel, chegou-se ao cúmulo de tentar a separação dos carbonatos em meio denso formado por tetrabromoetano: líquido tóxico, volátil e corrosivo.

A primeira tentativa de sucesso na separação apatita/carbonatos por flotação se deu em escala de laboratório, na década de cinquenta, na África do Sul, com minério fosfatado que apresentava teor de apatita em torno de 25% e ganga ferro-sílico-carbonatada, representada pelos minerais: calcita (23%), magnetita (30%) e silicatos (10%). Após a remoção da magnetita, a separação da apatita dos demais minerais era conseguida através de flotação aniônica direta da mesma, com depressão dos silicatos e calcita com ácido tânico (1) (4). Dificuldades a nível industrial no controle das quantidades de

coletor e depressor aliadas à necessidade de deslocamento da frente de lavra para o centro do corpo mineralizado onde ocorriam minerais de cobre e apatita associados a ganga predominantemente ferro-silicatada (zona piroxenítica), fez com que se trabalhasse a nível industrial com circuito de flotação mais simples, onde só era necessária uma depressão dos silicatos (1) (4).

Para ilustrar o nível dos conhecimentos teóricos disponíveis na época para auxílio na resolução desses problemas de separação de minerais, TAGGART (5) sarcasticamente aconselhava: "Tente coletores aniônicos e catiônicos... Use quantidades relativamente grandes de íon silicato, ácido sulfúrico ou de colóides orgânicos para enriquecimento do concentrado, num puro processo de tentativa-e-erro. Quando tudo tiver falhado, tente ácido fluorídrico, hipoclorito de cálcio, alúmen ou cloreto de alumínio, ou hexametafosfato. Cada opção é tão boa como qualquer outro critério para determinar a ordem crescente das tentativas".

Este autor e seus colaboradores (6), em 1934, haviam indicado adsorção permanente de carboxilatos na interface sólido/líquido de minerais portadores de cálcio, inferindo uma reação superficial de dupla - troca que corroborava a sua "Teoria dos Sais Insolúveis" (*).

GAUDIN (7), postulava que todos os minerais oxidados, a priori, poderiam ser flotados com ácidos carboxílicos como coletores, desde que escolhidas as cadeias carbônicas mais apropriadas e as condições adequadas de operação, como: pH, concentração, etc... e também vagamente incluía a possibilidade de serem usados auxiliares de coleta oxigenados, talvez querendo

(*) A rigor não se trata de teoria científica, mas de hipótese.

se referir a tensoativos não-iônicos para atuarem em conjunto com os ácidos carboxílicos. Este autor também não descartava a utilização de coletores catiônicos, todavia, acrescentando que as informações até então pesquisadas sobre o papel/atuação desses coletores ainda permaneciam incompletas.

Este mesmo autor (7) ainda referia-se à seletividade na separação de oxi-minerais de metais alcalino-terrosos entre si como sendo tão complexa quanto a flotação seletiva entre sulfetos, dependendo seu êxito da adição de agentes modificadores, cujos mecanismos conhecidos de ação seletiva no processo não eram completamente elucidados.

No final dos anos 50 e princípios dos anos 60, os mecanismos que regiam a adsorção dos carboxilatos em minerais portadores de cálcio já se mostravam satisfatoriamente elucidados por trabalhos científicos bastante profundos, como os de DU RIETZ (8), APLAN e FUERSTENAU (9), KLASSEN e MOKROUSOV (10).

DU RIETZ (8) definiu limites de separação entre minerais oxidados semi-solúveis em função da solubilidade dos carboxilatos de metais alcalino-terrosos possivelmente formados na adsorção e demonstrando que as zonas de possível flotação de minerais de cálcio se superpunham de tal forma que as zonas relativas ao fluorfosfato de cálcio (apatita) estavam integralmente dentro das do carbonato de cálcio (calcita).

FUERSTENAU E APLAN (9), através da espectroscopia no infravermelho, identificaram o oleato de cálcio adsorvido na superfície da fluorita, barita e calcita, condicionadas com oleato de sódio nas condições usuais de flotação. Estes mesmos autores, assim como KLASSEN e MOKROUSOV (10) identificaram ácido graxo não dissociado fisicamente adsorvido.

Em 1956, PINHEIRO (11), um professor e pesquisador da Escola de Engenharia de São Carlos, indicou sulfato ferroso e amido como possíveis depressores de ganga carbonática na concentração de fluorita por flotação. Esta descoberta parece ter contribuído bastante para o bom êxito do trabalho do Professor Paulo Abib Andery.

1.3. O Desenvolvimento do Processo de Flotação para o Carbonatito do Morro da Mina (1)

Os trabalhos iniciaram-se com a flotação de minerais puros (provenientes de cristais catados na mina), que foi efetuada através de um dispositivo improvisado, batizado de "funil separador". Com a mão direita, agitava-se a polpa e reagentes dentro do funil. Com a esquerda, bombeava-se ar para dentro do sistema. Recolhiam-se, secavam-se e pesavam-se os produtos, calculando a porcentagem de massa flutuada. Verificou-se, logo nos primeiros testes, que ambos os minerais apatita e calcita interagiam com oleato de sódio em igual magnitude no nível de pH testado. Ficava patente a necessidade de um agente depressor. Utilizando-se extrato de quebracho, obteve-se depressão simultânea da apatita e calcita. O amido conseguiu a depressão seletiva da calcita numa faixa de dosagem entre 75 a 125 mg/l. Todos os ensaios foram conduzidos em pH = 8,5.

Uma segunda etapa do trabalho consistiu em ensaios de flotação com o minério, em escala de bancada. O minério era moído em moinho de discos em circuito fechado com peneira ABNT nº 50, seguido de deslamagem em 40 μ m através de decantação em béqueres graduados de 2000 ml.

Após deslamagem, o minério era condicionado com agentes depressores em alta porcentagem de sólidos (60-70%) com os agentes depressores, por um tempo de 10 minutos no próprio béquer onde havia sido feita a deslamagem. A polpa era, então, transferida para célula de flotação com cuba de 3,65 l, mudava-se a porcentagem de sólidos para 20%, acertavam-se os níveis de pH, adicionava-se o coletor e se submetia a polpa ao condicionamento durante 1 minuto. Após estes procedimentos, executava-se, então, a flotação.

O amido se mostrou bastante seletivo na depressão de calcita se comparado aos demais depressores testados. Para teores de concentrado rougher da ordem de 30% de P205, obtiveram-se recuperações por volta de 60%. Estava delineada uma estratégia de processo para separação da apatita/calcita por flotação. Nascia o Processo Serrana.

Concluídos e otimizados os ensaios de bancada, montou-se uma usina piloto onde foram medidos os parâmetros para o dimensionamento e implantação do processo a nível industrial.

Todos os que conviveram com o Prof. Paulo Abib salientam que ainda mais marcante que seu gênio técnico e científico, era o seu lado humano. Apesar de falecido em 1976, e de os trabalhos aqui descritos terem sido executados algum tempo antes, a sua presença ainda é viva na presença de todos os que trabalharam com ele.

O Autor teve a oportunidade de recolher uma curiosidade histórica: "Os Onze Mandamentos da Flotação", gerados durante os meses em que foram executados os ensaios de flotação em escala piloto e, mais tarde, durante a implantação da flotação em escala industrial, como fruto da camaradagem resultante do convívio diário entre o professor Paulo Abib e sua equipe técnica. Trata-

se de 11 conselhos, alguns até em tom de pilhéria, onde são apresentadas algumas constatações empíricas que seriam úteis ao bom conhecimento do processo que se iniciava. Estes mandamentos são apresentados como registro da grandeza humana, clareza de compreensão e facilidade de comunicação de Paulo Abib Andery:

- 0 - Faça o que eu digo, mas não faça o que eu faço;
- 1 - Não variar simultaneamente a dosagem de coletor e depressor;
- 2 - Mudança na dosagem de depressor demora 3 horas para fazer efeito nos resultados metalúrgicos do circuito;
- 3 - Mudança na dosagem de coletor demora 2 horas para fazer efeito;
- 4 - Água na calha da célula de flotação lava melhor que água na cabeceira da célula;
- 5 - Óleo (*) na caixa do underflow (*) (*) saponifica melhor;
- 6 - Se o concentrado estiver acima de 1% aumentar o óleo (*) esteja o concentrado com o teor que estiver;
- 7 - Se o rejeito estiver acima de 1%, aumentar o óleo (*) esteja o concentrado com o teor que estiver;
- 8 - Procurar variar o mínimo possível o nível das células de flotação;
- 9 - Não cobiçar a flotação do próximo;
- 10 - Não deixar o Sr. Reis sem concentrado no Silo 2.

(*) O termo óleo se refere ao tall-oil, utilizado como coletor;

(*) (*) Refere-se ao produto da etapa de deslamagem.

O Autor deseja ainda registrar uma "charge" recolhida na Serrana S.A. de Mineração, que em tom de brincadeira respeitosa reflete o entrosamento entre o professor e sua equipe técnica:

1.4. Efeito Multiplicativo do Processo Serrana

O processo em questão, doravante denominado Processo Serrana, foi objeto de patentes (12) (13) e constitui uma grande conquista da tecnologia nacional, pois:

- i - desenvolveu um processo industrial pioneiro a nível mundial, capaz de separar a apatita de minerais carbonatados;
- ii - viabilizou o aproveitamento de mais de 300 milhões de toneladas de minério que, até então, eram consideradas como estéril;
- iii - propiciou a implantação de um parque industrial no Município de Jacupiranga composto pela mina, usinas de concentração, complexo químico para a produção de ácido fosfórico e fertilizantes e fábrica de cimento Portland. Um fluxograma simplificado do parque industrial de Jacupiranga é apresentado na figura 1.

Mais ainda, o fruto desta pesquisa tecnológica bem conduzida e bem sucedida viabilizou não somente o complexo mineiro-químico em Jacupiranga, mas também o aproveitamento econômico de outros depósitos de minérios fosfatados brasileiros, tornando o país praticamente auto-suficiente na produção deste importante insumo agrícola e químico.

Outra consequência desta conquista, foi a estruturação de uma equipe de consultoria em processos minerais, subsequentemente ampliada para toda a engenharia mineral que, nos anos 70 e princípio dos anos 80, reinou quase absoluta no cenário da tecnologia mineral brasileira. Esta equipe, construída em torno da pessoa do professor Paulo Abib e seus colaboradores mais

próximos da Serrana S.A. de Mineração, constituiu a empresa Paulo Abib Engenharia S.A. que serviu de base e paradigma para toda uma geração de engenheiros vinculados à engenharia mineral tanto em São Paulo como em Belo Horizonte (MG). Esta empresa foi também responsável por significativa parcela dos principais projetos de mineração implantados no Brasil até os dias atuais.

Figura 1. Fluxograma Simplificado do Parque Industrial de Jacupiranga (14).

2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. A Abrangência da Presente Temática.

Minerais semi-solúveis tais como podem ser classificadas a apatita, a calcita e dolomita, são caracterizados por apresentarem solubilidades menores que as de minerais altamente solúveis como silvita e halita, não obstante muito superiores à maioria dos minerais constituídos por óxidos e/ou silicatos (15).

Deste modo, o desenvolvimento de cargas elétricas na interface sólido/líquido de partículas minerais que pertencem a este grupo é muito mais complexa que a de óxidos, silicatos e sais solúveis (16). Tal geração de cargas é devida à dissolução não-estequiométrica dos íons constituintes da rede cristalina, isto é, cátions e ânions que exibem diferentes constantes de equilíbrio e/ou parâmetros de cinética de dissolução. Os produtos de tal reação, por sua vez, são submetidos a reações de hidrólise (*) e podem ser readsorvidos na interface mineral/solução, influenciando diretamente no desenvolvimento de cargas elétricas interfaciais. Obviamente, a composição iônica da água onde se desenvolvem tais reações de dissolução e hidrólise representa um papel determinante no desenvolvimento de cargas elétricas na interface mineral/solução. É o que será discutido na seção 2.3 deste capítulo.

(*) Tais reações de hidrólise são quimicamente previsíveis em função de tais minerais serem sais oriundos de ácidos fracos. No caso dos minerais apatita e calcita, os ácidos fosfórico e carbônico são mais fracos que o próprio cátion hidroxônio (H_3O^+) (17).

HANNA E SOMASUNDARAN (15), justificam a similaridade na resposta desses minerais à flotação, atribuindo a:

- i - composição química superficial semelhante, através da existência de cátions e ânions comuns ou que apresentem comportamento semelhante frente ao processo de flotação;
- ii - alta atividade superficial dos coletores utilizados, resultando em uma reduzida seletividade de adsorção do coletor sobre o mineral-minério frente aos de ganga;
- iii - interações entre espécies iônicas dissolvidas de um mineral sobre outros minerais da polpa, modificando suas propriedades interfaciais originais tais como carga interfacial, composição química e grau de hidratação;
- iv - interações entre espécies iônicas dissolvidas e reagentes de flotação tais como coletores e modificadores, alterando seu comportamento esperado no processo.

Tratando-se especificamente dos minerais apatita e calcita, verifica-se que uma grande similaridade entre características físico-químicas de minerais portadores de cálcio conduz a um mesmo nível de reatividade frente a coletores tradicionalmente utilizados, como os ácidos carboxílicos e seus sabões alcalinos. Tal carência de seletividade, para ser contornada, gera a necessidade de:

- i - uso de agentes modificadores apropriados. Deste procedimento decorre o sucesso do Processo Serrana (1) (14) (15);
- ii - uso de coletores mais seletivos, como é o caso dos sarcosinatos/glicinatos de alquila, que atualmente já substituem com grande sucesso os ácidos graxos de tall-oil a nível industrial no Processo Serrana (18);

O papel dos coletores e modificadores no Processo Serrana será apresentado nas seções 2.2. e 2.3. deste capítulo.

Abordar a seletividade de separação dos minerais apatita/calcita somente sob um enfoque restrito ao papel exercido pelos agentes modificadores e/ou coletores é ignorar um aspecto assaz importante na problemática em questão, que são as características intrínsecas dos minerais que compõem o sistema de flotação. Granulação, rugosidade e heterogeneidade química superficiais advindas de condicionamentos geológicos diferenciados podem afetar diretamente a intensidade com que minerais interagem com reagentes de flotação, ocasionando uma grande variedade de tipos de minérios que se mostram refratários às estratégias de flotação convencionalmente adotadas (19) (20) (21). Este enfoque é o objetivo da seção 2.4. Uma abordagem dos minerais calcita e apatita sob o ponto de vista cristalquímico é apresentada na seção 2.5. Uma revisão bibliográfica sobre a influência do estado de agregação e dispersão dos minerais apatita e calcita na flotação é apresentada na seção 2.6, assim como a importância de parâmetros cinéticos e de eficiência de separação (seção 2.8) como ferramentas para avaliação do desempenho da flotação na seção 2.7.

Muito se tem estudado sobre o beneficiamento de minérios fosfatados no Brasil. A singularidade de nossos depósitos, com sua complexidade mineralógica, levou a um grande esforço tecnológico a nível nacional tanto para a implantação e/ou otimização de processos, como para uma melhor compreensão de mecanismos de seletividade que acompanham os mesmos. Nestes 25 anos de história do Processo Serrana, a tecnologia mineral brasileira aplicada a este segmento muito evoluiu, propiciando

um valioso acervo de conhecimentos voltados para a solução dos nossos problemas e gerando uma maturidade tecnológica que poderia ser melhor traduzida como uma verdadeira "Escola Brasileira", voltada ao aproveitamento de minérios fosfatados de origem ígnea. Tal maturidade do Pensamento Tecnológico Nacional poderá ser verificada no decorrer deste capítulo, através das contribuições de peso de diversos pesquisadores brasileiros em diferentes itens desta revisão bibliográfica.

2.2. O Papel dos Agentes Coletores no Processo Serrana.

Tratando-se a apatita de um mineral que não apresenta hidrofobicidade natural em função de suas características físico-químicas interfaciais, a flotação desta espécie mineral só é conseguida através da indução de hidrofobicidade pela adsorção de agentes coletores na interface apatita/solução.

Ácidos graxos de tall-oil vêm sendo utilizados como coletores no Processo Serrana desde sua concepção. Somente há um ano estes coletores foram substituídos por sarcosinatos/glicinatos de alquila no circuito industrial de flotação (18).

O tall-oil é um óleo obtido como sub-produto da indústria de celulose a partir de pinheiros e árvores semelhantes. Trata-se de uma mistura de vários componentes, como: ácido oléico e linoléico (predominantemente), mas também ácidos resínicos, ácidos graxos saturados de menor cadeia e até triglicérides (22) (23).

Os mecanismos de adsorção de carboxilatos em minerais semi-solúveis portadores de cálcio encontram-se bastante explicados já desde a década de sessenta (seção 1.2). A energia livre de adsorção sofre contribuições de natureza química (predominante),

sem se desprezarem, todavia, contribuições de associações moleculares (forças de dispersão de London), assim como a atração de carboxilatos por sítios positivos da interface mineral/solução (8) (9) (10) (15) (24) (25).

A adsorção de sarcosinatos/glicinatos de alquila em apatita e calcita foi recentemente estudada por SCHRÖDER (26) e BÜTTNER (27) e está associada à formação do sarcosinato de cálcio (predominante) e à formação de um anel quelato com átomos de cálcio da interface mineral da solução/solução.

BRANDÃO (28) estudou o efeito comparativo de amostras de alta pureza de carboxilatos de sódio saturados e insaturados de cadeia cíclica (abietato) ou linear (demais compostos) e ainda dodecilsulfonato de sódio na microflotação da magnesita. Os ácidos carboxílicos mais importantes como coletores mostraram a seguinte ordem decrescente de eficiência, em condições comparativas: elaídico, oléico, linoléico, linolênico, ricinoléico e abiético. A explicação para tal ordem de eficiência foi relacionada, em parte, às características estéricas das cadeias hidrocarbônicas dos coletores, onde a capacidade de formação de monocamadas adsorvidas mais compactas é o aspecto mais importante. A conclusão foi de que as melhores configurações moleculares são as menos contorcidas, mais simples e com menos grupos funcionais polares. Tais configurações moleculares estariam associadas a áreas limitantes menores que; segundo as medidas de SCHNEIDER e colaboradores (29), para as moléculas dos ácidos graxos elaídico, oléico, linoléico e linolênico seriam, respectivamente: 48,5; 56,6; 59,9 e 68,2 Å².

BRANDÃO (28) ainda chama a atenção para o papel da reatividade das ligações duplas ($C = C$) no desempenho dos ácidos graxos alifáticos insaturados pela sua tendência à oxidação e formação de filmes adsorvidos e parcialmente polimerizados. Este aspecto seria altamente positivo no caso de apenas uma ou duas duplas ligações, como nos ácidos oléico e linoléico. Para maior grau de insaturação isto seria prejudicial, especialmente para três ou mais duplas ligações duplas, como é o caso do ácido linolênico.

Baseando-se nos conceitos levantados por BRANDÃO (28), LEAL FILHO e Colaboradores (30) apresentaram e discutiram vários procedimentos analíticos capazes de caracterizar misturas de ácidos graxos e, em função destas características, selecionar coletores capazes de gerar melhor desempenho no Processo Serrana. Os coletores que apresentaram os melhores resultados metalúrgicos, em uma etapa rougher de flotação, foram aqueles que exibiam índices de acidez e saponificação maiores que 180, índice de iodo variando entre 135 e 155 e índice de breu menor que 10. Este último comportamento é ilustrado na figura 2. A definição de cada índice, assim como suas implicações práticas são apresentadas no Anexo 1.

A saponificação do tall-oil em etapa prévia à flotação é prática corrente em algumas usinas de beneficiamento de fosfatos. No Processo Serrana, o procedimento sempre foi o de introduzir o óleo coletor in natura no sistema flotação. Neste caso, a saponificação ocorre no próprio tanque de condicionamento, em virtude do meio alcalino: $pH = 10,3$.

Figura 2. Curvas de isorecuperação de P_2O_5 em função dos índices de breu e de iodo do tall-oil na flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga (30).

VALERY JR. (31), utiliza diferentes técnicas para saponificação de tall-oil e compara o efeito da saponificação prévia do coletor no desempenho do Processo Serrana. Os resultados apontaram uma acentuada perda de recuperação nas etapas de limpeza sempre que a saponificação prévia do coletor era executada, além de se verificar um consumo mais alto do mesmo.

A Serrana S.A. de Mineração vem desenvolvendo desde o início dos anos 80 um projeto de pesquisa denominado "Novos Reagentes para o Processo Serrana", com bastante sucesso. O ponto mais inovador deste trabalho foi o da substituição dos ácidos graxos por sarcosinatos de alquila na flotação aniônica direta da apatita (18). A utilização desta nova família de coletores foi capaz de aumentar a recuperação de P205 nas frações granulométricas mais finas, além de proporcionar maior estabilidade ao circuito de flotação frente a variações na composição mineralógica das pilhas de alimentação da usina de concentração, Usina 320 (18).

Estudos de adsorção de sarcosinato de sódio sobre calcita e apatita de Jacupiranga executados por SCHRÖDER (26) mostraram que a adsorção deste reagente sobre os minerais em questão, no pH de flotação do Processo Serrana, era de caráter específico. Ocorria preferencialmente a formação do sarcosinato de cálcio e secundariamente a formação de anel quelato entre átomos de cálcio da interface apatita/solução e os grupos NCH_3 e COOH da molécula do surfactante.

BÜTTNER (27), verificou que tanto a apatita como a calcita interagiam fortemente com o coletor em questão, todavia a capacidade de dessorção da espécie coletora era maior para a

calcita que para a apatita. Tal comportamento foi relacionado às concentrações de saturação da interface mineral/solução por moléculas do coletor que foram de $3,9 \cdot 10^{-6}$ mol/m² e $7,8 \cdot 10^{-7}$ mol/m² para apatita e calcita respectivamente. Nestas concentrações de saturação, o espaço ocupado por cada molécula de coletor para a apatita era de 42,5 Å² contra 212,9 Å² para a calcita.

Estes números mostram que:

- i - a quantidade de sarcosinato adsorvido na interface apatita/solução é substancialmente maior que na interface calcita/solução em suas respectivas concentrações de saturação;
- ii - o filme hidrofóbico adsorvido na interface apatita/solução é mais compacto que o da interface calcita/solução ($42,5 \text{ Å}^2 \times 212,9 \text{ Å}^2$);
- iii - o filme hidrofóbico adsorvido na interface calcita/solução, por ser mais difuso, provavelmente se desdora com maior facilidade que o formado na interface apatita/solução, gerando maior seletividade no processo de flotação.

2.3. O Papel dos Agentes Modificadores no Processo Serrana

Apatita e calcita são dois minerais que exibem mesma magnitude de interação com ácidos carboxílicos. Tal comportamento é ilustrado na referência (32), onde ambos os minerais apresentam flotabilidades muito próximas (~ 75%), na microflotação com oleato de sódio em tubo de Hallimond. Em virtude deste comportamento, faz-se necessário o uso de agentes modificadores para que se obtenha uma melhor seletividade na separação entre

estes dois minerais por flotação. Empreendimentos a nível industrial, se tornaram viáveis através de tal procedimento, como o Processo Foskor (33) (34) e o Processo Serrana. O Processo Kemira aboliu a necessidade de agente depressor através da utilização de um coletor mais seletivo (34).

Dentre os modificadores citados em literatura como sendo capazes de promover a seletividade em sistemas de flotação, envolvendo estes minerais, destacam-se:

- i - reguladores de pH: soda cáustica, carbonato e bicarbonato de sódio, hidróxido de cálcio e silicato de sódio (15) (35) (36);
- ii - depressores: silicato de sódio, polifosfatos, dicromatos, cromatos, fluoretos, amido, dextrina, carboximetilcelulose, gomas naturais e polifenóis (14) (15) (35) (36) (37) (38);
- iii - dispersantes: silicato de sódio e polifosfatos (35) (36);
- iv - moduladores da composição iônica da polpa: bicarbonato de sódio, EDTA, zeólitas e polifosfatos (15) (36) (39).

O pH da polpa de flotação influencia a solubilidade dos minerais presentes e as reações de hidrólise dos íons liberados por esses minerais, o grau de extensão de ionização dos surfactantes presentes, os mecanismos de geração de cargas elétricas na interface sólido/líquido, tensão superficial e extensão da adsorção de entidades químicas (15) (36) (40) (41).

O pH da flotação rougher do Processo Serrana é de aproximadamente 10,3. Na etapa cleaner, o pH assume valores na faixa 9,5 - 10,0 e na etapa recleaner, 9,0 - 9,5 (14).

O amido de milho gelatinizado vem sendo utilizado como modificador desde a concepção do Processo Serrana, embora outros polissacarídeos (dextrina, carboximetilcelulose e gomas

naturais), polifenóis (tanino e quebracho) e também modificadores inorgânicos (silicato de sódio, polifosfatos, etc.) sejam indicados em literatura corrente como provedores de seletividade na flotação de minerais tipo sal (14) (15) (36) (38) (42).

LEAL FILHO e Colaboradores (14), testaram vários modificadores orgânicos na flotação aniônica direta do carbonatito de Jacupiranga com ácidos graxos de tall-oil. Os resultados são apresentados na figura 3, onde se pode destacar:

- i - o melhor desempenho dos amidos de milho ceroso, padrão e gritz quando comparados com outros modificadores orgânicos: carboximetilcelulose, goma guar e tanino;
- ii - a baixa recuperação da flotação na ausência de modificadores.

A baixa recuperação observada nos ensaios de flotação sem modificadores orgânicos não poderia a priori ser esperada caso se atentasse para o fato de que ensaios de microflotação executados em pH 10,3 com calcita de Jacupiranga/tall-oil (32) e apatita de Jacupiranga/tall-oil (32) apontam uma interação forte e de mesma magnitude entre ambas as espécies minerais e o coletor nesse nível de pH. Tais informações poderiam assim ser interpretadas:

- i - se ambos os minerais interagem intensamente com o coletor, a adição de um reagente que competisse com o mesmo por sítios na interface calcita/solução inibiria a flotação desse mineral, proporcionando seletividade ao processo. Nesta situação, o agente modificador poderia ser chamado de depressor;
- ii - na ausência de um agente depressor, ocorreria a flotação de ambos os minerais, ocasionando altas recuperações de P205 acompanhadas de baixíssimos teores de concentrado.

CURVA	SÍMBOLO	DEPRESSOR	DOSAGEM g/t	pH COND./ FLOT.	DOSAGEM DE TALL-OIL g/t
A	●	-	-	10,3	48
B	◆	goma guar	10	10,3	53
C	▼	TFS	50	10,3	53
D	○	Tanino	50	9,3	42
E	▲	CMC	10	10,3	58
F	■	Amido pa- drão	50	10,3	53
G	▼	Amido cer _o so	63	10,3	56
H	□	Gritz	50	10,3	53

Figura 3. Influência de alguns depressores no desempenho da flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga (14).

Na realidade, executando-se ensaios de flotação sem a utilização de depressor e variando-se a dosagem de coletor (figura 4), verificou-se que ocorreu rebaixamento do teor de concentrado, somente em dosagens de tall-oil duas vezes superiores às usuais (100 g/t x 50 g/t). Este fato, contudo, não foi capaz de proporcionar uma recuperação de P₂O₅ superior a 50%; recuperação esta, bastante inferior à obtida quando se introduz o depressor no sistema (14).

Baseando-se nestes fatos havemos de convir que a atuação do amido ou correlatos na flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga com ácidos graxos de tall-oil seria muito mais complexa que a associada a um simples mecanismo baseado na adsorção preferencial do depressor sobre os carbonatos, minimizando a sua interação com o coletor. Algum sinergismo extremamente favorável não poderia ser descartado, em vista do evidente aumento de recuperação observado no processo com a introdução deste reagente no sistema de flotação em estudo (14).

Um dos objetivos do presente trabalho é contribuir para a compreensão de tais mecanismos.

Já recomendado como depressor para minerais tipo sal desde 1931, o amido tem sido largamente utilizado em circuitos industriais de flotação nas últimas décadas, não obstante os mecanismos que governam sua ação geradora de seletividade somente têm sido estudados nos últimos anos (15).

Figura 4. Influência da dosagem de Tall-oil no teor de concentrado (% P_2O_5) e recuperação de P_2O_5 do processo de flotação na ausência de amido (14).

O amido é composto, basicamente, de duas frações semelhantes em composição química, entretanto estruturalmente distintas: amilose e amilopectina (22) (36). A amilose é um polímero linear onde unidades de alfa-glucose se acham unidas através de ligações do tipo 1,4 alfa-glucosídicas (figura 5). A amilopectina é um polímero não linear onde as ramificações se unem à cadeia principal através de ligações do tipo 1,6 alfa-glucosídicas (figura 5) (22) (36) (43).

Moléculas de amido, em solução aquosa, apresentam ionização dos grupos -OH existentes em sua estrutura ($pK \sim 12$). Tal fenômeno ocorre principalmente com hidroxilas ocupantes das posições C-2 e C-6 das unidades D-alfa-glucose. Esta situação gera um desenvolvimento de cargas negativas na estrutura molecular do amido, evidenciadas pelo comportamento eletroforético exibido por suas moléculas: migração em direção ao catodo em soluções alcalinas (15) (44) (45). Cargas positivas, quando aparecem, são o produto de alguma modificação efetuada na estrutura do amido, através de uma reação de substituição das hidroxilas originais por grupo polar capaz de conferir ao conjunto uma mobilidade eletroforética positiva (44). A figura 6 mostra a capacidade do amido de causar deslocamentos nos valores de potencial zeta da calcita em solução aquosa.

Segundo HANNA (46), os fatores determinantes na adsorção de moléculas de amido sobre minerais tais como fluorita, calcita e apatita seriam:

- i - solubilidade do mineral, relacionada à capacidade do mesmo em prover a polpa de cátions metálicos que influenciariam na adsorção do polímero;

Figura 5. Componentes do amido (43):

(a) Unidade D-alfa-glucose;

(b) Representação esquemática da cadeia de amilose;

(c) Representação esquemática da cadeia de amilopectina.

Figura 6. Potencial zeta da calcita como função do pH e concentração de amido em solução (15).

- ii - estrutura do cristal, associada a fatores estéricos;
- iii - impurezas associadas ao mineral, capazes de proporcionar diferentes níveis de heterogeneidade química superficial;
- iv - composição iônica da polpa.

O mesmo autor (46) propõe um mecanismo de adsorção baseado em: ligações de hidrogênio, interação eletrostática e formação de complexos amido-cátion metálico.

Existe um consenso entre os vários autores no sentido de que a formação de complexos entre espécies constituintes do amido e íons cálcio na interface mineral/solução seria parcialmente responsável pela adsorção de amido em sistemas envolvendo calcita, hematita e apatita (15) (46) (47) (48) (49) (50) (51).

HANNA e SOMASUNDARAN (15) observaram uma redução na adsorção de amido em calcita com o aumento do pH da solução. Essa reação foi correlacionada ao decréscimo da concentração de íons Ca^{2+} e $(\text{CaOH})^+$ na solução com o aumento do pH. Isto pode ser melhor visualizado quando se comparam as figuras 7 e 8.

A formação de complexos amido/cálcio correlacionada ao aumento na adsorção de amido na calcita poderia também causar um aumento na quantidade total de cálcio presente na solução. A figura 9, extraída de (49), apresenta medidas da quantidade total de cálcio versus concentração do amido residual existentes em solução. Observou-se aumento na concentração de íons Ca^{2+} (aq.) em função do aumento da concentração de amido residual. Isto torna evidente a relação existente entre solubilidade do mineral, concentração de íons Ca^{2+} em solução e formação de complexos amido/cálcio.

Figura 7. Adsorção de amido em calcita como função do pH em soluções de amido apresentando concentrações de equilíbrio de 75 e 25 ppm (15).

Figura 8. Diagrama de equilíbrio calcita/solução aquosa (52).

Figura 9. Concentração de cálcio total em solução versus concentração de equilíbrio de amido em soluções contendo calcita em $\text{pH} = 9,6$ (49).

ARAUJO e POLING (47) comentam que a presença de íons cálcio em solução aumenta consideravelmente a adsorção de amido em fluorapatita (figura 10) e recomendam o controle da concentração desses íons na polpa quando se quer evitar esta adsorção. MEHROTRA (39) obteve melhor seletividade na flotação de apatita de ganga carbonática com a utilização de reagentes capazes de competir com o amido na captura de íons de cálcio, tais como EDTA, carbonato de sódio e zeólitas.

Além do mecanismo de adsorção amido/calcita e amido/apatita por formação de complexos amido/cálcio na interface mineral/solução (interação de natureza química), deve-se também levar em consideração contribuições de natureza eletrostática e de ligações de hidrogênio. HANNA e SOMASUNDARAN (15) salientam uma contribuição de caráter eletrostático do amido sobre sítios positivos da interface calcita/solução. Na realidade, observando-se a figura 6 podemos verificar uma nítida alteração do potencial zeta da calcita em meio alcalino decorrente da presença de moléculas de amido em solução a várias concentrações. O ponto isoelétrico do mineral, originalmente na faixa de 9,5 - 10,8 (15) (53) é, então, deslocado para a faixa de 7,0 - 7,5 (15).

Semelhante raciocínio não poderia ser desenvolvido para apatita, cujo ponto isoelétrico se apresenta em faixa de pH entre 4 e 6 (16). Em meio alcalino este material apresentaria uma carga interfacial líquida negativa, o que enfraqueceria a hipótese de uma contribuição eletrostática amido/mineral assumir um papel não negligenciável. Tal hipótese é concordante com a de ARAUJO e POLING (47) que considera forças elétricas de atração/repulsão como de caráter secundário na adsorção de amidos sobre fluorapatita.

Figura 10. Adsorção de amido de mandioca sobre fluorapatita na ausência e presença de íons Ca^{2+} (47).

SOMASUNDARAN e HANNA (15) chamam a atenção para a contribuição das ligações de hidrogênio na adsorção do amido na interface calcita/solução. Estes autores apresentam um modelo onde os hidrogênios pertencentes a hidroxilas localizadas na estrutura do depressor estariam ligados aos oxigênios dos carbonatos existentes na interface calcita/solução. HANNA (46), estudando a adsorção de amido nos minerais fluorita, calcita e barita confirmou tal hipótese, verificando que a fluorita adsorvia amido em maior extensão que a calcita. O que era de se esperar, devido à presença de íons flúor (mais eletronegativos que os oxigênios do grupo CO_3^{2-}) da interface fluorita/solução.

Não obstante, outro autor (49) observou que a fluorapatita, que deveria formar tais ligações com amido em maior extensão que a calcita, mostrou adsorver menos amido que esta. ARAUJO e POLING (47), estudando a adsorção de amido em fluorapatita e quartzo, não descartam a contribuição deste tipo de ligação na adsorção amido/minerais em estudo, todavia argumentam que tal ligação não seria suficiente para explicar a grande diferença observada na adsorção de amido na fluorapatita quando comparada ao quartzo, já que ambos os minerais apresentam átomos nas suas superfícies capazes de formar pontes de hidrogênio com as moléculas de amido.

Enquanto a maior parte dos reagentes que agem como depressores na flotação normalmente se adsorvem na interface mineral/solução tornando-a não apropriada à adsorção do surfatante, o mesmo não ocorre com o amido. SOMASUNDARAN (49) observou um aumento na adsorção de oleato de sódio em calcita na presença de amido (figura 11). O inverso também é observado: aumento na adsorção de amido em calcita em função do aumento na concentração de oleato de sódio presente no sistema (figura 12). Tal interação

Figura 11. Adsorção de oleato em calcita em $\text{pH} = 9,6 - 9,8$ como função de adição prévia de amido (49).

Figura 12. Adsorção de amido em calcita como função da concentração de oleato em vários níveis de pH (49).

cooperativa entre íons oleato e moléculas de amido é explicada em termos de formação de um clatrato (*) entre o amido em sua forma helicoidal (amilose) e íons oleato aprisionados na porção interna das hélices, cujo interior apresenta caráter hidrofóbico e o externo, hidrofílico.

Tal interação amido/íons oleato pode ser experimentalmente verificada através da diminuição da intensidade da cor azulada apresentada pelo complexo amilose/iodo na presença de íons de oleato. Este fenômeno é relatado e discutido por ARAUJO e POLING (54). Segundo estes autores, o fenômeno ocorre não só na presença de íons oleato, mas também na de hidrocloreto de dodecilamina.

HANNA (46), através de espectroscopia no infravermelho, sugere uma co-adsorção de amido e ácido oléico sobre minerais, atribuindo esse fenômeno às hélices da amilose.

KHOSLA (38) (51), em uma visão mais ampla, discorda do modelo definido por HANNA (46) e SOMASUNDARAN (49). Considerando o papel desempenhado tanto pela amilose quanto pela amilopectina em modelos de adsorção sinérgico ou competitivo, aliados a outros fatores, como: conteúdo de amilose/amilopectina/coletor no sistema; fatores físico-químicos, como temperatura, pH, seqüência de adição e as conseqüências desses fatores sobre o comportamento de adsorção dos componentes amilose/amilopectina/coletor; propõe três mecanismos distintos para adsorção amido/coletor em calcita:

(*) O termo clatrato é a tradução da palavra inglesa "clathrate", que significa um composto molecular onde moléculas de uma espécie estão incluídas em vazios de um arranjo formado por moléculas de outro tipo (De Hollanda, A.B., Novo Dicionário da Língua Portuguesa, Editora Nova Fronteira, Rio de Janeiro, (1975)).

- i - a amilopectina é adsorvida na calcita, competindo com o coletor, diminuindo a adsorção do último. Trata-se do modelo clássico;
- ii - co-adsorção coletor/amilose através dos clatratos, onde a redução da hidrofobicidade seria acompanhada de um aumento na adsorção do coletor. Trata-se do modelo sinérgico, levantado por HANNA (47) e SOMASUNDARAN (50);
- iii - co-adsorção induzida através de interações binárias amido/coletor. Neste modelo apresentado por KHOSLA (51), a adsorção não precisa ser representada nem por competição nem por sinergismo e a depressão vem por conta das moléculas hidrofílicas de amido dominando ou envolvendo as cadeias carbônicas hidrofóbicas das moléculas do coletor, ficando ambos os tipos de moléculas independentemente ancoradas na superfície da calcita, interagindo quimicamente uma com a outra.

A prática industrial do Processo Serrana tem mostrado que modificações na dosagem de tall-oil exigem modificações na dosagem de amido e vice-versa, buscando relação ótima amido/tall-oil jamais pesquisada sistematicamente a nível industrial. Até onde vai o conhecimento do Autor, em seus quatro anos de contato com o referido Processo, as quantidades de amido/tall-oil adicionadas ao circuito de flotação eram sempre empiricamente balizadas pelos resultados metalúrgicos (teor de concentrado principalmente) advindos dos ajustes executados. LEAL FILHO (14) observou em escala de laboratório que, à medida que se aumentava a dosagem de amido nos ensaios de flotação, maior se tornava a demanda de coletor no afã de se obterem teores de

concentrado na faixa de $(33,4 \pm 0.5)\%$ de P2O5. Esta constatação é ilustrada na figura 13.

Muito interessantes foram as experiências executadas por LIMA (55) com o minério calcítico padrão de Jacupiranga. Este pesquisador tentou a flotação aniônica direta da apatita via Processo Serrana com altíssimas recuperações de P2O5 acompanhadas de baixos teores de concentrado ($<28\%$ P2O5) seguida de uma limpeza das interfaces envolvidas e posterior flotação aniônica reversa da calcita com ácidos graxos. A dessorção do sistema amido/tall-oil mostrou ser um fator crítico, inviabilizando o enriquecimento em P2O5 do concentrado por flotação reversa da calcita. O principal motivo apresentado por LIMA para o difícil enriquecimento do concentrado da flotação direta foram fatores intrínsecos aos minerais calcita e apatita: a calcita, por apresentar uma heterogeneidade física (rugosidade) maior que a apatita, apresentava-se refratária à flotação, enquanto o oposto ocorria com a apatita.

A influência da composição iônica da polpa de flotação tem sido o objeto de estudo de vários pesquisadores (39) (53) (56).

ORPHY e Colaboradores (57), HANNA e GRÜNER (58) relataram que a presença de cátions polimetálicos poderia tanto prejudicar como incrementar a flotação de minerais tipo sal desde que seu papel fosse ou ajudar na adsorção do coletor ou competir com o mesmo dentro de determinadas condições experimentais.

Figura 13. Influência da dosagem de amido no consumo de tall-oil e na recuperação de P_2O_5 do processo de flotação para teor de concentrado recleaner = $(33,4 \pm 0,5)\% P_2O_5$ (14).

AMANKONAH e Colaboradores (56) observaram marcantes alterações na solubilidade e comportamento eletrocinético de ambas as espécies minerais calcita e apatita quando submetidas a condicionamento em água contaminada por íons provenientes da rede cristalina de uma espécie sobre a outra, vice-versa, com a tendência de uma espécie modificar seu comportamento original no sentido de igualá-lo ao exibido pela espécie fornecedora das entidades químicas dissolvidas (figura 14). Este fenômeno foi explicado através da precipitação de calcita na interface apatita/solução, "mutatis mutandis" para a calcita. Estes mesmos autores (56) observaram drástica depressão na flotação de ambos os minerais quando seus respectivos sobrenadantes (*) eram utilizados como substitutos para a água destilada. Outros autores verificaram fenômenos semelhantes em sistemas envolvendo apatita, fluorita e calcita (15) (59).

MEHROTRA (39) ressalta que a presença de espécies iônicas dissolvidas na água de flotação influencia adversamente a flotação de apatita com oleato de sódio. Enquanto íons como SO_4^{2-} podem ser tolerados até valores como 900 ppm, íons tais como Ca^{2+} e Mg^{2+} podem afetar o processo em quantidades tão pequenas quanto 10 ppm. O autor sugere a adição de compostos capazes de atuar sobre estes íons Ca^{2+} e Mg^{2+} presentes na polpa através de complexação (EDTA), captura (zeólitas) ou precipitação (NaHCO_3). Estes procedimentos se mostraram eficientes no aumento da seletividade.

(*) - O termo sobrenadante foi utilizado com o intuito de se referir às águas utilizadas nos ensaios de microflotação que continham espécies iônicas oriundas da dissolução dos próprios minerais em questão.

Figura 14. Efeito do sobrenadante de calcitonina no potencial zeta da apatita (56).

CHAVES (60) verificou aumento na seletividade da flotação da fluorita com sulfonato de petróleo quando se utilizou silicato de sódio para remoção de cátions adsorvidos na interface mineral/solução.

LEAL FILHO (14) observou consideráveis aumentos na recuperação de P2O₅ na flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga, tanto em escala de bancada como piloto, quando se adicionava tripolifosfato de sódio (TFS) concomitantemente ao amido de milho na referida flotação (figura 15). O mesmo autor verificou que tal ação sinérgica TFS/amido também se estendia a outros modificadores da família dos polissacarídeos como a goma guar e a carboximetilcelulose. O mesmo não se verificou em relação a polifenóis (taninos). O Autor também tece algumas considerações quanto aos mecanismos de atuação TFS no Processo Serrana, sob dois enfoques distintos:

- i - na ação seqüestrante de cátions metálicos exibida pelo reagente;
- ii - na competição entre moléculas do coletor e TFS por sítios da interface calcita/solução, tornando mais efetiva a depressão deste mineral.

ASSIS e Colaboradores (61) propuseram a utilização do carbonato de sódio para precipitar e/ou complexar íons em solução na flotação de um tipo especial de minério de Jacupiranga que apresentava baixo desempenho. Em ensaios de bancada simulando ensaios contínuos ("locked cycle tests"), foi possível um acréscimo na recuperação de P2O₅ da ordem de 5,5%, para um teor de concentrado de $(31,5 \pm 0,5)\%$ de P2O₅. As razões para tal baixo desempenho apresentado por este tipo problemático de minério serão discutidas sob diferentes enfoques no decorrer deste trabalho.

Figura 15. Curvas de recuperação de P_2O_5 nas etapas rougher, cleaner e recleaner versus teores de concentrado nestas mesmas etapas para as situações envolvendo presença e ausência de amido/TFS (14).

2.4. Influência de Características Intrínsecas dos Minerais Calcita e Apatita na Flotação

Até os anos 60 era prática corrente, ao se estudar mecanismos de flotação, relegar a um segundo plano as características intrínsecas dos minerais como variável a ser considerada. Não obstante, já em 1963, KLASSEN e MOKROUSOV (62) atentavam para o fato de que diferenças aparentemente pequenas na composição e estrutura dos minerais, como a presença de impurezas mais finamente dispersas causadas pela ocorrência de soluções sólidas, substituições isomórficas ou processos de adsorção de minerais coloidais determinavam variações em características intervenientes na flotação como, por exemplo, a solubilidade dos minerais semi-solúveis.

WIPPO e MUROWCHICK (63), em 1967, reportaram a presença de vários elementos químicos em apatitas naturais além dos seus constituintes principais. Outros pesquisadores (64) (65) verificaram que, tanto em condições de laboratório, como na natureza, é possível a obtenção de fosfatos de cálcio com diferentes proporções de material amorfo.

Mais recentemente tem sido dada ênfase às heterogeneidades química, mineralógica e morfológica como fatores determinantes da interação de superfícies minerais com espécies químicas. Muitos resultados aparentemente discordantes de PIE ("Ponto Isoeletrico") e PZC ("Ponto de Carga Zero"), obtidos com um mesmo mineral, são atualmente explicáveis em termos dessas heterogeneidades (66) (67).

PARSONAGE e colaboradores (19) apresentaram evidências definitivas de que o desempenho da flotação de barita é altamente dependente de sua textura superficial e conteúdo de ferro.

Na Universidade Federal de Minas Gerais, início dos anos 80, desenvolveu-se um programa de pesquisas de caracterização de fosfatos brasileiros, dando ênfase a aspectos mais fundamentais, normalmente não contemplados numa caracterização dita simplesmente tecnológica. Semelhante atitude foi adotada porque diferenças notáveis em parâmetros tais como grau de liberação, composição mineralógica e distribuição granulométrica, etc., nem sempre eram capazes de explicar a refratariedade de alguns tipos de minérios de um mesmo depósito frente a um esquema padrão de flotação adotado para a jazida como um todo (21) (37) (68).

SILVA e colaboradores (21) caracterizaram apatitas de diversos depósitos brasileiros quanto à sua heterogeneidade de constituição, grau de cristalinidade e rugosidade superficial; correlacionando estes parâmetros com a flotabilidade exibida pelas diversas apatitas na microflotação com oleato de sódio. Pôde-se constatar um pronunciado efeito da heterogeneidade de constituição, um possível efeito da rugosidade e a não influência da cristalinidade na flutuabilidade das diversas apatitas, em função do pH, na presença de oleato de sódio a $5,10^{-5}$ M (figura 16).

ASSIS e colaboradores (20) (69), através de estudos de rugosidade superficial, granulação e microflotação com oleato de sódio estabeleceram correlações entre características dos minerais calcita e apatita dos depósitos de Jacupiranga (SP) e Itataia (CE) e sua resposta à flotação. Suas principais conclusões foram:

Figura 16. Flotabilidade de apatitas de diferentes depósitos brasileiros versus pH, na presença de oleato de sódio ($5,10^{-5}$ M) (21).

i - a maior flotabilidade exibida pela apatita de Jacupiranga em relação à de Itataia estaria relacionada ao fato de a primeira apresentar maior tamanho de grão (a de Itataia é criptocristalina), menor rugosidade superficial e menor teor de ferro;

ii - a menor flutuabilidade da calcita de Jacupiranga em relação aos minerais carbonatados de Itataia estaria relacionada ao fato de a primeira apresentar menor tamanho de grão e maior rugosidade superficial.

Os trabalhos de SILVA, ASSIS e colaboradores (20) (21) apresentaram grande contribuição para a definição da estratégia de flotação adotada para o minério fósforo-uranífero de Itataia. Em função das características intrínsecas apresentadas pelos minerais de Itataia frente aos de Jacupiranga, trocou-se a vã tentativa de flotação aniônica direta da apatita (Processo Serrana) pela flotação aniônica reversa da calcita, com sucesso (Processo CDTN - Núclebrás) (70).

A Serrana S.A. de Mineração, visando a uma melhor correlação entre o tipo de minério alimentado na usina de concentração e seu comportamento frente ao beneficiamento, iniciou em 1987 um amplo projeto de pesquisa denominado "Projeto Minérios Morro da Mina". Através de critérios mineralógicos e petrográficos detectados a nível macroscópico, definiram-se 5 tipos básicos de minério para a jazida do Morro da Mina. Os tipos definidos foram: Minério Calcítico Padrão, Minério Dolmítico, Minério Calcítico Oxidado, Minério Calcítico com Flogopita, Minério Calcítico com Olivina e outros (71). Maiores detalhes sobre estes minérios são apresentados e discutidos ao longo deste trabalho e mais particularmente no Anexo 2.

Através de um convênio entre a Fundação Cristiano Ottoni

(através dos professores do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais: Sônia Margarida de Assis, Armando Corrêa de Araujo e João Martins da Silva) e o Departamento de Tecnologia Mineral da Serrana S.A. de Mineração, sob a gerência do Engº Ricardo Neves de Oliveira, deu-se início a um trabalho sistemático de caracterização visando ao levantamento de características intrínsecas dos principais minerais constituintes dos 5 mais importantes tipos de minérios que compõem a jazida do Morro da Mina. Os estudos foram conduzidos através de microscopia/microsonda eletrônicas e microflotação em tubo de Hallimond. Os resultados destes estudos são apresentados na tabela 1 e figura 17. As informações mais importantes que podem ser extraídas deste trabalho são (32):

- i - a apatita do minério calcítico com olivina, por apresentar heterogeneidade química e física superficial mais pronunciada que as demais, exibiu a menor flotabilidade entre todas as patitas estudadas;
- ii - a mais baixa flotabilidade apresentada pelas calcitas dos minérios calcítico com olivina (33%) e calcítico oxidado (50%) não poderia ser explicada em termos de heterogeneidade física superficial, uma vez que todas as espécies apresentaram características semelhantes. Não obstante, a heterogeneidade química se mostrou como uma variável capaz de influenciar tal comportamento nos ensaios de microflotação (calcita do minério calcítico com flogopita x calcita do minério calcítico com olivina);
- iii - a apatita e a calcita do minério calcítico padrão, o minério de maior abundância na jazida, apresentaram mesmo nível de flotabilidade (71% x 75%) na presença de

Tabela 1 - Heterogeneidade química e física superficial de diferentes minerais da jazida do Morro da Mina e sua resposta à microflotação com oleato de sódio (32).

MINERAIS	MINÉRIO DE PROCEDÊNCIA	HETEROGENEIDADE SUPERFICIAL		FLOTABILIDADE COM OLEATO DE SÓDIO EM pH = 10.3
		QUÍMICA (*)	FÍSICA (RUGOSIDADE)	
Apatita	Calcítico Padrão	---	Faces lisas e rugosas	71%
Apatita	Dolomítico	---	Faces lisas	84%
Apatita	Calcítico Oxidado	Fe	Faces lisas e rugosas	77%
Apatita	Calcítico com flogopita	---	Faces lisas e rugosas	88%
Apatita	Calcítico com Olivina	S, Si	Faces rugosas	67%
Calcita	Calcítico Padrão	Mg	Faces lisas e rugosas	75%
Calcita	Dolomítico	Al, Si, Mg	Faces lisas e rugosas	75%
Calcita	Calcítico Oxidado	Mg, Si, Mg	Faces lisas e rugosas	50%
Calcita	Calcítico com flogopita	---	Faces lisas e rugosas	79%
Calcita	Calcítico com olivina	Si, Mg	Faces lisas e rugosas	33%
Dolomita	Dolomítico	Al, P, Si, Fe, Ba	Faces lisas e rugosas	70%
Dolomita	Calcítico com olivina	Al, P, Si, Fe, S	Faces lisas e rugosas	60%

(*) Elementos detectados nas análises realizadas em microsonda eletrônica com teores maiores que 5%.

Figura 17. Flotabilidade dos principais minerais componentes de 5 minérios do Morro da Mina na presença de tall-oil saponificado (32).

oleato de sódio em pH = 10,0;

iv - ensaios de microflotação com misturas apatita/mica (relação 1:1) mostraram queda de flotabilidade da apatita da ordem de 42% em relação à flotabilidade da apatita pura (minério flogopítico).

v - as micas do minério calcítico padrão e dolomítico padrão apresentaram flotabilidade consideravelmente maior que as micas dos demais minérios;

vi - a dolomita do minério dolomítico apresentou maior flotabilidade que a do minério calcítico com olivina (figura 17).

Os resultados acima apresentados servirão como valioso subsídio para a interpretação das causas do bom ou mau desempenho das 5 variedades de minério que compõem a jazida do Morro da Mina nos ensaios de flotação em bancada que serão apresentados e discutidos no capítulo 6 deste trabalho.

Em janeiro de 1989, por problemas de produção da mina, alimentou-se a usina de concentração (usina 320) com minério proveniente das bordas do depósito, ocasionando consequências catastróficas ao processo: recuperações de P2O5 menores que 50% acompanhadas de teores da ordem de 35% de P2O5. Estudos de caracterização e processo executados no então Centro de Tecnologia Mineral da Serrana S.A. de Mineração, mostraram que as características intrínsecas dos minerais em questão não explicavam completamente o mau comportamento do minério na usina.

Trocando-se os ácidos graxos de tall-oil por um coletor à base de sarcosinatos foi possível modificar radicalmente o mau desempenho da usina de concentração. A mudança, todavia, foi efetivamente implantada no 2º semestre de 1989 e, a partir de então, mudanças bruscas no desempenho do processo já não foram

mais verificadas em função de modificações no tipo de minério alimentado na usina de concentração (18).

2.5. Características Cristaloquímicas dos Minerais Apatita e Calcita

2.5.1. Cristaloquímica de Sólidos Versus Propriedades Interfaciais

A cristaloquímica exerce um importante papel na compreensão do comportamento dos minerais tanto em termos de estabilidade do composto formado como em termos de sua capacidade de interagir com o meio que o cerca: sua reatividade química e suas propriedades interfaciais (72).

Quando um sólido não poroso é imerso em água, a interface sólido/ar desaparece, criando-se uma interface sólido/líquido. Se ocorrer o processo inverso (emersão), uma interface sólido/líquido será destruída e ocorrerá a criação de uma interface sólido/gás. A variação da energia (*) que acompanha este processo pode ser experimentalmente medida através de técnicas calorimétricas, onde vale a relação (73):

$$\Delta E \text{ (em)} = Q \text{ (em)} = E \text{ (i,s)} - E \text{ (i,sl)} \quad \text{(equação 1)}$$

(*) A variação de entalpia (ΔH) é a soma entre a variação da energia interna (ΔE) e o produto da pressão (P) pela variação do volume (ΔV) do sistema: $\Delta H = \Delta E + P \cdot \Delta V$. Devido ao fato da variação do volume (ΔV) ser insignificante quando se trabalha com sistemas interfaciais, conseqüentemente $\Delta H \approx \Delta E$. Como $\Delta H \text{ (em)} = Q \text{ (em)}$, então $\Delta E \text{ (em)} = Q \text{ (em)}$.

onde:

ΔE (em) = variação da energia de emersão por unidade de área;

Q (em) = calor consumido na transformação por unidade de área;

E (i,s) = energia interfacial sólido/ar;

E (i,sl) = energia interfacial sólido/líquido.

HARKINS (74) define a energia de adesão $-\Delta E$ (ade) - como sendo a variação de energia interna envolvida quando um líquido é separado de um sólido, com a consequente regeneração de suas superfícies livres. Assim, a energia de adesão é:

$$\Delta E$$
 (ade) = E i,s - (E i,sl - E i,l) = ΔE (em) + E i,l (equação 2)

onde temos as seguintes grandezas por unidade de área:

ΔE (ade) = energia de adesão;

ΔE (em) = energia de emersão;

E i, s = energia interfacial sólido/gás;

E i, sl = energia interfacial sólido/líquido;

E i, l = energia interfacial líquido/gás.

Em outras palavras, a energia de adesão é igual à soma do calor de emersão e da energia interfacial do líquido. Esta última grandeza é determinada através de medidas da tensão superficial do líquido em função da temperatura:

$$E$$
 i,l = γ - T ($\partial \gamma / \partial T$)_P (equação 3)

onde:

γ : tensão superficial do líquido;

T: temperatura em que foi medida γ ;

$(\partial\gamma / \partial T)_p$: variação da tensão superficial do líquido com a temperatura à pressão constante.

No caso específico da água, o termo $(\partial\gamma / \partial T)_p$ assume o valor de $-0,162 \text{ mg/cm}^2\cdot\text{K}$, implicando em um valor de 120 erg/cm^2 para $E(i,1)$.

Energias de adesão entre a água a 25 C e alguns sólidos são apresentadas na tabela 2.

Os dados apresentados na tabela 2 mostram uma diminuição na energia de adesão de água a sólidos à medida que estes modificam o tipo de ligações químicas presentes em seu arranjo cristalino. Para o dióxido de estanho (cassiterita ?), cujos constituintes se encontram estruturados em três dimensões através de ligações iônicas, ocorre um valor de energia de adesão 171% superior ao exibido pela grafita, mineral cuja estrutura cristalina apresenta ligações covalentes e do tipo Van der Waals (ligações hidrofóbicas).

STEINER (75), estudando a separação entre fluorita e calcita por flotação via sistema contendo ácidos graxos e taninos, enfatizou o papel exercido pelo grau de hidratação dos minerais em questão (diretamente relacionados à energia de adesão da água ao sólido) e a seletividade na separação destes mesmos minerais. Segundo este autor, superfícies do mineral calcita apresentariam um campo eletrostático não homogêneo mais forte que superfícies do mineral fluorita em virtude de diferenças cristaloquímicas existentes entre estes minerais. A calcita, por esta razão, apresentaria superfícies mais hidratadas que a fluorita. Este último mineral, por conseguinte, apresentaria uma camada

Tabela 2 - Energias de adesão (a 25 C) da água a alguns sólidos apresentando diferentes tipos de ligações químicas.

SÓLIDOS	Energias de Adesão (erg/cm ²)	Ligações Químicas Presentes
Grafita	297 (73)	covalente - van der Waals
Fluorapatita	551 (*)	covalente - iônica
Hidroxiapatita	555 (*)	covalente - iônica
BaSO ₄ (barita ?)	610 (73)	covalente - iônica
SiO ₂ (quartzo ?)	720 (73)	covalente
SnO ₂ (cassiterita ?)	800 (73)	iônica

(*) Valores calculados segundo a equação 2 a partir dos dados reportados por SUZUKI (76).

hidratada mais fina e fracamente adsorvida através da qual moléculas de tanino seriam adsorvidas mais rapidamente que na calcita e, eventualmente, deslocadas mais rapidamente da superfície por moléculas do coletor que estivessem se adsorvendo. Um aumento na temperatura do sistema seria capaz de tornar a hidratação do mineral fluorita ainda mais fraca, favorecendo a seletividade. KHOSLA e BISWAS (77) criticam o trabalho de STEINER (75) no sentido de que este enfatiza em demasia a hidratação dos minerais e ignora o papel individual de cada reagente em sua adsorção através de sítios superficiais específicos.

Por outro lado, a anisotropia exibida por sólidos cristalinos no que diz respeito à distribuição espacial de seus constituintes fundamentais (átomos, íons ou moléculas) faz com que as energias interfaciais sólido/ar, sólido/líquido e, conseqüentemente, energia de adesão sólido/líquido sejam dependentes da orientação cristalográfica exibida pelo componente sólido da interface em questão (78).

SOMASUNDARAN e HANNA (15) ilustram, para o caso da fluorita, uma energia interfacial sólido/gás de 543 erg/cm² quando determinada segundo a orientação cristalográfica (111) e um valor de 1082 erg/cm² quando tal determinação é executada segundo (110).

GATOS (79) verificou em cristais de germânio marcantes diferenças em suas características interfaciais tais como: número de ligações químicas quebradas por cm², energia interfacial sólido/gás e reatividade química segundo três diferentes orientações cristalográficas: planos (100), (110) (111).

LEJA (78) atenta para o fato de que superfícies de galena são capazes de apresentar caráter tanto hidrofílico quanto

hidrofóbico em função da distribuição dos átomos de chumbo e enxofre em sua rede cristalina.

2.5.2. Cristaloquímica da Calcita

A estrutura cristalina do mineral calcita é muito simples de ser descrita e serve como paradigma para uma série de outros minerais constituídos por carbonatos monocatiônicos, desde que o raio do cátion seja menor ou igual ao do cálcio. É o chamado Grupo da Calcita, que é composto pelos minerais: magnesita, siderita, rodocrosita, smithsonita, etc... (80). Trata-se de minerais que se cristalizam no sistema romboédrico, apresentam clivagem boa segundo a direção (1011) e ainda exibem propriedades bastante peculiares, caracterizadas por altos índices de refração e alta birrefringência ocasionados pela forma plana do ânion carbonato. O mineral dolomita, embora composto pelos dois cátions bivalentes magnésio e cálcio, também apresenta as mesmas características acima mencionadas (72) (80). Carbonatos monocatiônicos, cujo raio dos cátions é maior que o raio do cálcio, cristalizam-se no sistema ortorrômbico e pertencem ao Grupo da Aragonita. É o caso dos minerais: cerussita, estroncianita, witherita, etc (72) (80).

Sempre que se desejar descrever a estrutura cristalina de carbonatos que se cristalizam no sistema romboédrico ter-se-á, a priori, que se fazer a escolha do sistema axial a ser adotado: sistema romboédrico ou hexagonal. Isto porque as células unitárias da dolomita e dos minerais do Grupo da Calcita podem ser visualizadas (72):

- i - como um romboedro agudo primitivo (figura 18a)
completamente descrito pelos parâmetros: o comprimento

Figura 18. Sistemas utilizados para descrever a estrutura cristalóquímica da calcita (72):

(a) Sistema romboédrico;

(b) Sistema hexagonal.

- a_1 , a_2 e a_3 das arestas e o ângulo α formado por quaisquer duas arestas que compõem o ápex do romboedro;
- ii - como um prisma hexagonal, (figura 18b) uma vez que a linha que conecta os ápices do romboedro constitui um eixo ternário. Deste modo, todos os pontos do reticulado cristalino podem ser descritos em função de um sistema axial hexagonal.

Neste trabalho, seguindo a abordagem de REEDER (72), adotar-se-á o sistema axial hexagonal, modernamente mais utilizado. A vantagem em se usar tal sistema axial reside na disposição dos eixos cristalográficos em relação um ao outro. Os três eixos a de igual comprimento se interceptam mutuamente formando ângulos de 120 graus entre si. Os três eixos a se situam em um plano perpendicular ao eixo c . Este arranjo torna visualmente mais simples os aspectos planares que ocorrem em diferentes níveis ou cotas ao longo do eixo c .

Os parâmetros a e c da cela unitária da calcita apresentam comprimento de 4,9896 e 17,0610 Å respectivamente (72).

Para descrição da estrutura da calcita, embora referências mais antigas (81) (82) utilizem a cela unitária verdadeira (romboedro agudo) e referências mais modernas (72) prefiram o modelo hexagonal, ambas as abordagens utilizam um terceiro modelo estrutural: a cela morfológica ou de clivagem, que traduz de modo mais claro o arranjo dos elementos constituintes da cela unitária na forma como se exibem grãos e/ou cristais após clivagem ocasionada por "stress". Tal cela morfológica é apresentada nas figuras 19a e 19b. É interessante observar através das figuras 18 e 19 que a altura da cela romboédrica é o dobro da altura da cela morfológica.

Figura 19. Cella morfológica ou de clivagem da calcita (72):

(a) Cella morfológica inserida nos sistemas hexagonal e romboédrico;

(b) Cella morfológica e seus constituintes.

REEDER (72) desaconselha o uso deste último modelo, utilizando os argumentos:

- i - o modelo não traduz a cela unitária real;
- ii - a cela unitária exibida pelo modelo morfológico não existe;
- iii - as dimensões e o número de constituintes da cela em questão são muito diferentes da cela real.

Apesar de todos os inconvenientes listados por REEDER (72), o modelo morfológico é adotado em vários livros-texto de mineralogia (80) e cristalografia (83) (84).

Descrivendo a estrutura da calcita, tomando como base a cela morfológica e utilizando o sistema axial hexagonal para definir famílias de planos e orientações cristalográficas, temos:

- i - planos perpendiculares ao eixo z (coincidente com o eixo c cristalográfico) são compostos somente por íons cálcio ou carbonato. Estes planos de composição química homogênea se alternam paralelamente a (0001) (figura 20a) (72) (80);
- ii - planos de clivagem paralelos a (1011) ou $(10\bar{1}1)$ são planos compostos por íons cálcio e carbonato em arranjo compacto, onde a distância entre dois íons cálcio presentes em cada vértice é de 6,42 Å (figura 20b) (80) (84).

Figura 20 Arranjo dos constituintes elementares (CO_3^{2-} e Ca^{2+}) da rede cristalina da calcita em planos de sua cela morfológica.

(a) Planos paralelos a (0001) (84);

(b) Planos paralelos a $(10\bar{1}1)$ (72) (80).

2.5.3. Cristaloquímica da Fluorapatita

A fluorapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ nada mais é que um membro do Grupo da Apatita, assim como o são a carbonatoapatita, hidroxiapatita, cloroapatita, etc.

BETEJTIN (80) define o Grupo da Apatita através da fórmula: $\text{A}_2(\text{XO}_4)_3\text{Z}$, onde a posição A admite os cátions: Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} e terras-raras; a posição Z admite os ânions F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , O^{2-} . A posição X é quase sempre ocupada por P, embora raramente possam também ocorrer Si e S.

Com relação aos demais minerais do Grupo da Apatita, a fluorapatita é o mineral predominante no carbonatito de Jacupiranga. Por esta razão, o enfoque cristaloquímico incidirá sobre este mineral. Além disto, ao longo deste trabalho, sempre que se mencionar o termo apatita, será com a intenção de se referir à fluorapatita.

Análises químicas bastante completas efetuadas na Universidade de Clausthal com a fluorapatita de Jacupiranga e reportadas por BÜTTNER (27) são apresentadas na tabela 3.

A fluorapatita cristaliza no sistema hexagonal, onde os parâmetros cristalográficos a e c apresentam os valores de 9,367 Å e 6,884 Å respectivamente (80).

A estrutura cristalina da apatita é conhecida desde 1930, (85). SLANSKY (86), em um trabalho bem mais recente, didaticamente assim apresenta a estrutura deste mineral:

- i - tomando como referência um plano paralelo à direção (0001) e assumindo uma cota $z = 0$ (z coincidente com o eixo c cristalográfico) para este plano, teremos dois planos de simetria $z = 1/4$ e $z = 3/4$ (figura 21a).

Tabela 3 - Composição química da fluorapatita predominante na jazida do Morro da Mina (27).

COMPOSTOS, ELEMENTOS OU ÍONS ANALISADOS	% (EM PESO)
CaO	54,900
CO ₂	0,000
P ₂ O ₅	41,920
-	
F	2,090
-	
Cl	0,000
Fe	0,023
Al ₂ O ₃	0,010
SrO	0,100
MnO	0,017
Na ₂ O	0,180
K ₂ O	0,025
BaO	0,000
MgO	0,030
Óxidos de terras-raras	0,160
TOTAL	99,455

Figura 21. Planos de simetria (a) e eixos ternários (b e c) da estrutura cristalina da fluorapatita (86).

Perpendicularmente ao plano de referência (0001), íons cálcio e oxigênio se alternam ao longo de colunas paralelas ao eixo c (figura 21b e c);

- ii - os eixos das referidas colunas constituem eixos ternários de simetria e apresentam íons cálcio nas cotas $z = 0$ e $z = 1/2$, isto é, entre os planos de simetria. Tais íons cálcio são denominados cálcio I e, se projetados sobre o plano de referência (0001), passam a constituir os vértices de hexágonos regulares de aproximadamente 5,3 Å de aresta (figura 22a);
- iii - as colunas de átomos CaI - O referidas nos itens i e ii são estruturadas de maneira tal que cada íon cálcio I coordena 9 átomos de oxigênio: 3 no plano próximo superior, três no plano próximo inferior e três aproximadamente na mesma cota (figura 21b);
- iv - átomos de fósforo ocorrem nos planos de simetria, interligando as colunas verticais CaI-O. Cada fósforo é ligado a quatro oxigênios para que se formem os tetraedros PO_4^{3-} (figura 21c);
- v - a projeção das colunas CaI-O e tetraedros $(PO_4)^{3-}$ sobre o plano de referência (0001) mostra hexágonos cujos contornos são constituídos de densa ocorrência de elementos constituintes (CaI, O, P) e centros praticamente vazios (figura 22a). Por estes centros passam eixos senários de simetria perpendiculares a (0001), eixos de verdadeiros túneis ou canais peculiares à estrutura do mineral;

Figura 22. Projeção da estrutura cristalina da apatita sobre (0001) (86).

(a) Projeção das colunas CaI-O e tetraedros de PO₄ associadas a estas colunas;

(b) Projeção de toda a cela unitária.

- vi - os eixos senários de simetria contêm o íon flúor nas posições $z = 1/4$ e $z = 3/4$, alinhados colunarmente. Nos mesmos planos ($z = 1/4$ e $z = 3/4$) onde jazem os íons flúor, ocorrem também íons cálcio II que constituem os vértices de um triângulo equilátero de lado medindo aproximadamente $2,2 \text{ \AA}$, cujo centro é ocupado por um íon flúor (figura 22b);
- vii - a rede cristalina da apatita exhibe, por conseguinte, duas categorias de íons cálcio: íons cálcio I e cálcio II alinhados ao longo de eixos de simetria senários. Cálcio I encontram-se nos planos $z = 0$ e $z = 1/2$, enquanto cálcios II encontram-se nos planos $z = 1/4$ e $z = 3/4$;
- viii - a cela unitária da apatita constitui, pois, um prisma regular de base rombóide (figura 23), composto por quatro íons cálcio I, seis íons cálcio II, seis átomos de fósforo, dois íons flúor e vinte e quatro átomos de oxigênio.

Cristais de apatita normalmente exibem as formas prismática hexagonal e/ou acicular, onde as faces mais comuns são os planos verticais (1010) , $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$ e $(\bar{1}0\bar{1}0)$; os planos basais (0001) e ainda planos intermediários $(10\bar{1}1)$, $(11\bar{2}1)$ e $(21\bar{3}1)$, etc. (80) . Estes planos são ilustrados na figura 24.

A natureza e forma de distribuição dos constituintes elementares da fluorapatita no espaço tridimensional condicionam vários aspectos que lhe são peculiares:

Figura 23. Estrutura cristalina da fluorapatita vista em perspectiva (86).

(a) Perspectiva mostrando íons flúor sozinhos;

(b) Perspectiva segundo uma vista completa da cela unitária.

M = Plano $(10\bar{1}0)$ e correlatos.

X = Plano $(10\bar{1}1)$ e correlatos.

M = Plano $(10\bar{1}0)$ e correlatos.

X = Plano $(10\bar{1}1)$ e correlatos.

P = Plano (0001)

S = Plano $(11\bar{2}1)$

M = Plano $(10\bar{1}0)$ e correlatos.

X = Plano $(10\bar{1}1)$ e correlatos.

P = Plano (0001)

S = Plano $(11\bar{2}1)$

N = Plano $(21\bar{3}1)$

Figura 24. Planos normalmente exibidos por cristais, partículas ou grãos de fluorapatita (80).

- i - a ocorrência de faces (2131) (figura 24) em seus cristais indica a ausência de planos verticais de simetria (80). Tal fenômeno corrobora o fato da clivagem ser basal (0001), embora classificada por BETEJTIN (80) como má;
- ii - se a fratura de um grão de apatita estiver ocorrendo no sentido de criar duas novas faces com orientações (1010) ou correlatas, ao longo de planos (0001) perpendiculares às duas novas faces criadas, estariam sendo rompidas ligações do tipo: F - CaII, CaII - O, Ca I - P, CaI-O e O - O;
- iii - se um grão de apatita estiver sofrendo clivagem e criando duas novas faces (0001); ao longo de planos verticais (1010) perpendiculares a (0001) deverão ocorrer apenas quebras de ligações entre Ca I - O e Ca I - P. Talvez seja este o motivo da clivagem existente ser paralela a (0001) e não paralela ao plano (1010) ou correlatos;
- iv - a ocorrência de estrias ao longo dos planos verticais (1010), (10 $\bar{1}$ 0), ($\bar{1}$ 010), ($\bar{1}$ 0 $\bar{1}$ 0) pode estar associada à existência dos canais que ocorrem na estrutura do mineral: canais de eixos senários e ternários cujos diâmetros são 3,5 Å e 2 Å respectivamente;
- v - a existência de múltiplos canais na estrutura cristalina do mineral faz com que esta se assemelhe à das zeólitas, permitindo intensa troca de íons com o meio aquoso e justificando a existência de diversos minerais do Grupo da Apatita, assim como a grande variedade de composição química exibida por um mesmo mineral do grupo (86) (87) (88);

vi - planos estruturais verticais - paralelos a uma das direções (1010) , $(10\bar{1}0)$, $(\bar{1}010)$, $(\bar{1}0\bar{1}0)$ - apresentam a distribuição espacial de seus constituintes elementares segundo o arranjo exibido na figura 21. Planos estruturais horizontais - paralelos a (0001) - apresentam tal distribuição segundo arranjo exposto na figura 22.

2.6. Influência do Estado de Agregação/Dispersão dos Minerais na Flotação

Segundo PARFITT (89) e, mais claramente explicado em língua portuguesa por ARAUJO e GALERY (90), o termo dispersão é usado para se definir o processo completo de incorporação de partículas sólidas finamente subdivididas num meio líquido, de maneira tal que o produto final resulte num estado uniforme de distribuição de partículas sólidas no líquido.

O estado de agregação de um sistema disperso se refere à estabilidade termodinâmica da dispersão como tal, geralmente em função do tempo. Partículas de dispersões instáveis tendem a se agregar, minimizando sua energia interfacial, e a se segregar do meio, minimizando sua energia potencial (91).

O estado de agregação pode ser inferido a partir de propriedades a ele associadas e quantificado pelo grau de agregação/dispersão, que constituiu uma medida relativa. ARAUJO e GALERY, na referência (90), apresentam e discutem diversas técnicas para a determinação do grau de dispersão/agregação de sólidos em suspensão aquosa.

A estabilidade de um sistema disperso pode ser minimizada através do aumento do grau de agregação entre as partículas.

Para efetivamente conseguir tal intento, faz-se uso de reagentes químicos, a saber (91):

- i - através do emprego de eletrólitos capazes de efetuar modificações adequadas nas características das duplas camadas elétricas das partículas agregantes. Neste caso a agregação se dá por coagulação;
- ii - através da atuação de polímeros, atuando por pontes de ancoragem entre seus sítios ativos e as superfícies das partículas. Agregação por floculação;
- iii - através da adição de hidrocarbonetos, que agregam partículas de hidrofobicidade natural ou induzida. Agregação por aglomeração.

O fenômeno de agregação/dispersão é bastante estudado pela química dos colóides e de superfícies (89) (91) (92). A teoria clássica que estuda a coagulação de colóides liofóbicos é conhecida por DLVO (Dejarguin/Landau/Verveij/Overbeek) que se limita a sistemas idealizados descritos eletricamente pelo modelo da Dupla Camada Elétrica de Gouy-Chapman, onde a tendência à agregação ou dispersão exibida por duas partículas (avaliada através da energia total de interação) é um balanço entre forças atrativas de Van der Waals/London versus forças relativas às interações entre as duplas camadas elétricas de ambas as partículas (91).

No caso de polpas minerais, ARAUJO e DA LUZ (91) argumentam que: "usualmente apresentam complexidade muito maior que a dos sistemas descritos pela teoria DLVO. Partículas com íntima associação com o solvente e espécies dissolvidas ou adsorvidas, altas concentrações de sólidos em relação às usualmente

consideradas, polidispersão e heterogeneidade de composição tornam difícilíssimo o estabelecimento de teoria quantitativa de agregação. Nesse caso, a estabilidade das dispersões envolve, além das interações citadas, complexos efeitos entrópicos, de pontes e de solvatação. Portanto, a agregação não é fruto de simples balanço de forças atrativas e repulsivas. Efeitos estéricos, os quais surgem da superposição de camadas de adsorvatos, apresentam importância nos sistemas minerais. Quando há afinidade entre as camadas externas adsorvidas sobre as partículas e o meio (água), ocorre tendência à estabilização (peptização); quando as partes expostas apresentam pouca afinidade com o meio, há tendência à agregação, devida à menor energia livre de Gibbs na configuração de interpenetração das partes hidrofóbicas".

O estado de agregação/dispersão de partículas em polpas minerais tem se tornado uma variável cujo controle vem demonstrando ser importante na concentração de minerais por flotação.

Para GAUDIN (93), a agregação da polpa é condição "sine qua non" para que ocorra a flotação de partículas minerais. COELHO (94) observou correlação direta entre grau de agregação e resposta à microflotação com oleato de sódio e amina para amostras purificadas de apatita e quartzo, respectivamente. O interessante de tais resultados é que os máximos de flotabilidade da apatita coincidiram com seus máximos de agregação, enquanto que para o quartzo os máximos de flotabilidade coincidiam com máximos de dispersão. Este último fenômeno também foi observado por GALERY e PERES (95) para o mineral Willemita.

DA LUZ (96) verificou que máximos e mínimos das curvas de

flotabilidade dos minerais calcita, dolomita e apatita da jazida de Itataia coincidiam com os máximos e mínimos de suas respectivas curvas de agregação. Tal correlação não foi verificada para os três minerais na presença de agentes agregantes e/ou dispersantes.

OLIVEIRA (97), estudando a separação dos minerais fluorita e cassiterita por flotação, verificou que através do controle da dosagem do coletor (ácido oléico) na faixa de $1 \cdot 10^{-5}$ a $1 \cdot 10^{-4}$ M, pH = 8, era possível se obter agregação da fluorita e dispersão da cassiterita. Ensaio de microflotação no mesmo nível de pH, demonstraram que semelhante controle da concentração do ácido oléico possibilitava a flotação da fluorita (mais agregada) em uma magnitude muito superior à da cassiterita (mais dispersa).

2.7. Aspectos Cinéticos da Flotação

2.7.1. A Complexidade do Tema

A relação existente entre a recuperação de espécies minerais flotadas e o tempo dispendido para a ocorrência do evento vem sendo estudada desde 1935. ARBITER e HARRIS (98), em um meticuloso levantamento do estado-da-arte até o princípio dos anos 60, registraram o fato de que todos os resultados até então conhecidos deveriam ser encarados apenas como exploratórios, servindo apenas para ilustrar a complexidade do fenômeno. Estes autores também aconselhavam os futuros pesquisadores a se imbuírem da total abrangência física e matemática que requer a solução/compreensão do problema, assim como da necessidade do uso de técnicas experimentais avançadas e de recursos computacionais para a correta geração e interpretação de dados que retratassem a

realidade.

Decorridas mais de três décadas, pouco se avançou no sentido de utilizar parâmetros cinéticos para deliberado controle do processo de flotação, ou sequer o uso de diferenças na velocidade de flotação de minerais úteis ou de ganga para aumentar a seletividade do processo (99). Dentro do universo deste levantamento bibliográfico, algum progresso tem sido verificado no controle e interpretação da cinética de flotação de minerais através da adição de reagentes (100) (101) (102), embora se tenha tentado com êxito, em escala de laboratório, caracterizar o comportamento de minerais frente à flotação via parâmetros cinéticos (103) (104) (105).

CHAVES (*) verificou em escala de bancada, que para algumas espécies de carvão brasileiras existia um "tempo de espera" antes de se iniciar a flotação destas espécies quando não se proporcionava ao sistema o devido tempo de condicionamento com o coletor. Este "tempo de espera" diminuía na exata proporção que se aumentava tal tempo de condicionamento com o coletor. Este "tempo de espera" nada mais é que a resposta do sistema à carência de um adequado tempo de condicionamento polpa/coletor.

OLIVEIRA (97), estudando a cinética de flotação da cassiterita em diferentes faixas granulométricas verificou:

- i - adequação dos resultados recuperação x tempo a um modelo de primeira ordem em relação à concentração de partículas na célula de flotação;
- ii - correlação entre constante cinética de cada fração granulométrica e o diâmetro das partículas. Enquanto a fração granulométrica mais grosseira apresentou

(*) CHAVES, A.P. - Comunicação pessoal.

constante cinética (K) de $0,96 \text{ min}^{-1}$, a fração mais fina apresentou $K = 0,10 \text{ min}^{-1}$;

- iii - necessidade de maior quantidade de coletor para a efetiva flotação das partículas mais grosseiras (-74 + 53 μm) e também que sua menor velocidade de flotação em relação às partículas de tamanho intermediário não decorre necessariamente de um consumo desproporcional do coletor pelas partículas finas.

No que tange a minerais tipo sal, destaca-se o trabalho de CELEDA e colaboradores (106) que analisaram a cinética de flotação dos minerais calcita e fluorita na presença de ácido oléico/extrato de quebracho em escala de laboratório. Por intermédio de parâmetros cinéticos obtidos através de modelamento matemático, foi possível detectar a existência de um tempo de retardo para a flotação de determinadas frações granulométricas; flotação esta, diretamente influenciada pela dosagem de extrato de quebracho e níveis de pH.

2.7.2. A Flotação vista como um Processo Cinético

Parece, aos olhos do Autor, que já se encontra definitivamente sedimentado e largamente aceito o conceito de que a cinética de flotação de minerais pode ser representada por uma equação de primeira ordem no mínimo dentro de certas condições experimentais. Tal representação, baseada no mesmo conceito, poderia ser apresentada de várias maneiras:

- i - KELLY e SPOTTISWOOD (99) o fazem através das equações 4 e 5, abaixo:

$m = m_i \exp(-Kt)$, (Equação 4) onde m_i e m são, respectivamente, as massas presentes na polpa no início

do processo (m_i) e em um determinado instante t . K é uma constante cinética.

$m = m_i (1 - p)^n$ (equação 5), onde m_i e m são, respectivamente, as massas presentes na polpa inicialmente (m_i) e após o decorrer de n estágios de flotação (m). O parâmetro p é a probabilidade de flotação exibida pelas partículas presentes no sistema;

ii - BELOGLASOV (107) (108), em uma abordagem pioneira, utilizava a equação:

$\ln (1/(1-R)) = Kt$ (Equação 6), onde R é a recuperação de uma determinada espécie mineral e K , uma constante cinética específica para o mineral, englobando características de processo, equipamento, aeração, etc..

iii - Outros autores (98) (103) (105), preferiram escrever a equação 6 ou variantes da mesma na forma exponencial:

$R = 1 - \exp (-Kt)$ (Equação 7) onde os parâmetros K e R são definidos no item ii.

Notável nestas equações é a complexidade dos parâmetros K (equações 4, 6 e 7) e p (equação 5), que incluem uma ampla gama de aspectos de fenômenos de transporte, probabilísticos, hidrodinâmicos, físico-químicos, natureza de espécies minerais presentes, distribuição granulométrica de espécies, etc. Tal complexidade é drasticamente retratada por TRAHAR e WARREN (109) que reportaram numerosas e diferentes modificações introduzidas por vários autores no modelo cinético de primeira ordem para o ajuste de valores experimentais. O trabalho de WARREN e TRAHAR (109) reflete um esforço generalizado de diferentes pesquisadores que tentam harmonizar em uma abordagem holística aspectos tão complexos e diferenciados, porém assaz importantes na determinação do comportamento cinético da flotação de espécies

minerais.

Uma outra linha de pesquisadores (110) (111) preferem segmentar o processo como um produtório de eventos onde a independência dos mesmos levaria a um modelo de 1ª ordem. Ocorrendo uma interdependência entre os diferentes eventos, ocorreria uma alteração na ordem do processo.

Segundo IMAIZUMI e INOUE (110), a flotação deve ser vista como uma sucessão de eventos:

- i - encontro partícula/bolha;
- ii - adesão partícula/bolha e transporte do conjunto até o início da coluna de espuma;
- iii - precipitação seletiva de gás sobre partículas hidrofóbicas ou hidrofobizadas em meio aquoso;
- iv - transporte das partículas minerais na coluna de espuma.

Partículas hidrofobizadas teriam no evento i o fator determinante em sua velocidade de flotação, enquanto partículas hidrofílicas arrastadas para o flutuado teriam no evento iv o fator determinante de sua velocidade de flotação. De qualquer maneira e independentemente dos eventos causadores da ida de partículas para o produto flotado, se o número de partículas flotadas por unidade de tempo for proporcional ao número de partículas do sistema, o processo será descrito por uma equação de 1ª ordem (equações 4, 5, 6, 7), ainda que o mecanismo de flotação não seja necessariamente simples e envolva todos os eventos apresentados (110). Neste caso, a equação 6 assumiria o aspecto retilíneo esboçado na figura 25.

Desvios da equação 6 e, conseqüentemente, da dependência linear de $\ln (1/(1-R)) \times t$ estariam associados a mudanças na velocidade de flotação do processo e alterações na lei de primeira ordem (110) (111).

Figura 25. Possíveis representações gráficas da recuperação de uma determinada espécie mineral em função do tempo de flotação (108).

TOMLINSON e FLEMMING (111) imbuídos do mesmo propósito do de INOUE e IMAIZUMI (110) dividem o processo em eventos onde cada etapa apresenta uma probabilidade de ocorrência. Estes mesmos autores (111) classificam um processo de primeira ordem como "flotação livre", isto é, as condições de independência entre as espécies minerais frente aos eventos são tais que as bolhas encontram-se esparsamente lotadas por partículas e em nenhum tempo ocorre deficiência na disponibilidade de superfície de bolhas para a adesão de partículas "candidatas" à flotação. Neste caso, a velocidade de flotação é de primeira ordem em relação à concentração das partículas existentes na polpa, conforme estabelecido nas equações 4, 6 e 7.

Na situação em que as bolhas de ar encontram-se saturadas de partículas, os mesmos autores (111) classificam o processo como "flotação inibida", onde a velocidade de flotação não é dependente da concentração de partículas existentes na polpa (ordem zero) e sim da taxa de aeração fornecida ao sistema.

Uma terceira possível situação descrita por TOMLINSON e FLEMMING (111) é a "flotação transiente". Trata-se de uma transição de ordem zero para a ordem primeira. A velocidade de flotação, neste caso, é influenciada tanto pela disponibilidade de espaço em bolhas de ar como pela concentração de partículas "candidatas" à flotação (111).

Uma interessante contribuição à interpretação da cinética de flotação de minerais foi dada por BELOGLASOV (107) e relatada por SUTULOV (108) onde, através de uma representação gráfica do

fenômeno via equação 6, pode-se caracterizar o desempenho da flotação de um mineral através do aspecto da curva recuperação x tempo exibida pelo mesmo. Tal representação é ilustrada na figura 25 de onde, através das representações gráficas do tipo A, B ou C poderiam ser retiradas algumas preciosas informações:

- i - o desenvolvimento normal de um processo de flotação estaria associado a uma reta (B) cuja inclinação seria função de variáveis intrínsecas ao mineral e/ou ao processo. Refere-se esta situação a um modelo de primeira ordem, onde a independência de eventos (110), ocorrência de flotação livre (111) e concentração de partículas na polpa seriam fatores característicos;
- ii - desvios da forma retilínea estariam associados a anomalias no desenvolvimento do processo versus tempo: curvas A e C. Neste caso estaria ocorrendo um desvio do modelo de 1ª ordem por interdependência de eventos ou outros fatores intrínsecos;
- iii - a curva convexa (C) chamaria a atenção para problemas, como liberação deficiente, "slime coating", carência de reagentes, saturação de bolhas por partículas, etc...
- iv - a curva côncava (A) significaria um favorecimento do processo, como ativação do mineral útil, melhor desempenho de reagentes, etc...

2.7.3. Velocidade Específica de Flotação Versus Seletividade do Processo

SUTULOV (108) destaca a importância de um índice cinético bastante fácil de ser calculado e, segundo o mesmo, contribui para uma melhor avaliação do processo de flotação: a velocidade

específica de flotação (Q).

$$Q_i = p_i / C.V \quad (\text{equação 8})$$

onde:

Q_i : velocidade específica de determinada espécie mineralógica i (adimensional);

P_i : quantidade em g/l da espécie mineralógica i que flota em 1 minuto;

C : concentração em litros da espécie mineralógica i na polpa;

V : volume de água, expresso em litros, na célula de flotação.

A velocidade de flotação de um mineral i será tantas vezes maior que a velocidade de um mineral j quantas vezes maior for a abundância de i em relação a j na polpa de flotação. A importância da utilização da velocidade específica de flotação reside, então, no fato de que esta é capaz de eliminar a abundância de um mineral no minério como um fator determinante do processo de flotação de minerais (112).

Ao se compararem as velocidades específicas de flotação de dois minerais, pode-se chegar à velocidade relativa de flotação (Q_r) de um mineral em relação a outro.

$$Q_r(i,j) = Q_i / Q_j \quad (\text{equação 9})$$

Em um processo de flotação que separa duas espécies mineralógicas i e j, se $Q_r(i,j)$ for igual à unidade ($Q_i = Q_j$), então não haverá eletividade no processo. Se $Q_r(i,j)$ for um número grande, o processo estará operando com grande seletividade (112).

2.7.4. Tempos de Indução

No processo de flotação, para que a união partícula/bolha tenha sucesso, é necessário que dois critérios básicos sejam atendidos (113):

- i - um critério termodinâmico, onde a adesão partícula/bolha somente será possível se ocorrer um decréscimo na energia livre das interfaces envolvidas no fenômeno. Esta condição é estabelecida através da ação de agentes coletores que proporcionam o desenvolvimento de um ângulo de contato favorável;
- ii - um critério cinético, onde uma barreira energética deve ser vencida para que ocorra a adesão partícula/bolha. Essa barreira energética é melhor compreendida se for apresentada como uma resistência natural ao adelgaçamento exibida por filmes líquidos existentes ao redor de partículas e bolhas que se aproximam e que são capazes de impedir um contato mais íntimo entre ambas. O adelgaçamento destes filmes líquidos é condição "sine qua non" para coleta da partícula pela bolha.

Enquanto os coletores são utilizados para a regulação de tensões interfaciais (obediência ao critério termodinâmico), espumantes são utilizados para modificar interações eletrostáticas inerentes a cargas elétricas existentes na superfície de partículas e bolhas, durante as colisões, favorecendo o adelgaçamento e conseqüente ruptura do filme aquoso existente entre ambas e propiciando a adesão partícula/bolha (obediência ao critério cinético) (113), figura 26.

Figura 26. Mecanismos de interação partícula-bolha com ênfase no adelgaçamento do filme líquido existente entre ambas (113).

BANSAL e BISWAS (114) argumentam que a idéia tradicional de que o coletor é atuante na interface sólido/líquido e o espumante na interface líquido/gás é muito simplista e apresentam resultados bastante convincentes para o sistema rutilo/oleato de sódio/éteres poliglicólicos (matéria ativa dos espumantes DOW 200 e DOW 250), onde a ação sinérgica de espécies oleato, oléico e éteres poliglicólicos foi capaz de aumentar substancialmente a recuperação do mineral rutilo em ensaios de flotação em escala de bancada. Estes autores concluem que o contato partícula/bolha em um sistema de flotação é devido a interações mútuas entre as diversas espécies de moléculas de agentes tensoativos existentes no sistema (tanto ionizadas como não-iônicas) presentes no sistema. Estas alterações ocorreriam tanto na interface sólido/líquido como na líquido/ar.

Em sistemas de flotação onde os coletores por si mesmos exercem o papel de agentes espumantes (como o caso do tall-oil e aminas por exemplo), tensoativos não-iônicos podem exercer um valioso papel no sentido de se cumprir o critério cinético acima apresentado para melhorar o desempenho da flotação. Tal fato foi verificado experimentalmente para o sistema amina/quartzo e reportado na referência (115).

Colisão entre partículas e bolhas pode não conduzir a uma adesão entre estas em virtude de repulsões eletrostáticas que ocorrem ao se interpenetrarem as respectivas duplas camadas elétricas. Para que ocorra a adesão, é necessária uma redistribuição de cargas tanto na superfície da partícula como na da bolha dentro de um intervalo de tempo menor que o tempo de contato partícula/bolha (113).

Se chamarmos de tempo de indução o tempo requerido para que ocorra a adesão partícula/bolha, este deverá ser obrigatoriamente menor que o tempo de contato para que a adesão se efetive, cumprindo assim o critério cinético necessário a um bom desempenho da flotação (113).

A observância do critério termodinâmico, isto é, o de rebaixamento das energias interfaciais, a princípio assume um caráter conflitante com os requisitos cinéticos, uma vez que (113):

- i - um rebaixamento máximo das energias interfaciais implicaria em uma monocamada compacta de agentes surfactantes. Isto implicaria em um filme adsorvido que se comportaria como um filme sólido ou líquido condensado;
- ii - a existência de filmes moleculares mais compactos nas interfaces envolvidas atrasaria a redistribuição de cargas eletrostáticas ao longo das interfaces e, como consequência, aumentaria o tempo de indução.

Em função do que se disse acima, o bom desempenho de uma flotação poderia estar associado a um compromisso harmônico entre os critérios termodinâmico e cinético. Medidas da energia interfacial líquido/gás poderiam constituir um indicativo indireto de tal compromisso. Energias interfaciais muito próximas a 70 erg/cm^2 poderiam indicar carência de surfactantes, enquanto energias muito baixas poderiam indicar excesso. Tais observações, se balizadas com resultados metalúrgicos, constituiriam um valioso instrumento para monitoramento do processo a nível industrial.

Trata-se de uma das preocupações deste trabalho.

2.8. Métodos de Avaliação do Desempenho de Separações de Minerais

A todo instante o engenheiro tratador de minérios se encontra envolvido em situações práticas onde tem que escolher, dentre vários procedimentos de separação de minerais, aquele que é mais adequado. Embora fatores de ordem econômica possam influenciar uma eventual escolha, a "excelência técnica" de uma separação de minerais é uma meta que todos, via de regra, almejam.

Um processo de concentração pode ser avaliado sob dois parâmetros:

- i - um parâmetro qualidade, onde o que importa são os teores do(s) elemento (s) valioso do concentrado. O parâmetro qualidade define se o concentrado produzido se encontra-se dentro das especificações de quem irá utilizá-lo em processos posteriores;
- ii - um parâmetro quantidade, onde a preocupação é a com a recuperação dos elemento(s) valioso(s) que foram para o concentrado.

A busca de um número capaz de exprimir o grau de excelência técnica com que se processa uma separação entre minerais é, pois, bastante útil, uma vez que congrega os parâmetros qualidade (teor de elemento útil no concentrado) e quantidade (recuperação do elemento útil). Deste modo fica mais fácil estudar variações no desempenho de um processo em função de outras variáveis, como: concentração de reagentes, tempo de flotação, etc.

SCHULZ (116) compilou o esforço desenvolvido por vários pesquisadores, entre 1913 e 1970, no sentido de encontrar uma expressão algébrica capaz de definir a "excelência ou perfeição

técnica" de uma separação de minerais. Após apresentar e discutir a aplicação de mais de 30 expressões diferentes para quantificar este efeito, tal autor propõe a utilização de um parâmetro denominado: Eficiência de Separação que, neste trabalho, será representado pela letra E. Este parâmetro é calculado pelas expressões algébricas:

$$i - E = \frac{\text{(Recuperação do útil no concentrado)}}{\text{(Recuperação da ganga no concentrado)}} \text{ ou}$$

$$ii - E = \left[\frac{(a - r)}{(c - r)} \right] \times \left[\frac{c/a - (cm - c)}{(cm - a)} \right] \times 100$$

a: teor de P2O5 na alimentação;

c: teor de P2O5 no concentrado;

r: teor de P2O5 no rejeito;

cm: teor de P2O5 máximo possível no concentrado, que é igual a 42% no caso da apatita de Jacupiranga;

$(a-r)/(c-r)$: recuperação em massa;

c/a : fator de enriquecimento do concentrado em elemento útil;

$(cm - c)/(cm - a)$: fator de contaminação do concentrado pela ganga.

Em outras palavras, a Eficiência de Separação (E) entre o mineral útil e os de ganga pode ser visualizada como sendo a percentagem em massa do mineral útil alimentado no processo de concentração que realmente sofreu completa separação em relação à ganga. A massa restante foi distribuída ao acaso tanto no concentrado como no rejeito.

De acordo com a definição de DE HOLLANDA (*), o termo

(*) DE HOLLANDA, A.B.- Pequeno Dicionário da Língua Portuguesa. Companhia Editora Nacional, Rio de Janeiro, 1987.

eficiência é definido como "ação ou virtude de produzir um efeito". Se o efeito desejado é ter um concentrado rico em determinado mineral útil (apatita) e um rejeito pobre deste mineral, o termo eficiência de separação entre apatita e ganga seria adequado para definir esta ação, virtude ou capacidade do processo em executar a separação entre estes dois minerais. Segundo este mesmo dicionarista, seletivo é a "qualidade de quem pratica a seleção". Este termo, por sua vez, é definido como sendo "ação de executar uma escolha fundamentada", ou seja, criteriosa. Neste caso, um processo de separação apatita/ganga que, através de uma ação criteriosíssima, exhibisse um concentrado com um teor de 41% de P2O5 acompanhado de uma recuperação de P2O5 de 5% seria muito seletivo, mas muito pouco eficiente. Para ser muito eficiente, este processo teria que exibir o mesmo teor de concentrado com uma recuperação da ordem de 15 a 20 vezes superior. Aplicando-se os resultados experimentais à expressão de SCHULZ (116) para o cálculo da Eficiência da Separação (E), o Índice de Seletividade de GAUDIN (I.S.) (*) e ainda mais duas expressões retiradas da referência bibliográfica (116): Eficiência de Separação de DOUGLAS (E.D) e FLEMMING (E.F.) (*), tem-se os dados da tabela 4 (116) (117) (118).

Na referida tabela são apresentadas três diferentes situações experimentais: A, B e C. Os resultados metalúrgicos se referem à etapa rougher de flotação.

Na situação A tem-se uma situação de alto teor de P2O5 no concentrado e baixa recuperação deste elemento. Trata-se de uma situação onde o processo de flotação, embora seletivo, não está

(*) As definições e discussões de tais parâmetros são apresentadas no Anexo 3.

Tabela 4. Parâmetros para avaliação do desempenho da flotação
rougher com o fosfato de Jacupiranga.

Situações Experimentais	P A R Â M E T R O S			
	Eficiência de SCHULZ (116)	Índice de seletividade de GAUDIN (7)	Eficiência de DOUGLAS (117)	Eficiência de FLEMING (118)
Situação - A - % P205 (alim) = 5,48 % P205 (conc) = 33,2 % P205 (rej) = 3,5 Recup. P205(%) = 40,5 Amido = 125 g/t Tall-oil = 40 g/t pH = 10,3	39%	6,44	6,5	31%
Situação - B - % P205 (alim) = 5,60 % P205 (conc) = 15,6 % P205 (rej) = 0,68 Recup. P205(%) = 91,5 Amido = 75 g/t Tall-oil = 100 g/t pH = 10,3	68%	5,99	7,9	33%
Situação - C - % P205 (alim) = 5,68 % P205 (conc) = 22,5 % P205 (rej) = 1,06 Recup. P205(%) = 83,4 Amido = 75 g/t Tall-oil = 60 g/t pH = 10,3	74%	6,28	10,6	44%

operando de maneira eficiente, haja visto o teor de P205 no rejeito: 3,5%. Caso se leve em consideração o fato de o Processo Serrana operar com duas etapas cleaner posteriores à etapa rougher, o teor de P205 no concentrado irá se tornar ainda maior e a recuperação de P205 no concentrado irá se tornar ainda menor!

Na situação B, ocorre um excesso de coletor no sistema de flotação, haja visto o baixíssimo teor de concentrado rougher observado: 15,6% P205. Este concentrado rougher, mesmo se for submetido às duas etapas cleaner posteriores que caracterizam o Processo Serrana, não conseguiria atingir um teor de P205 no concentrado da ordem de 35%. Embora o processo tenha sido capaz de recuperar para o concentrado 91,5% do P205 existente na alimentação, este processo não foi capaz de ser eficiente o bastante para não trazer ganga para o concentrado em conjunto com o mineral-minério. Somente em outras condições experimentais (dosagens menores de coletor, por exemplo) ter-se-ia uma eficiência (E) mais adequada.

Na situação C, ocorre um ponto otimizado do Processo Serrana: um teor de P205 no concentrado rougher de 22,5% é adequado, pois quando for submetido às duas etapas cleaner posteriores à rougher, este teor poderá ser elevado à marca de 35% P205. Por outro lado, o teor de P205 no rejeito é pequeno: 1,06 e a recuperação, elevada: 83,4%.

Dentre as três situações experimentais A, B e C testadas, segundo o "bom-senso" do Autor, C é a situação que melhor representa uma separação apatita/ganga eficiente. As expressões de SCHULZ, DOUGLAS e FLEMMING concordam com tal "bom-senso". O índice de seletividade de GAUDIN indicou como mais seletiva a

situação A. Situação menos eficiente porém capaz de gerar o concentrado mais rico em P2O₅ (separação mais criteriosa).

A Eficiência de Separação apatita/ganga calculada pela expressão de DOUGLAS (117) é inconveniente, pois não ocupa uma escala de 0 a 100, mas de zero ao infinito. Já a expressão de FLEMMING (118), embora admitindo um contra-domínio limitado entre 0 e 100, foi bastante permissiva com a situação A, ao lhe quantificar a eficiência em 31% e somente 44% para a etapa C, situação muito mais adequada à realidade do Processo Serrana, onde um teor de P2O₅ no rejeito de 3,5% requer a aplicação imediata do "7º Mandamento da flotação" do Prof. Paulo Abib (Anexo 1): "rejeito acima de 1% P2O₅ requer aumento imediato da dosagem de coletor". A necessidade de acertar a dosagem de coletor é o maior indicativo de tal situação.

3 - OBJETIVOS, RELEVÂNCIA E COLOCAÇÃO FORMAL DO TEMA.

A separação dos minerais calcita e apatita por flotação via Processo Serrana constitui o fruto de uma investigação de cunho eminentemente tecnológico, onde se buscaram os efeitos de vários procedimentos experimentais sem, contudo, nenhuma substancial preocupação com as causas que levaram tais procedimentos a promover uma separação satisfatória. Tal empirismo não desmerece em nada o seu valor científico e reflete, sem dúvida alguma, as lacunas do conhecimento técnico-científico existentes na época em que o trabalho foi executado, haja visto os fatos bastante curiosos apresentados no capítulo 1 deste trabalho, onde se destaca o bizarro receituário apresentado por TAGGART (5) para efetuar a separações entre oxi-minerais.

O efetivo desconhecimento dos mecanismos com que se obtém a seletividade na separação dos minerais em questão, aliado ao fato de sistematicamente se desconsiderarem as possíveis variações de características intrínsecas dos minerais de um depósito a outro (assim como diferenças existentes dentro de um mesmo depósito), levou a:

- i - uma ampla generalização do uso de amido e ácidos graxos para promover a concentração de outros minérios fosfatados brasileiros (Arafértil, Fosfértil, Goiásfértil, Copebrás, Patos de Minas); minérios cujas apatitas apresentam um diferente perfil tecnológico das apatitas de Jacupiranga (20) (21) (68) (69) (70) (119);
- ii - exaustivo e vão trabalho de pesquisadores em tentar concentrar a apatita de Itataia via Processo Serrana, quando as características intrínsecas dos minerais

indicavam uma flotação aniônica reversa da ganga carbonática (20) (69) (70);

- iii - quedas periódicas de recuperação nas usinas de concentração da Serrana S.A. de Mineração quando eram beneficiados alguns tipos especiais de minérios da própria jazida do Morro da Mina (32).

Em virtude dos motivos acima mencionados, tem este trabalho os objetivos:

- i - investigar e discutir as possíveis causas e/ou mecanismos de seletividade na separação dos minerais apatita e calcita por flotação dentro da estratégia descoberta por ANDERY (1), Processo Serrana, à luz dos conhecimentos e recursos mais recentes;
- ii - propor procedimentos analíticos de cunho prático capazes de proporcionar controle maior e mais efetivo de tais mecanismos a nível industrial.

Para a realização de tais objetivos, procurar-se-á a resposta a alguns questionamentos básicos que delineiam o problema formal, a saber:

- i - uma vez que ambos os minerais são portadores de cálcio em sua rede cristalina, como deverá ocorrer a seletividade se, tanto o amido como os ácidos carboxílicos têm nos íons cálcio um notável auxiliar em sua adsorção nas interfaces apatita/solução e calcita/solução? (15) (47) (48) (49) (50) (53);
- ii - mediante estudos anteriores (14), verificou-se uma mais baixa recuperação de apatita quando a flotação era conduzida sem prévia adição de amido. Qual o real papel deste reagente no processo?

iii - características intrínsecas dos minerais têm se mostrado relevantes em vários processos semelhantes ao Processo Serrana, como o Processo Arafértil (119). A quais características (a nível de minerais e minérios do Morro da Mina) o Processo Serrana seria sensível?

iv - em função dos itens i, ii, iii quais novas variáveis poderiam ser adotadas a nível industrial para proporcionar maior controle do desempenho do processo?

Disse uma vez GOETHE que somente uma visão das Partes poderia conduzir a uma correta contemplação do Todo (*). É o que se propõe para a condução deste trabalho.

(*) "Willst Du Dich am Ganzen erquicken, so musst Du das Ganze im Kleinsten erblicken".

4 - MINERAIS E MINÉRIOS UTILIZADOS: DEFINIÇÕES, PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO.

4.1. Definição e Seleção dos Tipos de Minérios Estudados.

Desde a implantação a nível industrial do Processo Serrana, em 1970, verificou-se que minérios de algumas regiões da jazida do Morro da Mina não respondiam ao processo com um desempenho tão bom quanto dois tipos padrão predominantes: Minério Calcítico Padrão (MC) e Minério Dolomítico Padrão (MD).

Até 1987, nenhum esforço sistemático foi executado no sentido de identificar quais outros tipos de minério existiam na jazida e até que ponto estes, quando alimentados em conjunto com os tipos padrão na usina de beneficiamento, poderiam afetar o desempenho do processo.

Em 1987, através de um trabalho realizado pelo geólogo Richard Margutti, da Serrana S.A. de Mineração, definiram-se as principais espécies de minérios que compõem a jazida. A metodologia adotada pelo mesmo foge ao escopo deste trabalho e é apresentada no Anexo 2.

Os principais tipos definidos foram: Minério Calcítico Padrão (MC), Minério Dolomítico Padrão (MD), Minério Calcítico com Flogopita (MF), Minério Calcítico com Olivina (MO), Minério Calcítico Oxidado (MOx), Minério Calcítico com Magnetita (MM) e Minério Calcítico Alterado (MA). A abundância destes minérios na jazida é apresentada na tabela 5.

Cumprе notar que, na jazida, os minérios podem apresentar ou não uma variante onde o mineral-minério se apresenta na forma de cristais aciculares esverdeados visíveis a olho nu e disseminados no minério. A esta variante a Equipe de Controle de Qualidade da

Tabela 5 - Percentual dos principais tipos de minérios que compõem a jazida do Morro da Mina em relação ao total da jazida.

MINÉRIO	%
Minério Calcítico Padrão (MC)	40%
Minério Dolomítico (MD)	22%
Minério Calcítico com Olivina (MO)	5%
Minério Calcítico com Flogopita (MF)	5%
Minério Calcítico Oxidado (MOx)	6%
Minério Calcítico com Magnetita (MM)	13%
Minério Calcítico Alterado (MA)	6%

Serrana S.A. de Mineração acrescia o termo "com apatita grossa", por exemplo: Minério Calcítico com Apatita Grossa. Estas possíveis variantes dos tipos padrão não serão enfocadas neste trabalho. Na realidade, a ocorrência de "apatita grossa" sempre gerou quedas na recuperação de P₂O₅ do processo, mesmo quando associada a minério de comportamento padrão, como o MC.

Tal problema tem sido historicamente detectado através do controle do percentual de P₂O₅ retido na peneira 35 malhas Tyler (0,419 mm) e a solução sempre foi através de ajustes no produto da moagem.

Feitas estas considerações iniciais, serão estudados neste trabalho os seguintes tipos de minérios que compõem a jazida do Morro da Mina: MC, MD, MF, MO, MOx. Os minérios MM e MA não serão abordados.

4.2. Definição e Seleção de Pilhas de Minérios que Alimentaram a Usina 320 em Períodos de Interesse.

Os minérios apresentados no item 4.1. quase nunca são alimentados sozinhos na usina de concentração (Usina 320). Na realidade, em função de conveniências inerentes à sistemática de produção adotada pela mina, vários tipos são admitidos nas pilhas de homogeneização que alimentam a Usina 320. Acertando-se o teor de P₂O₅ nas pilhas (> 5%), analisa-se o teor de MgO. Se este é inferior a 7%, classifica-se a pilha como "calcítica". Se o teor de MgO for maior que 10%, classifica-se a pilha como "dolomítica". Para teores intermediários de MgO, classifica-se como "magnesiana".

Neste trabalho serão abordadas duas pilhas classificadas como calcíticas: uma de desempenho normal (PN) e outra de desempenho

problemático (PP).

O enfoque geral do trabalho será em função das pilhas calcíticas porque a jazida apresenta predominantemente um carbonatito calcítico e o Processo Serrana foi originalmente desenvolvido para tal minério.

4.3. Minerais Puros Utilizados

Estudos de caráter mais fundamental foram executados com os minerais apatita e calcita provenientes do minério MC, concentrados através de ensaios de afunda-flutua em líquidos de densidade conhecida, através de operações repetidas até que o produto final apresentasse num difratograma de raios - X somente os picos inerentes ao mineral em questão. Após separação, os minerais foram filtrados/lavados várias vezes com acetona, seguida de álcool e, finalmente, com água destilada. Após a lavagem, os minerais foram secos em estufa a 40 C, submetidos a peneiramento a seco e acondicionados em vidros catalogados e lacrados.

4.4. Obtenção e Preparação dos Minérios

A amostragem dos minérios MC, MD, MO, MF e MOx foi executada pelo geólogo Richard Margutti e seus detalhes serão apresentados no Anexo 2.

O trabalho gerou dois tambores de 200 l para cada tipo de minério. Os tambores foram devidamente catalogados e seu conteúdo foi submetido às operações unitárias de preparação representadas através de fluxograma na figura 27. No Anexo 2 encontram-se as

Figura 27. Fluxograma de preparação dos minérios do Morro da Mina para estudos de caracterização e concentração.

distribuições granulométricas de cada minério ao longo das diferentes etapas de preparação que compõem o fluxograma da figura 27.

A britagem do minério foi efetuada através de britador de mandíbulas, seguida de classificação em peneira de 4 malhas Tyler (4,74 mm). O material retido nesta peneira foi submetido a cominuição em moinho de discos cujo produto foi novamente classificado na referida peneira. Toda a massa passante foi homogeneizada em pilhas, de onde foram confeccionados padrões de 1 kg para ensaios de moagem.

Os ensaios de moagem consistiram na determinação experimental dos tempos de operação capazes de produzir um material com distribuição granulométrica semelhante à da alimentação da deslamagem da Usina 320. Os tempos obtidos para cada minério, assim como as distribuições granulométricas dos produtos encontram-se em anexo (Anexo 2).

Após a determinação dos tempos de moagem, executaram-se ensaios de moagem em circuito fechado com peneira de 20 malhas Tyler (0,837 mm).

O material retido na referida peneira retornava com a alimentação nova para um novo ensaio de moagem, assim sucessivamente. Após estabilização da carga circulante, iniciou-se a produção de material moído, que foi deslamado em peneiras USBM 325 (0,044 mm) e 500 (0,030 mm). Após a secagem do material em estufa a 40 C, fez-se uma distribuição da massa para compor a alimentação da flotação, sempre tendo como baliza a distribuição granulométrica típica do minério que alimenta a flotação na Usina 320 (Anexo 2). O produto já deslamado foi secado a 40 C em estufa, homogeneizado em pilhas e fracionado em alíquotas de 400g para ensaios de flotação, solubilidade e estudos de microscopia

ótica.

4.5. Obtenção de Amostras de Pilhas

Amostras das pilhas foram tomadas na própria usina de concentração (Usina 320), após os sólidos já terem sido moídos, submetidos à remoção da magnetita por separação magnética e a quatro estágios de deslamagem. Informações detalhadas sobre o fluxograma de beneficiamento da Usina 320 são encontradas na referência bibliográfica (14). O procedimento em questão garante que o material a ser utilizado na flotação não tenha sido preparado em condições diferentes daquelas que caracterizam o Processo Serrana. O material foi amostrado no underflow das deslamagens (então existentes) terciária (fração grossa) e quaternária (fração fina), cujas massas foram decantadas em tambores de 200 l, secadas em estufas a 40 C, misturadas na proporção de massa 85% : 15% (massa da fração grossa : massa da fração fina) e homogeneizadas em pilhas. Após a cuidadosa homogeneização, alíquotas de 400 g foram tomadas através de quarteamento e acondicionadas em sacos plásticos até o momento de serem utilizadas.

A pilha PN foi recolhida no dia 14/10/87 e suas amostras de 400 g foram utilizadas durante dois anos como minério padrão para ensaios de flotação em bancada no Laboratório de Tratamento de Minérios do Centro de Tecnologia Mineral da Serrana S.A. de Mineração.

A pilha PP foi amostrada no dia 06/01/89, em um período de desempenho crítico do processo, conforme ilustrado na tabela 6, resultados médios retirados da planilha de controle de qualidade da Usina 320.

Tabela 6 - Desempenho do circuito de flotação da Usina 320 quando alimentada com duas pilhas distintas de minério.

DESEMPENHO	PN	PP
TEOR DE CONC. (% P2O5)	34.9	35.3
RECUPERAÇÃO DE P2O5 (%)	85	58

4.6. Caracterização dos Minérios

Os minérios definidos e selecionados no item 4.1., após sua obtenção e preparação descritas no item 4.4., foram submetidos a estudos de caracterização. Estes estudos constaram de análises químicas, granulométricas e mineralógicas qualitativas. O comportamento ótico da apatita assim como o seu grau de liberação frente aos minerais de ganga, foram também avaliados.

Os procedimentos para análises químicas serão apresentados no capítulo 5. Os resultados são apresentados na tabela 7.

As análises granulométricas foram executadas a úmido em peneirador vibratório suspenso. Os resultados encontram-se no Anexo 2, sempre balizados pela distribuição granulométrica do material que usualmente é beneficiado na Usina 320.

As análises mineralógicas foram de cunho eminentemente qualitativo e foram executadas através de:

- i - microscopia ótica em luz polarizada dos grãos imersos em líquidos de diferentes índices de refração (série Cargille);
- ii - difração de raios - X.

Nos trabalhos de microscopia ótica, deu-se especial atenção às características apresentadas pelo mineral-minério. Seu grau de liberação em relação aos minerais de ganga foi avaliado no material retido em 35 malhas Tyler (0,419 mm) (que é a malha de controle dos grossos na moagem no circuito industrial da Usina 320) e 65 malhas Tyler (0,209 mm). Os resultados são apresentados na tabela 8.

Através dos estudos de microscopia, identificaram-se quatro tipos de partículas de apatita que apresentavam distintos comportamentos óticos:

Tabela 7 - Análises químicas dos principais minérios do Morro da Mina.

MINÉRIOS ANÁLISES	MC	MD	MF	MO	MOx
P2O5	4,44	4,86	5,06	6,80	5,53
Fe2O3	2,95	2,44	5,26	34,94	9,41
CaO	52,28	39,40	50,76	27,65	48,11
MgO	2,80	12,13	2,45	8,62	1,49
Al2O3	0,14	0,17	0,18	0,77	0,11
SiO2	0,81	0,26	0,94	2,62	1,93
Na2O	0,09	0,05	0,12	0,14	0,16
K2O	0,21	0,22	0,23	0,38	0,27
Perda ao Fogo	35,91	37,07	33,15	17,39	31,23
TOTAL	99,63	96,60	98,15	99,31	98,24

Tabela 8 - Grau de liberação da apatita frente os minerais de ganga para os minérios do Morro da Mina.

MINÉRIOS	GRAU DE LIBERAÇÃO	
	+ 35 malhas Tyler (0,419 mm)	+ 65 malhas Tyler (0,209 mm)
MC	>95%	>95%
MD	>95%	>95%
MF	>95%	>95%
MO	91%	>95%
MOx	95%	>95%

- i - tipo-1: partículas que exibem superfícies limpas (*) e comportamento ótico padrão, isto é, ocorrência de cores de interferência bastante nítidas assim como ângulos de extinção uniformes para todo o conjunto da partícula (foto 1);
- ii - tipo-2: partículas que, como as do tipo-1, exibem comportamento ótico padrão não obstante suas superfícies exibem contaminação superior a 10% da área observável (foto 2);
- iii - tipo-3: partículas que, como as do tipo-1, apresentam baixa contaminação superficial, todavia mostrando comportamento ótico diferenciado: as cores de interferência não exibem contornos nítidos e em muitos casos não se observa extinção total do grão ao longo de um giro de 360 graus na platina do microscópio (foto 3);
- iv - tipo-4: partículas de comportamento ótico não convencional (semelhante ao tipo-3) e que ainda apresentam contaminação superficial superior a 10% da área observável (foto 3);

A distribuição destas partículas de apatita na jazida obedece a uma certa tendência de alguns tipos de apatita se concentrarem preferencialmente sobre variedades de minérios específicas. Tal comportamento é ilustrado na tabela 9, que apresenta distribuição dos 4 tipos de partículas de apatita entre os minérios do Morro da Mina.

(*) Definiu-se como "suja" toda partícula que apresentasse uma contaminação superficial perceptível ao microscópio ótico, ocupando área maior que 2/20 da área observável da partícula.

A apatita do minério MO foi a única que apresentou uma distribuição dos quatro tipos de partículas em porcentagens fora da faixa exibida pelos demais minérios. A referência (32) aponta a apatita deste minério MO como aquela que apresenta superfície mais rugosa que as demais, assim como maior heterogeneidade superficial de constituição. Estes fatores foram apontados na referência (32) como uma das causas para a mais baixa flutuabilidade da apatita do minério MO frente às dos demais minérios em ensaios de microflotação com tall-oil (figura 17).

Foto 1. Partículas de apatita Tipo-1 imersas em tetrabromoetano.
(Foto tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Foto 2. Partícula de apatita tipo-2 imersa em tetrabromoetano.
(Foto tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Foto 3. Partículas de apatita Tipo-3 e Tipo-4 imersas em tetrabromoetano. (Foto tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Tabela 9 - Distribuição dos tipos de partículas de apatita existentes na jazida do Morro da Mina entre os diversos minério que a compõem.

TIPOS DE PARTÍCULAS DE APATITA	DISTRIBUIÇÃO (%)	
	MINÉRIO MO	DEMAIS MINÉRIOS
Tipo-1	51	70-90
Tipo-2	12	1-3
Tipo-3	32	5-10
Tipo-4	5	2-5

Os resultados das análises químicas de amostras "run of mine" dos cinco tipos de minério em questão (Anexo 2) indicam uma composição mineralógica do minério tipo MO bem diferenciada das demais. Observam-se teores inferiores de perda ao fogo e CaO, assim como teores mais elevados de K₂O, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ e P₂O₅, destacando-se o mais elevado teor de Fe₂O₃. Este alto teor é devido à grande presença de magnetita no minério, corroborada pela altíssima presença de grãos opacos observada nos trabalhos de microscopia ótica, assim como maior número de contagens de radiação-X difratada na raia 2,53 Å, raia característica deste mineral.

A mineralogia apresentada pelos 5 minérios é basicamente a mesma: apatita, calcita, dolomita, magnetita, flogopita e olivina; além de traços de piroxênios e pirrotita. Os aspectos mais marcantes são:

- i - maior teor de dolomita no MD, o que era de se esperar;
- ii - maior teor de magnetita nos minérios MO e MOx;
- iii - ocorrência de serpentina no MO;
- iv - mesmo teor de flogopita em todos os minérios, corroborado pelo teor de K₂O.

No minério MO, os grãos de olivina apresentavam sulcos onde se verificou uma formação ainda incipiente de fase cristalina exibindo cores de interferência de muito menor ordem. Tal fase cristalina se trata, possivelmente, de uma serpentina. Tal constatação é concordante com a descoberta de ASSIS e colaboradores (31), que identificaram a presença de antigorita neste tipo de minério.

As lamelas do minério MOx apresentaram coloração avermelhada, indicando uma grande presença de óxidos/hidróxidos de ferro hidratados.

No que concerne ao estado de liberação da apatita de cada minério frente aos minerais de ganga, destaca-se o menor grau de liberação exibida pela apatita do minério MO quando comparado ao exibido pela apatita dos demais minérios.

Quanto à preparação das amostras, ressaltam-se os tempos de moagem mais altos apresentados pelos minérios MF e MO, sugerindo uma menor moabilidade desses dois tipos em relação aos demais (Anexo 2).

4.7. Caracterização das Pilhas de Minérios.

As pilhas PN, de desempenho normal, e PP, de desempenho problemático foram definidas no item 4.2. Sua amostragem e preparação são relatadas no item 4.5.

Os estudos de caracterização constaram de:

- i - análises químicas e granulométricas que são apresentadas na tabela 10;
- ii - análises mineralógicas semi-quantitativas efetuadas via procedimentos descritos no capítulo 5, item 5.1., são apresentados na tabela 11;
- iii - determinação via microscopia ótica de 500 partículas de apatita visando ao levantamento da distribuição das partículas deste mineral frente aos tipos de partícula (1, 2, 3 e 4) limpeza da superfície, assim como grau de liberação. Os resultados encontram-se na tabela 12;
- iv - contagem ao microscópio ótico do número de partículas de piroxênio + olivina encontradas durante a análise das 500 partículas de apatita estudadas no item iii. Deste levantamento, calculou-se a relação entre o número de partículas (piroxênios + olivina): número de partículas

Tabela 10 - Características químicas e granulométricas do minério das pilhas PN e PP.

#	MINÉRIO PN				MINÉRIO PP			
	+ 48	+325	-325	TOTAL	+ 48	+325	-325	TOTAL
(%) RET.	29,3	58,7	12,1	100,0	25,5	60,8	13,8	100,0
(%) ACUM.	29,3	88,0	100,0	--	25,5	86,2	100,0	--
(%) P2O5	2,81	6,49	5,83	5,34	3,63	7,27	5,78	6,14
(%) MgO	2,98	3,11	3,36	3,11	5,60	6,55	6,42	6,65
(%) SiO2	0,68	1,03	0,68	0,89	3,42	4,80	4,45	4,40
(%) K2O	0,10	0,06	0,04	0,07	0,23	0,19	0,29	0,21
(%) Fe2O3	1,29	2,00	3,22	1,94	1,36	2,15	3,00	2,07
(%) MgO carb.	2,6	2,5	2,9	2,58	2,3	3,3	3,4	3,1
(%) MgO sil.	0,4	0,6	0,5	0,5	3,3	3,3	3,0	3,26

48# = 48 malhas Tyler (0,296 mm).

325# = 325 malhas USBM (0,044 mm).

Tabela 11 - Análise mineralógica semi-quantitativa das pilhas PN e PP.

MINERAIS	MINÉRIO PN	MINÉRIO PP
APATITA	12,4	14,6
CALCITA	70,3	60,0
DOLOMITA	13,0%	14,3%
FLOGOPITA	0,9%	2,5%
MAGNETITA	0,3%	0,8%
OLIVINA	0,8%	2,2%
PIRROT.	0,7%	0,7%
PIROXÊNIO (*)	90 cps	143 cps

(*) Contagens de radiação-X difratadas na raia 3,26 Å.

Tabela 12 - Características das partículas de apatita encontradas nos minérios das pilhas PN e PP.

	MINÉRIO PN		MINÉRIO PP	
	+ 48 # Tyler (0,296mm)	+325 # USBM (0,044mm)	+ 48 # Tyler (0,296 mm)	+325 # USBM (0,044 mm)
APATITAS LIMPAS (*) (%)	64	90	52	92
APATITAS COM COMPOR- TAMENTO ÓTICO PADRÃO (Tipo-1 e Tipo-2) (%)	78	98	66	98
GRAU DE LIBERAÇÃO (%)	>90	>95	>90	>95
RELAÇÃO (p + o) / a (**)	0,11	0,08	0,80	0,60

(*) Definuiu-se como "suja" toda partícula que apresentasse uma contaminação superficial perceptível ao microscópio ótico que ocupasse área maior que 2/20 da área observável da partícula.

(*)(*) Relação entre o número de contagens de partículas de piroxênios e olivina em relação ao número de partículas de apatita encontradas na lâmina em estudo.

de apatita. Esta relação aparece na última linha da tabela 12.

Através de dados apresentados na tabela 10, pode-se verificar grande semelhança entre a distribuição granulométrica de ambas as amostras.

Quimicamente a amostra PP apresenta teores de K₂O, SiO₂ e MgO sil (*) significativamente mais altos que os apresentados pela amostra PN. Já os teores de P₂O₅ e MgO carb., foram modestamente superiores: 15 a 20% mais altos.

As diferenças mineralógicas mais intensas observadas entre ambas as amostras residem no fato da amostra PP apresentar maior conteúdo de piroxênios, olivina e flogopita. No caso da flogopita, a diferença é bastante acentuada na fração granulométrica mais fina: - 325 malhas USBM (0,044 mm) (% K₂O na tabela 10).

Quanto às características exibidas pelas partículas de apatita de ambas as amostras, verificou-se que:

- i - não ocorrem problemas de liberação;
- ii - na fração granulométrica mais grosseira (+48 malhas Tyler 0,296 mm), PP apresentou um teor de apatitas tipo-2 18% superior a PN. Estas diferenças não foram detectadas na fração granulométrica mais fina (+ 325 malhas USBM - 0,044 mm);

(*) O teor de MgO total foi desdobrado através de cálculos estequiométricos e químicos (Anexo 3) em duas contribuições: uma contribuição oriunda de minerais carbonatados (dolomita), chamada MgO carb. e outra contribuição oriunda de minerais silicatados (flogopita, olivina, etc.), chamada MgO sil.

- iii - na fração mais grosseira (+ 48 malhas Tyler - 0,296 mm), PP apresentou maior conteúdo de partículas sujas de apatita (48%) versus PN com 36%. Estas diferenças se tornaram mais tênues nas frações mais finas;
- iv - a relação $(p + o)/a$ mostrou a maior abundância dos piroxênios e olivina frente às partículas de apatita na amostra PP quando comparada a PN. Em ambas as amostras, esta relação foi maior na fração mais grosseira (+ 48 malhas Tyler - 0,296 mm).

Em função de todos os dados apresentados nas tabelas 9, 10 e 11, pode-se concluir quanto às características das amostras:

- i - trata-se de amostras com distribuição granulométrica muito semelhante;
- ii - a Amostra Problema (PP) é até mais rica em P205 que a Amostra Padrão (PN), riqueza esta mais acentuada na fração maior que 48 malhas Tyler (0,296 mm), indicando maior ocorrência de "apatita grossa";
- iii - não se verificou liberação deficiente na amostra PP;
- iv - PP apresenta um conteúdo de flogopita, piroxênios e olivina maior que PN;
- v - características intrínsecas às partículas de apatita como limpeza superficial e cristalização mostram pequenas diferenças em favor da amostra PN na fração granulométrica mais grossa (+ 48 malhas Tyler - 0,296 mm) e mesmas características para PP e PN na fração mais fina. Levando-se em consideração que a fração mais grossa é da ordem de apenas 30% da massa total, estes fatores deveriam ter influência secundária no mau desempenho de PP frente ao Processo Serrana.

4.8. Caracterização de Minerais

Os minerais apatita e calcita, depois de concentrados via procedimentos descritos no item 4.3, foram submetidos a estudos de caracterização. Estes constaram de:

- i - análises químicas, que são apresentadas na tabela 13;
- ii - caracterização cristalográfica dos grãos de apatita através de microscopia ótica visando a uma quantificação do número de grãos que apresentavam orientação basal predominante (0001) (foto 4), frontal predominante (1010) ($10\bar{1}0$), ($\bar{1}010$) e ($\bar{1}0\bar{1}0$) (foto 5), e orientação intermediária (foto 6). Os resultados são apresentados na tabela 14.

As análises químicas de ambos os minerais atestam sua pureza.

A caracterização dos grãos de apatita em função de sua orientação cristalográfica preferencial foi executada através de contagens superiores a 500 grãos em microscópio ótico de luz polarizada marca Zeiss existente no Laboratório de Caracterização de Matérias Primas Minerais do Centro de Tecnologia Mineral da Serrana S.A. de Mineração. A metodologia utilizada é descrita no capítulo 5, item 5.2.

Aproximadamente 2/3 dos grãos de apatita exibiam plano frontal predominante (*) (foto 5), enquanto que 21,2% apresentavam basal predominante (*) (*) (foto 4) e 10,5% apresentavam orientações intermediárias entre frontal e basal (foto 6).

(*) Isto significa que a partícula exibia como orientação cristalográfica predominante um dos planos paralelos a (1010), ($10\bar{1}0$), ($\bar{1}010$), ($\bar{1}0\bar{1}0$).

(*) (*) É o mesmo que dizer que a partícula apresentava uma orientação cristalográfica predominante, paralela a (0001).

Tabela 13 - Caracterização química da apatita e Calcita do minério MC.

ANÁLISES	APATITA (%)	CALCITA (%)
P2O5	41,7	0,2
CaO	54,8	53,5
MgO	0,2	1,4
SiO2	0,4	0,3
Fe2O3	0,1	0,3
F	2,4	0,0

Foto 4. Partículas de apatita apresentando plano basal (0001) predominante e plano frontal predominante (1010) e correlatos. As partículas de encontram imersas em tetrabromoetano e a foto foi tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Foto 5. Partículas de apatita apresentando plano basal (0001) predominante e plano frontal predominante (1010) e correlatos. As partículas de encontram imersas em tetrabromoetano e a foto foi tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Foto 6. Partículas de apatita apresentando plano intermediário predominante. (As partículas se encontram imersas em tetrabromoetano e a foto foi tirada sob nicóis cruzados, com aumento de 100 vezes).

Tabela 14 - Orientação Cristalográfica Predominante de partículas de Apatita do Minério MC, avaliada por microscopia ótica.

ORIENTAÇÃO CRISTALOGRÁFICA PREDOMINANTE NOS GRÃOS	PARTÍCULAS QUE APRESENTAM TAL ORIENTAÇÃO
Basal	21,2 %
Frontal	68,3 %
Intermediária entre Basal e Frontal	10,5 %
Total	100,0 %

5. DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

5.1. Análises Químicas e Mineralógicas

Análises químicas e/ou mineralógicas foram executadas com minerais, minérios e produtos de experimentos (concentrados, rejeitos, etc.).

As análises químicas foram executadas pelo Laboratório Químico de Controle de Qualidade da Serrana S.A. de Mineração. Os métodos de análise para a determinação dos diferentes elementos são apresentadas a seguir:

- i - P2O5 - colorimetria, através de técnicas de espectrofotometria em luz visível, onde o corante utilizado foi o molibdato de amônio;
- ii - MgO, Al₂O₃, Fe₂O₃, SiO₂ - em função dos baixos teores com que estes elementos se apresentavam nas amostras em questão, optou-se por espectrofotometria de absorção atômica;
- iii - K₂O e Na₂O - espectrofotometria de absorção atômica por emissão;
- iv - CaO - permanganatometria;
- v - perda ao fogo - calcinação em mufla a 1000 C;
- vi - SO₃ - gravimetria por precipitação com cloreto de bário.
- vii - Flúor-destilação com posterior titulação com nitrato de tório.

As determinações mineralógicas foram conduzidas através de procedimento que combinou difração de raios-X, estequiometria e análise modal de 500 partículas por microscopia ótica.

Análises mineralógicas por difração de raios-x foram executadas em difratômetro de raios-X Philips PW1710, operando com tubo gerador de cobre cuja radiação K-alfa apresenta comprimento de onda de 1,5418 Å. O teor de cada mineral nas amostras foi determinado através da integração do número de contagens de radiação-X difratada na raia 2,81 Å (fluorapatita), 2,53 Å (magnetita), 3,01 Å (calcita), 2,88 Å (dolomita), 10,0 Å (flogopita), 2,46 Å (olivina), 2,07 Å (pirrotita). No caso dos piroxênios, procurou-se uma raia comum a todos os minerais desta família possivelmente presentes na jazida (3,26 Å) e, além de ser comum a todos os piroxênios, apresentava uma superposição mais tênue sobre raias primárias e/ou secundárias dos outros minerais analisados. Os valores (em contagens/segundo) obtidos das integrações do número de contagens de radiação-X difratadas nas referidas raias características de cada mineral eram comparados com as mesmas contagens obtidas de amostras-padrão com conteúdo mineralógico conhecido, descontando-se o efeito matriz através de programa apropriado utilizado no Laboratório de Caracterização de Matérias-Primas da Serrana S.A. de Mineração.

No caso dos piroxênios, por se tratar de um grupo de minerais, não foram analisados teores, mas sim sua abundância relativa, através de comparação entre as contagens de radiação - X difratadas na raia 3,26 Å nas diferentes amostras analisadas.

Em alternativa às análises mineralógicas por difração de raios-X, também se executaram composições mineralógicas por estequiometria para minério MC e pilhas PN e PP com base nos resultados de análises químicas. Para tal intento, utilizaram-se algumas premissas básicas, a saber:

- i - todo o P2O5 provém da fluorapatita;
- ii - a contribuição da fluorapatita para o teor de CaO total da amostra é calculada através da relação CaO/P2O5 $(1,313 + 0,015) (*)$;
- iii - através dos teores de %MgO total e %SiO2 e das expressões:
 - % MgO carb + %MgO sil = %MgO total (equação 10)
 - % MgO carb = %MgO TOT - 0,617% SiO2 (equação 11)
 calculam-se as contribuições das fases mineralógicas carbonatadas (MgO carb) e silicatadas (MgO sil) para o teor de MgO total da amostra;
- iv - todo o %K2O provém da flogopita;
- v - %MgO e %K2O definem os teores de flogopita e outros silicatos na amostra;
- vi - o teor de MgO carb, assim como as relações $\text{MgO/CaO} = (0,027 + 0,008) (*)$ para a calcita e $\text{MgO/CaO} = (0,61 + 0,02) (*)$ para a dolomita definem o teor destas duas espécies minerais na amostra;
- vii - o teor de SO3 define a participação dos sulfetos, representados pelo teor de pirrotita;
- viii - %Fe2O3 e teor de pirrotita definem o teor de magnetita.

(*) relações retiradas de análises químicas executadas em minerais exaustivamente purificados. Relações estas correntemente utilizadas pela então equipe de Caracterização da Serrana S.A. de Mineração. Tais relações são concordantes com os trabalhos de ASSIS (32), BÜTTNER (27) e também com o item 4.8 deste trabalho.

Análises mineralógicas por contagem de 500 partículas em microscópio de luz polarizada por análise modal foram conduzidas segundo os critérios de diagnóstico:

- i - apatita: baixa birrefringência, determinação de indicatriz e sinal ótico. Planos basais apresentam figura de interferência característica e planos frontais apresentam "flash";
- ii - carbonatos: altíssima birrefringência que produz cor de interferência única para todos os grãos: coloração própria da palha de milho;
- iii - Magnetita e Pirrotita: opacos;
- iv - Flogopita: coloração e hábito;
- v - Olivina: hábito, birrefringência e coloração dos grãos sob nicóis paralelos.

De posse dos teores relativos a cada fase mineralógica analisados por difração de raios-X, microscopia ótica e cálculos estequiométricos, procedia-se:

- i - cálculo da média aritmética e desvio-padrão entre os três valores;
- ii - se o desvio-padrão era inferior a 10% do valor médio, considerava-se a média como valor verdadeiro;
- iii - se não, contavam-se mais 500 grãos por microscopia ótica caso este teor fosse o responsável pelo desvio mais alto e/ou;
- iv - preparavam-se novas amostras para difração de raios-X, verificando principalmente a etapa de preparação;
- v - caso o desvio permanecesse maior que 10% do valor médio, abandonavam-se os teores medidos, e transcreviam-se as

contagens de radiação-X difratada na raia característica do mineral ou apresentavam-se as contagens de grãos do mineral ao microscópio, conforme pode-se verificar nas tabelas 11 e 12 que constam no item 4.7.

Análises químicas foram executadas pelo Laboratório de Controle Químico de Qualidade da Serrana S.A. de Mineração. Análises mineralógicas por microscopia ótica foram executadas pelo Autor, assim como os cálculos estequiométricos. As análises mineralógicas por difração de raios-X foram executadas pela técnica Carmem Lúcia Galera Azevedo sob a supervisão do Autor.

5.2. Determinação da Orientação Cristalográfica de Partículas de Apatita por Microscopia Ótica

Ao serem observadas ao microscópio de luz polarizada com nicóis cruzados partículas de apatita, verificam-se nítidas diferenças de coloração exibidas pelos grãos. Ocorrem partículas de coloração preta (completa extinção) passando ao cinza-escuro, cinza-claro, creme, creme com raias amarelas, creme com raias de coloração variada com várias ordens. As fotografias 1, 2, 3, 4, 5 e 6 ilustram tais características.

As diferenças de coloração observadas nos grãos são devidas basicamente a dois fatores: espessura do grão e diferença entre os índices de refração que o mesmo apresenta ao longo do plano que está sendo observado. Se observarmos ao microscópio partículas bitoladas em estreita faixa granulométrica, o primeiro motivo para a ocorrência das cores de interferência passa a não mais influir (a espessura das partículas torna-se praticamente constante). Para discutirmos a importância do segundo fator

responsável pelas cores de interferência apresentadas pelas mesmas vejamos o exemplo: seja a partícula de apatita de forma prismática apresentada em modo esquemático na figura 28.

Sendo este mineral uniaxial negativo ($n_O > n_E$) (*). Se observarmos a partícula esquematizada na figura 28 através da face (1010), estaremos observando uma face que apresenta os dois índices de refração n_O e n_E , enquanto que se observarmos a face (0001), estaremos observando uma face onde só ocorre um índice de refração (n_O). Conseqüentemente, observando-se um mesmo grão de posições diferentes, cores de interferência diferentes irão se apresentar. Não obstante, um grão mergulhado em um líquido repousando em uma lâmina para ser observado através de um microscópio, tem a tendência de se acomodar segundo seu plano de maior área. Daí, ao microscópio, só se observa uma face de um grão imerso no líquido e, conseqüentemente, somente se observa um "aspecto predominante" no que tange ao seu comportamento frente à luz polarizada transmitida.

Uma caracterização das possíveis colorações apresentadas por populações de grãos de apatita oriundas de circuitos ou ensaios de flotação poderia indicar alguma correlação entre planos cristalográficos exibidos pelos grãos, sua composição química superficial e resultados de desempenho do processo de flotação. Trata-se de uma das preocupações deste trabalho.

Os trabalhos de microscopia visando a tal determinação foram executados pelo próprio Autor e pela geóloga Sara Laís Rahal, mestranda em Engenharia Mineral pela EPUSP.

(*) n_E é o índice de refração do raio extraordinário que vibra paralelamente ao eixo c enquanto que n_O é o índice de refração do raio ordinário que vibra perpendicular ao eixo c (120).

Figura 28. Principais índices de refração da fluorapatita em função da orientação cristalográfica de seus cristais (120).

5.3. Determinação da Concentração de Amido Residual em Polpas de Flotação

O método em questão foi cedido pelo Professor Dr. Armando Corrêa de Araujo, do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. O seu princípio fundamental é complexar o amido remanescente em polpas de flotação através da adição de uma solução de iodo-iodeto de potássio que, ao reagir com o amido, provê a solução de uma coloração azulada cuja intensidade é proporcional à concentração de amido presente na solução. Esta intensidade pode ser medida através de espectrofotometria em luz visível, num comprimento de onda igual a 600 nm. Utilizando-se soluções de amido com concentração conhecida, pode-se determinar a concentração de amido em soluções através de retas de calibração do tipo concentração versus absorbância no comprimento de onda 600 nm.

As soluções-padrão, com concentração de amido previamente conhecida, eram preparadas com água destilada que fora anteriormente colocada em contato com a amostra de minério ou pilha que estava sendo estudada. Através deste procedimento, procurou-se minimizar o efeito da composição iônica da polpa sobre os resultados das determinações efetuadas.

Outro cuidado tomado durante as determinações foi na conservação do pH das soluções, que foi mantido constante em 10 para todas as medições através do uso de soluções - tampão.

As determinações de amido residual foram executadas no Laboratório de Controle Químico de Qualidade da Serrana S.A. de Mineração pelo técnico Júlio Cesar Tognetti, sob a supervisão do Autor.

5.4. Avaliação do Grau de Dispersão de Minerais Puros

O grau de dispersão foi avaliado segundo o método da sedimentação em proveta, apresentado e discutido nas referências bibliográficas (94) (95) (98).

Utilizou-se proveta de 100 ml com diâmetro interno de 30 mm acoplada em sua porção inferior, a um tubo de borracha cuja saída era aberta ou fechada através de uma pinça de Mohr.

O "modus operandi" das determinações é apresentado na sequência a seguir:

- i - pulverizava-se o mineral em moinho de panelas por 1 minuto (*);
- ii - quarteava-se 1 g de massa pulverizada, que era colocada na proveta;
- iii - adicionavam-se soluções com os reagentes desejados, mantendo constante o pH = 10,3 e obedecendo ao tempo de condicionamento de 1 minuto;
- iv - após o condicionamento com reagentes, virava-se a proveta de ponta a cabeça por 5 vezes, deixando então o sistema em repouso por 3 minutos;

(*) o tempo de 1 minuto mostrou ser capaz de produzir amostra com material 100% inferior a 32 μm , sem gerar excesso de partículas com diâmetro equivalente inferior a 15 μm . Estes controles granulométricos foram executados via analisador de partículas Malvern 3600 E.

v - após o repouso, abria-se a pinça de Mohr, recolhendo inicialmente todo o material disperso e, posteriormente, o material sedimentado;

iv - ambos os produtos eram filtrados a vácuo, secos em estufa a 40 C e pesados em balança analítica.

Através dos pesos dos produtos dos ensaios, calculava-se o grau de dispersão através da expressão:

$$G.D.(%) = [M(3) / m(0) \times 100] \quad (\text{Equação 12})$$

onde:

G.D. (%): grau de dispersão da amostra na polpa;

M (0) : massa do sólido dispersa no tempo inicial da sedimentação (massa total);

M (3) : massa do sólido dispersa após terem sido transcorridos 3 minutos de sedimentação.

Para cada situação experimental testada, executavam-se 5 ensaios consecutivos para determinação de G.D., calculando-se o valor médio de G.D.(x), desvio padrão (s) e o coeficiente de variação (cv), onde $cv = (s/x) \cdot 100$. Este parâmetro, por sua vez, mostrou variação desde números próximos a zero até 12%.

Nos primeiros experimentos, por medida de cautela, submetiam-se os produtos sedimentado e disperso de cada teste a uma análise granulométrica rápida no analisador de partículas Malvern 3600-E. As granulometrias de ambos os produtos permaneceram praticamente as mesmas, indicando uma baixa influência de forças gravitacionais no sistema. Abandonou-se, então, tal procedimento.

As determinações foram executadas em condições operacionais variadas:

i - na presença de água destilada;

- ii - na presença de água destilada previamente saturada com íons da polpa do minério MC;
- iii - na presença de água destilada e amido;
- iv - na presença de água destilada e tall-oil;
- v - na presença de água destilada, amido e tall-oil adicionados nesta ordem.

Todas as determinações de G.D. foram executadas pelo então estagiário Ivar de Miranda Kohman, sob a supervisão do Autor.

5.5. Determinação do Ponto de Carga Zero (PCZ) de Minerais Puros

As determinações do PCZ dos minerais apatita e calcita foram executadas segundo o método de MULLAR-ROBERTS (121). O "modus operandi" das determinações é apresentado na seqüência que segue:

- i - pesava-se 1 g do mineral, efetuando-se a suspensão do mesmo em 70 ml de solução de KNO_3 P.A. na concentração de 1,01 g/l ($\sim 10^{-2}$ N);
- ii - acertava-se o pH desejado com NaOH a 10% p/v ou HCl 10% p/v;
- iii - anotava-se o pH inicial, chamado pH_i ;
- iv - adicionavam-se 0,6363 g de KNO_3 P.A. sob agitação, aumentando a concentração de KNO_3 na polpa de $\sim 10^{-2}$ N para $\sim 10^{-1}$ N;
- v - media-se o pH após 10 s de repouso do sistema. A este pH, chamou-se pH final, ou pH_f ;
- vi - calculava-se a diferença $\text{pH}_f - \text{pH}_i$, chamando-a ΔpH ;
- vii - traçavam-se curvas $\Delta\text{pH} \times \text{pH}_i$, chamando de PCZ o pH onde as curvas cortavam o eixo das abscissas, isto é, $\Delta\text{pH} = 0$;

As determinações foram executadas com os minerais apatita e calcita exibindo distribuição granulométrica: 100% passante em 100 malhas Tyler (0,148 mm) e 100% retida em 400 malhas Tyler (0,037 mm).

Procurou-se também verificar, através dos ensaios em questão, possíveis variações do PCZ de ambos os minerais na presença de amido, reagente cuja influência no Processo Serrana foi discutida no capítulo 2 deste trabalho.

5.6. Avaliação da Solubilidade de Minérios

A solubilidade de minérios foi avaliada segundo os procedimentos descritos a seguir:

- i - preparava-se uma suspensão com 400 g de sólidos e água destilada suficiente para ajuste da % de sólidos para 30%;
- ii - Ajustava-se o pH para 10,3;
- iii - transferia-se a suspensão para uma cuba de 1,8 l e se submetia o sistema a agitação de 1100 rpm em célula de flotação Denver por 3 minutos;
- iv - após o período de agitação, filtrava-se a polpa, recolhendo-se o filtrado que era enviado para análise química.

5.7. Medidas de Tensão Superficial de Polpas de Flotação

Medidas de tensão superficial foram executadas no Laboratório de Aplicação (GELAP) do Centro de Pesquisas da Utraquímica São Paulo Ltda., localizado no Município de Mauá, São Paulo, mediante autorização do Gerente Ivo Xavier F. Filho que colocou à

disposição do Autor não só o equipamento, mas os serviços do técnico Sandro Rodrigues, que auxiliou na execução das medidas.

O minério era condicionado com depressor e coletor obedecendo às condições descritas no item 5.10, como se estivesse sendo executado um ensaio de flotação. Após condicionamento com coletor, em vez de se admitir ar no sistema e iniciar a flotação, interrompia-se o processo, filtrando-se a polpa e recolhendo-se a solução. Esta era deixada por 24 horas em ambiente mantido à temperatura constante de 25 C. Transcorrido este tempo, eram executadas as medições de tensão superficial. Estas, por sua vez, foram executadas em tensiômetro automático Fischer que utilizava a técnica do Anel de Noüy. Durante as medições, a temperatura era mantida em 25 C, devido às facilidades oferecidas pelo equipamento. Todas as tensões aplicadas, assim como a resposta do sistema a estas, foram registradas em um registrador provido de pena e papel milimetrado correndo a uma velocidade constante. O zero do aparelho era ajustado ao zero do papel antes de cada medição.

5.8. Avaliação de Características de Espuma de Sistemas Bifásicos Ar/Solução

Assim como as medidas de tensão superficial, características de espuma de sistemas bifásicos ar/solução foram experimentalmente avaliadas no Laboratório de Aplicação (GELAP) da Ultraquímica São Paulo Ltda., através da utilização de um aparato padronizado pela Norma Americana ASTM D11 73-75, também denominada Teste Ross-Miles (122).

Trata-se de um aparato simples, composto de um cilindro graduado de 0,9 m de altura e 0,05 m de diâmetro interno. O

cilindro é preenchido até à marca de 50 ml com a solução que se quer observar a formação de espuma. 200 ml da mesma solução são colocados em uma ampola que é acoplada no topo do cilindro. Abrindo-se a ampola através de uma válvula, observa-se queda da solução e conseqüente geração de espuma dentro do cilindro. A altura da coluna de espuma formada foi medida através da graduação impressa nas paredes do cilindro.

5.9. Avaliação de Características de Espuma de Sistemas Trifásicos Ar/Solução/Sólidos.

O aparato Ross-Miles não se mostrou adequado para avaliação de características de espuma de sistemas trifásicos em virtude dos inconvenientes gerados pela presença de partículas sólidas: entupimento da ampola, dificuldades na remoção dos sólidos da parte interna do cilindro etc. Por este motivo, procurou-se modificar o aparato Ross-Miles e o procedimento dos ensaios de espumantes. Este novo procedimento será denominado: Ross-Miles Modificado. Esta adaptação foi executada no Laboratório de Tratamento de Minerais do Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP.

O novo aparato constou de:

- i - uma ampola composta de uma parte cilíndrica (0,17 m de diâmetro e 0,4 m de altura) e de uma parte cônica (0,17 m de diâmetro e 0,22 m de altura) dotada de um orifício de 0,01 m de diâmetro por onde deve fluir a polpa durante os ensaios.
- ii - A uma altura de 0,01 m abaixo da ampola, em substituição ao cilindro que compunha o teste Ross-Miles original, utilizou-se uma proveta graduada de 1 l.

As polpas eram condicionadas com os reagentes nas condições descritas no item 5.10., transferidas para a ampola e, após a queda de 0,4 l de polpa na proveta graduada, media-se a altura da coluna de espuma formada.

5.10. Ensaaios de Flotação em Bancada

Os ensaios de flotação em escala de bancada seguiram a metodologia utilizada pelo Centro de Tecnologia Mineral da Serrana S.A. de Mineração. Eles são conduzidos em célula de flotação Denver, a uma rotação de 1.100 rpm.

O minério é condicionado com depressor a 33% de sólidos em cuba de 1,8 l por 5 minutos, ajustando-se previamente o pH para 10,3. Após o condicionamento com depressor, a polpa é expandida para 20% de sólidos; sendo, então, submetida a uma nova correção de pH e adição de coletor. Este é condicionado por 30 segundos. Esgotado o tempo de condicionamento do coletor, o ar é introduzido no sistema através da abertura de uma válvula apropriada. Dá-se início à flotação do material.

Alguns ensaios deste trabalho foram interrompidos neste ponto dos procedimentos, pois o interesse do Autor era avaliar o desempenho da etapa rougher. Neste caso, o concentrado rougher era filtrado, secado, pesado e enviada uma alíquota para análises químicas. O rejeito remanescente na cuba de 1,8 l era filtrado, secado, pesado e uma alíquota enviada para análises químicas. A solução filtrada era submetida à determinação do amido residual remanescente.

Quando se interessava prosseguir os testes de flotação mediante a execução de etapas cleaner, recolhia-se o concentrado rougher em cuba de 1 l, adicionando-se água destilada até a marca

de 0,8 l. O pH era, então, medido e registrado, sendo o ar imediatamente introduzido no sistema e ocorrendo nova flotação do material: etapa cleaner. O concentrado desta etapa era novamente submetido à flotação nos mesmos moldes da primeira etapa cleaner, obtendo-se o concentrado final. Nesta situação, os produtos do ensaio completo de flotação eram: rejeitos rougher, cleaner e recleaner e ainda o concentrado final. Estes produtos eram desaguados em bandejas, secados em estufa a 40 C, pesados, quarteados em quarteador Jones, triturados em almofariz de porcelana e enviados para análise química.

Nos ensaios de bancada onde o objetivo era avaliar características cinéticas da flotação, o concentrado rougher era recolhido em diferentes tempos após admissão de ar no sistema. Os produtos eram então preparados e enviados para análises químicas, conforme procedimento normal.

Os resultados dos ensaios de flotação apresentam dois aspectos: um aspecto qualitativo (grau de pureza dos produtos, expresso em teor de elemento útil) e um aspecto quantitativo (recuperação do elemento útil no concentrado). Assim sendo, um ensaio de flotação está bem caracterizado quando são medidas estes dois aspectos básicos. Para se comparar o desempenho de ensaios de flotação, esta comparação se torna mais clara quando se têm constantes uma destas duas características: teor de concentrado ou recuperação. Por exemplo, procurando-se obter concentrados de mesma pureza (conteúdo de matéria útil no concentrado variando em estreita faixa), pode-se avaliar, através do ensaio que fornecer maior recuperação, quais as condições de processo mais propícias a aumentar o rendimento do mesmo. Com o intuito de se procurar obter concentrados com mesma faixa de teor, a experiência com o minério em questão tem mostrado ser a

dosagem de coletor o mecanismo mais efetivo para tal controle. Assim, criou-se o conceito de demanda de coletor para cada ensaio, que seria a quantidade de coletor necessária para a obtenção de um concentrado apresentando conteúdo de elemento útil dentro de estreita faixa de teor. Em algumas séries de ensaios de flotação em bancada tal estratégia foi adotada.

Esta variação da dosagem de coletor em função de um teor fixo de concentrado propicia:

- i - maior facilidade em se quantificar aumentos de recuperação na flotação, em função da variação de outros parâmetros de processo, como tipo e dosagem de depressor, pH de condicionamento, etc;
- ii - noção do nível de consumo de coletor frente às modificações efetuadas no processo de flotação.

Como desvantagem, esse procedimento exige que sejam efetuadas alterações simultâneas de duas variáveis de processo: aquela que está sendo estudada e a dosagem de coletor.

Nas situações onde se desejava não variar a concentração do coletor, utilizou-se o parâmetro Eficiência de Separação apatita/ganga que foi apresentado no capítulo 2.

5.11. Ensaio de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram executados em tubo de Hallimond modificado existente no Laboratório de Físico-Química de Interfaces do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. A Chefia do Departamento de Engenharia de Minas da EEUFMG, além de ceder as instalações para os experimentos, gentilmente colocou à

disposição o auxílio do funcionário Eliomar Evaristo Ferreira para a execução dos ensaios. A este, por estar bastante treinado em tais experimentos, coube a execução dos mesmos, sob a supervisão direta do Autor.

O aparato utilizado, assim como todos os procedimentos foram idênticos aos descritos por COELHO (94) e DA LUZ (96). O aparato é ilustrado na figura 29.

O tubo é de vidro e consta de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmirilhada: a inferior possui fundo poroso de vidro sinterizado (porosidade média-fina) cuja função é produzir borbulhamento uniforme da fase gasosa injetada; a parte superior tem um compartimento de coleta do material flotado, o qual pode ser esgotado abrindo-se a pinça de Mohr que fecha o tubo de látex acoplado à sua saída.

Os ensaios foram feitos mantendo-se o nível da solução constante (volume de 160 ml) para uniformizar a vazão de gás e a disponibilidade de reagentes. Alíquotas de amostras minerais de $(1,00 \pm 0,05)$ g eram usadas (minerais isolados ou misturas binárias sintéticas). O gás utilizado foi o nitrogênio, purificado previamente por borbulhamento em Kitasato contendo solução de NaOH. Sua injeção no fundo do tubo era feita por meio da válvula de três vias.

Figura 29. Aparato Para Ensaaios de Microflotação.

A comunicação do reservatório graduado com um recipiente elevado gerava um sistema de contrapressão hidrostática (figura 29) que permitia vazão uniforme de (60 ± 2) ml/minuto (sob as condições de pressão dominantes no cilindro graduado).

Um agitador magnético foi usado para agitação moderada da polpa (o suficiente para por o mineral em suspensão até a altura da borda inferior da junta de vidro esmerilhado).

Os passos da seqüência operacional de um teste de microflotação com presença de depressor (amido), além do NaOH como regulador de pH) são mostrados a seguir:

- i - regulagem do nível do gás no cilindro graduado;
- ii - ajuste de pH das soluções de depressor e de coletor;
- iii - registro de pH inicial
- iv - despejo cuidadoso da amostra no fundo do tubo seco;
- v - adição do depressor (cerca de 40 ml), acoplamento da parte superior do tubo, início da agitação e disparo do cronômetro (condicionamento por 2 minutos);
- vi - adição da solução de coletor (120 ml) após o condicionamento com o modificador;
- vii - injeção de gás, após o condicionamento do coletor (1 minuto) durante o tempo de flotação (1 minuto);
- viii - interrupção do fluxo de gás, término da agitação, verificação e registro do pH final e do nível final de gás no cilindro graduado;
- ix - separação cuidadosa do material "flotado" e do "não-flotado", lavando-se bem o tubo com garrafa lavadora ou piceta;
- x - filtragem das frações em papel de filtro rotulado, secagem em temperatura moderada (máximo 95 C) e determinação das massas.

A porcentagem flotada foi determinada a partir da relação:

$$F_j = [m_f / m_f + m_a] \times 100 \quad (\text{equação 13})$$

onde:

F_j - porcentagem flotada no pH_j (média aritmética entre pH inicial e final)

m_f - massa flotada

m_a - massa não-flotada

5.12. Equipamentos Utilizados

Os equipamentos utilizados neste trabalho foram:

a - Preparação de Amostras:

- . britador de Mandíbulas Faço;
- . moinho de panelas Herzog;
- . moinho tubular de seixos (fabricado na própria Serrana);
- . moinho de discos.

b - Análises Granulométricas:

- . peneiras das séries Tyler e USBM;
- . peneirador vibratório suspenso;
- . analisador de partículas Malvern 3600 E.

c - Análises Químicas e Mineralógicas:

- . espectrômetro de raios-X Philips PW 1710;
- . mufla Infinite SM 114;
- . espectrofotômetro de luz visível Shimadzu UV-120-11;
- . espectrofotômetro de absorção atômica Perkin Elmer 603.

d - Preparação e Desaguamento de Amostras:

- . estufa;
- . gral de porcelana;

- . quarteador Jones;
 - . bomba de vácuo para filtração;
 - . aparato para filtração (Kitasato e funil).
- e - Microscopia:
- . microscópio petrográfico Zeiss de luz polarizada;
 - . microscópio petrográfico Karl Zeiss - Jena.
- f - Determinação do Grau de Agregação/Dispersão de Minerais:
- . proveta graduada de acrílico de volume igual a 100 ml, diâmetro interno de 30 mm, acoplada a um tubo de borracha cuja saída era controlada por pinça de Mohr;
 - . pH-metro micronal, com precisão de duas casas decimais.
- g - Determinação do PCZ de Minerais:
- . pH-metro Micronal, com precisão de duas casas decimais;
- h - Avaliação da Solubilidade de Minérios/Ensaio de Flotação em Bancada:
- . célula de flotação Denver com cuba de 1,8 litros;
 - . material de desagamento (letra d);
 - . análises químicas (letra c).
- i - Medidas de Tensão Superficial:
- . tensiômetro Fischer;
- j - Avaliação de Características de Espuma:
- . aparatos Ross-Milles original e modificado.
- k - Ensaio de Microflotação:
- . tubo de Hallimond modificado, apresentando placa de porosidade média;
 - . Agitador magnético;
 - . pH-metro Micronal.

5.13. Reagentes Utilizados

- a - líquidos com índice de refração conhecido, série Cargille, utilizados em estudos de microscopia ótica;
- b - tetrabromoetano e iodeto de metileno, utilizados na separação de minerais;
- c - molibdato de amônio P.A. para análises de P2O5;
- d - nitrato de tório P.A. para análises de flúor;
- e - iodo e iodeto de potássio P.A. para a determinação da concentração de amido residual em polpas de flotação;
- f - Tall-oil purificado produzido pela Enzo-Gutzeit, utilizado como coletor nos ensaios de flotação. Maiores informações são encontradas no Anexo 1.
- g - amido colamil comercial e amido de milho ceroso produzidos pela RMB. Em todos os ensaios foi utilizado o amido de milho colamil. A única exceção à regra foi na seção 6.1.2., quando o amido colamil foi comparado ao amido de milho ceroso nas interações com tall-oil (figura 32);
- h - hidróxido de sódio P.A. e ácido clorídrico P.A. para correção de pH;
- i - nitrato de potássio P.A. nas determinações de PCZ;
- j - fosfato de sódio obtido na neutralização de ácido fosfórico P.A. com hidróxido de sódio P.A. em alguns ensaios de flotação;
- k - cloreto de potássio P.A. e bicarbonato de sódio em alguns ensaios de flotação;
- l - cloreto de magnésio e cloreto de cálcio PA em alguns ensaios de flotação;

- m - oleato de sódio (Peso molecular = 304,45) produzido pela Hoechst do Brasil, utilizado nos ensaios de microflotação.
- n - Tripolifosfato de Sódio (TFS) produzido pela Monsanto.
- o - Arkopal N-040 e N-060 da Hoechst A.G.
- p - carbonato de sódio P.A. (Merck)

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados dos procedimentos experimentais descritos no capítulo 5 podem ser agrupados em três linhas básicas de abordagem do problema:

- i - estudos com minerais puros provenientes do minério MC, que é o minério mais abundante na jazida do Morro da Mina;
- ii - estudos com misturas de minérios que constituem o samatório dos vários tipos que compõem a jazida. As duas amostras estudadas: PN e PP, definidas e caracterizadas no capítulo 4, foram submetidas às mesmas operações unitárias de homogeneização, moagem, classificação, separação magnética e deslamagem em escala industrial. A amostragem foi executada na própria usina de concentração. A amostra PN apresentou um desempenho padrão em escala industrial. A amostra PP apresentou desempenho inferior;
- iii - estudos com minérios individualizados componentes da jazida. Nesta situação, as amostras foram obtidas diretamente na mina e processadas em escala de laboratório.

As três linhas básicas de trabalho contemplam em diferentes graus de complexidade três enfoques experimentais de grande importância para a compreensão dos mecanismos de seletividade do Processo Serrana:

- i - influência de características intrínsecas dos minerais presentes;
- ii - influência da composição química da polpa de flotação;
- iii - o papel desempenhado pelos reagentes.

Aspectos hidrodinâmicos, assim como variações de desempenho do Processo Serrana frente a diferentes equipamentos de flotação não foram abordados por serem considerados fora do escopo deste trabalho.

6.1. Estudos Fundamentais com Minerais Puros

6.1.1. O Comportamento de Minerais Puros na Ausência de Amido e Carboxilatos

Os minerais apatita e calcita do Minério Calcítica (MC), quando em suspensão aquosa em meio alcalino ($\text{pH} = 10$), apresentam potencial zeta de mesmo sinal (negativo) e módulos distintos: apatita (-34 a -36 mV) e calcita (-15 a -16 mV) (27) (61). Buscando-se o pH onde cada um dos minerais apresenta uma carga resultante nula em sua interface sólido/líquido (Ponto de Carga Zero ou PCZ), pelo método de MULLAR-ROBERTS (121), verificou-se que a calcita apresentava seu PCZ em $\text{pH} = 9,6$ enquanto que a apatita em $\text{pH} = 5,8$ desde que a água utilizada fosse destilada. Utilizando-se água oriunda da dissolução do mineral calcita, e executando-se a determinação do PCZ para ambos os minerais, a apatita teve seu PCZ deslocado de $\text{pH} = 5,8$ para $\text{pH} = 8,9$, enquanto que a calcita manteve seu PCZ na mesma faixa de pH, conforme apresentado na tabela 15.

Face a este comportamento, é importante ressaltar que:

- i - na polpa de flotação do minério MC, a quantidade presente do mineral calcita é da ordem de 5 vezes maior que a do mineral apatita;
- ii - o mineral calcita apresenta solubilidade da ordem de 20 vezes maior que a do mineral apatita (27);

Tabela 15. Ponto de Carga Zero (PCZ) dos minerais apatita e calcita na presença de água destilada, água saturada de CaCO_3 e amido.

MINERAIS	Ponto de Carga Zero (PCZ)	
	conc. de amido = 0 mg/l	conc. de amido = 11,0 mg/l
Calcita (água Destilada)	pH = 9,6	-----
Apatita (água destilada)	pH = 5,8	-----
Calcita (água saturada de CaCO_3)	pH = 9,6	pH = 9,1
Apatita (água saturada de CaCO_3)	pH = 8,9	pH = 9,0

- iii - apatita e calcita, na polpa de flotação, muito provavelmente exibem propriedades interfaciais bastante semelhantes.

Enquanto o fenômeno de variação do PCZ na presença de água saturada de elementos solúveis originários da rede cristalina da calcita é bastante perceptível para a apatita e não detectável para o caso da calcita, o inverso ocorre quando se avalia o grau de dispersão de ambos os minerais. Este fato é retratado na figura 30, onde se verifica que:

- i - a presença de água saturada de CaCO_3 não foi capaz de alterar o grau de dispersão da apatita, que permaneceu entre 14 e 16%; não obstante foi capaz de reduzir o grau de dispersão da calcita de 35% para 25%;
- ii - a apatita, independentemente da natureza da água utilizada nas determinações, permaneceu menos dispersa que a calcita;
- iii - o mineral silicatado flogopita não apresentou nenhuma modificação marcante em seu grau de dispersão na presença de água saturada de CaCO_3 .

O efeito coagulante dos elementos provenientes da rede cristalina da calcita sobre este mesmo mineral poderia estar relacionado a:

- i - compressão da Dupla Camada Elétrica (DCE), devido ao aumento da força iônica, permitindo maior aproximação entre as partículas e facilitando a ação de forças atrativas de curto alcance (Van der Waals);
- ii - diminuição da intensidade de forças eletrostáticas interpartículas de caráter repulsivo em virtude da compressão da DCE ou ainda da ação de íons determinadores de potencial;

Figura 30. Grau de dispersão dos minerais apatita, calcita e flogopita na presença de água destilada, água saturada de CaCO₃, amido e tall-oil.

iii - inibição de sua solubilidade.

Em ensaios de microflotação em tubo de Hallimond com uma mistura sintética formada por calcita (17%) e apatita (83%), exibindo uma distribuição granulométrica bitolada entre 28 malhas Tyler (0,592 mm) e 48 malhas Tyler (0,296 mm), obtiveram-se baixíssimas recuperações para ambos os minerais na ausência de amido carboxilatos a saber:

i - apatita, flotabilidade de 1,9%;

ii - calcita, flotabilidade de 0,7%;

A baixa flotabilidade apresentada por ambos os minerais corrobora sua hidrofiliicidade natural, em virtude de sua fraca interação com bolhas de nitrogênio. As poucas partículas que foram arrastadas pelas bolhas de gás exibiam um perfil de distribuição de orientações cristalográficas predominantes bastante diferente do perfil apresentado pela amostra de apatita que alimentou os testes de microflotação (tabela 16):

i - orientação basal predominante: 21% das partículas de apatita que alimentaram os ensaios de microflotação exibiam plano (0001) predominante, enquanto que no produto arrastado esta participação foi de 33%;

ii - orientação frontal predominante: "mutatis mutandis" 65% versus 35%;

iii - orientação intermediária predominante: "mutantis mutandis" 12% versus 32%.

Calculando-se a flotabilidade de cada orientação cristalográfica predominante (tabela 16), verificou-se que a orientação intermediária foi a que mais se destacou, pois apresentou flotabilidade sete vezes superior à da calcita; 5 vezes superior à da orientação frontal predominante e 2 vezes maior que a orientação basal predominante.

Tabela 16. Comportamento de partículas de apatita exibindo diferentes orientações cristalográficas predominantes em ensaios de microflotação na ausência de amido e coletor (pH = 10,3).

Orientações Cristalográficas Predominantes	Distribuição (%) das Orientações Cristalográficas		
	Alimentação microflotação	Produto Flotado	Flotabilidade (%)
BASAL	18	31	2,3
FRONTAL	56	33	1,0
INTERMEDIÁRIA	9	29	4,8
CALCITA	17	7	0,7
TOTAL	100	100	1,7

6.1.2. O Comportamento de Minerais Puros na Presença de Amido e Carboxilatos

A influência dos reagentes amido e carboxilatos (*) no comportamento dos minerais puros em estudo pôde ser avaliada através dos mesmos experimentos cujos resultados foram apresentados e discutidos na seção 6.1.1.

Executando-se medidas de PCZ pelo método de MULLAR-ROBERTS (121) para os minerais calcita e apatita, na presença de amido, verificou-se que (tabela 15):

- i - na concentração de 11 mg/l de amido, a calcita teve seu PCZ deslocado de $\text{pH} = 9,6$ para $\text{pH} = 9,1$. Nesta mesma concentração, a apatita permaneceu com PCZ em $\text{pH} = 8,9 - 9,0$;
- ii - a mais acentuada variação do PCZ da calcita em relação à apatita na presença de amido (11 mg/l) sugere a existência de uma maior interação entre amido/calcita que amido/apatita.

Realizando-se medições do grau de dispersão dos minerais puros apatita, calcita e flogopita com a água destilada; $\text{pH} = 10,3$; na presença de amido e tall-oil separadamente e ainda na presença simultânea de ambos, chegou-se aos resultados estampados na figura 30, onde é importante destacar que:

- i - a ação isolada do amido praticamente não afetou o grau de dispersão dos minerais calcita e apatita, apesar de diminuir em 30% o grau de dispersão da flogopita;

(*) O termo carboxilatos foi adrede usado genericamente com o intuito de englobar tanto os experimentos executados com tall-oil quanto com oleato de sódio.

- ii - o tall-oil foi capaz de diminuir o grau de dispersão dos três minerais em pequena monta;
- iii - a ação sinérgica da dupla amido/carboxilatos resultou numa drástica queda do grau de dispersão dos minerais apatita e calcita sem, contudo, realizar o mesmo sobre a flogopita.

Utilizando-se água saturada de CaCO_3 no lugar de água destilada foi possível verificar:

- i - uma diminuição no grau de dispersão da flogopita da ordem de 68% quando se adicionou somente amido ao sistema. Este mineral, que em água destilada e na presença de amido apresentava um grau de dispersão de 17% passou a 7% quando se utilizou água saturada de CaCO_3 ;
- ii - a ação sinérgica amido/carboxilatos que em água destilada foi capaz de rebaixar o grau de dispersão dos minerais calcita e apatita a patamares abaixo de 5%, quando na presença de água saturada de CaCO_3 , ocasionou um aumento no grau de dispersão de 4% para 8%;
- iii - o mineral flogopita, que no sistema amido/tall-oil/água destilada apresentou um grau de dispersão de 19%, no sistema amido/tall-oil/água saturada de CaCO_3 teve seu grau de dispersão acrescido em 21%.

A ação sinérgica da dupla amido/carboxilatos pôde ser avaliada não só através de medidas do grau de dispersão dos minerais presentes. Através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond para os minerais calcita e apatita verificou-se que ambos os minerais sofriam um drástico aumento em sua flotabilidade com oleato de sódio quando os minerais eram

condicionados em conjunto com ambos os reagentes. Estes resultados encontram-se estampados na figura 31.

É importante observar que, para baixas relações amido/oleato, ambos os minerais eram capazes de exibir alta flotabilidade e com magnitudes bastante próximas. À proporção que a relação amido/oleato crescia, o mineral calcita diminuía sua flotabilidade em uma taxa de decréscimo mais acentuada que a exibida pelo mineral apatita. Este comportamento mostra que, apesar da sinergia amido/oleato aumentar drasticamente a flotabilidade de ambos os minerais, a seletividade seria consequência de uma maior relação amido/oleato no sistema.

Alguns aspectos observados qualitativamente nos ensaios de microflotação serão apresentados a seguir:

- i - nos testes de microflotação em que amido e oleato de sódio foram condicionados separadamente, observou-se uma flotação mais lenta que na situação onde os minerais apatita e calcita foram condicionados com os reagentes amido e oleato juntos;
- ii - no caso da apatita, na situação onde amido/oleato foram condicionados em conjunto, já no período de condicionamento foi observada a formação de pequenos flóculos que aumentaram consideravelmente de tamanho quando o gás foi introduzido no sistema. O mesmo não foi verificado de maneira tão nítida para a calcita.

A ação sinérgica da dupla amido/carboxilatos pode ser também visualizada através das figuras 32 e 33, onde se destaca:

- i - uma nítida diminuição na concentração do amido colamil em solução quando era adicionado tall-oil ao sistema em concentrações crescentes (figura 32);

Figura 31. Flotabilidade dos minerais calcita e apatita na presença de amido e oleato de sódio.

Figura 32. Influência da concentração de tall-oil sobre a concentração de amido colamil e ceroso.

Figura 33. Tensão superficial de soluções contendo amido e tall-oil.

- ii - nenhuma alteração na concentração do amido de milho ceroso em solução na presença de tall-oil (figura 32);
- iii - maior rebaixamento da tensão superficial de soluções que continham tall-oil e amido (16,7 mg/l) que soluções continham somente tall-oil (16,7 mg/l) (figura 33).

Para a melhor compreensão deste fenômeno cumpre notar que o amido colamil é composto basicamente por 24% de amilose e 75% de amilopectina, enquanto o amido de milho ceroso é composto por 3% de amilose e 96% de amilopectina (14).

Preparando-se uma solução de amido que contenha amilose e adicionando-se iodo/iodeto de potássio ao sistema, ocorrerá uma nítida mudança de coloração da solução de incolor/transparente para azulada. Tal coloração azul é devida ao fato das moléculas de iodo ocuparem sítios vazios nas hélices das moléculas de amilose, formando-se um complexo iodo/amilose, responsável pela nova coloração azul da solução (54).

A introdução de moléculas de carboxilatos de alquila no sistema gera uma competição entre estas e as de iodo por vazios existentes na estrutura helicoidal da amilose, ocasionando diminuição na coloração azulada inicial da solução (54).

No caso do amido de milho ceroso, o teor de amilose é bastante modesto (3%) se comparando ao teor desta espécie no amido convencional colamil (24%). Tal diferença na composição de ambas as amostras de amido poderia explicar o comportamento diferenciado apresentado por estas quando na presença de carboxilatos de alquila.

Por outro lado, a não ocorrência de diminuição da coloração azul de soluções contendo amido de milho ceroso não constitui indicação de baixos níveis de interação entre amilopectina/carboxilatos. De fato, ARAUJO e POLING (54), no que concerne a esta dúvida, esclarecem que somente um estudo mais detalhado poderia explicar os possíveis modos de interação entre moléculas gigantes de amilopectina e espécies surfatantes (ácidos carboxílicos e seus sabões alcalinos) em solução. De qualquer forma, as diferenças marcantes verificadas no grau de dispersão e flotabilidade dos minerais apatita e calcita na presença da dupla amido/carboxilatos é suficiente para corroborar o efeito sinérgico de tal interação em sistemas de flotação.

Se imaginarmos a interface apatita/solução como apresentando diferentes composições químicas em função das diversas orientações cristalográficas passíveis de identificação em suas partículas, há de se convir que estas mesmas orientações cristalográficas poderiam interagir com a dupla amido/carboxilatos em diferentes níveis e/ou formas de interação.

De fato, trabalhando-se com uma mistura artificial composta pelos minerais calcita (17%) e apatita (83%) em estreita faixa granulométrica (- 28 malhas Tyler ou 0,296 mm + 35 malhas Tyler ou 0,419 mm), obtiveram-se os dados apresentados nas figuras 34 e 35.

Em ensaios de microflotação onde somente foi utilizado oleato de sódio como coletor e soda como regulador de pH = 10,3 (figura 34), obteve-se:

- i - partículas com orientação cristalográfica predominante representada por planos frontais e basais apresentaram maior flotabilidade que partículas exibindo orientações cristalográficas intermediárias entre basal e frontal;

Figura 34. Flotabilidade de partículas de apatita, exibindo diferentes orientações cristalográficas predominantes, na presença de oleato de sódio.

Figura 35. Flotabilidade de partículas de apatita, exibindo diferentes orientações cristalográficas predominantes, na presença de oleato de sódio e amido colamil.

- ii - o mineral calcita apresentou flotabilidade inferior a qualquer uma das orientações exibidas pelo mineral apatita;
- iii - todas as 3 orientações cristalográficas predominantes exibidas pelas partículas de apatita mostraram um aumento de flotabilidade quando se aumentou a concentração de oleato de sódio de 1,2 mg/l para 6 mg/l.

A calcita, ao contrário, exibiu uma queda em sua flotabilidade. Tal queda pode indicar que, em uma competição entre calcita/apatita pelo coletor na ausência de amido, a apatita seria mais ávida por tais espécies químicas que a calcita.

Condicionando-se as amostras com soluções de amido colamil em diferentes concentrações e mantendo-se constante a dosagem de coletor (figura 35), observou-se que:

- i - tanto a calcita como a apatita sofreram queda em sua flotabilidade com o aumento na concentração de amido;
- ii - partículas de apatita que exibem plano frontal predominante mostraram serem mais sensíveis à presença do amido que as demais. Sua flotabilidade foi 2,2 vezes menor que a de partículas com orientação basal predominante e 2,8 vezes menor que a de partículas com orientação intermediária predominante;
- iii - a ordem decrescente de flotabilidade para as orientações cristalográficas das partículas de apatita que, na ausência de amido era de: Frontal > Basal > Intermediária; na presença de amido passou a: Intermediária > Basal > Frontal.

Mantendo-se a concentração de amido em 3 mg/l e dobrando-se a concentração de coletor de 6 mg/l para 12 mg/l, verificou-se que:

- i - o ordem decrescente de flotabilidade para as partículas de apatita permaneceu a mesma, a saber: Intermediária > Basal > Frontal;
- ii - partículas de apatita com orientação frontal predominante aumentaram sua flotabilidade de 1,3 vezes;
- iii - partículas de apatita com orientação basal predominante aumentaram sua flotabilidade de 1,2 vezes;
- iv - partículas de apatita com orientação intermediária aumentaram sua flotabilidade em 1,3 vezes;
- v - partículas de calcita aumentaram sua flotabilidade em 2,6 vezes.

Com base nos dados apresentados acima, nota-se que, com a duplicação da concentração de oleato de sódio, a calcita aumentou sua flotabilidade em 160%, enquanto a apatita apresentou aumentos da ordem de 30% para as partículas que exibiam planos intermediários predominantes e 20% para as partículas que apresentavam planos basais e/ou frontais.

Em virtude dos comportamentos acima reportados e discutidos, havemos de convir que:

- i - partículas de apatita com plano frontal predominante apresentam maior tendência em sofrer adsorção tanto de amido como oleato, haja visto sua maior flotabilidade na ausência de amido e sua menor flotabilidade na presença do referido reagente, mantendo-se constante a dosagem de oleato (figura 34 x figura 35);

- ii - partículas de apatita com planos intermediários predominantes parecem interagir em menor magnitude com o coletor que as demais (figura 34), todavia, a presença de amido parece ser menos nociva à sua flotabilidade que as demais partículas (figura 35);
- iii - partículas com plano basal predominante apresentam comportamento intermediário entre os itens i e ii;
- iv - partículas de calcita mostraram interagir em menor intensidade com o coletor que partículas de apatita tanto na presença como na ausência de amido. Não obstante, mantendo-se constante a concentração de amido e aumentando-se a concentração de coletor, estas mostraram potencial de aumentar sua flotabilidade numa razão 5 vezes maior que as partículas de apatita, independentemente da orientação cristalográfica apresentada por estas.

6.2. Estudos com Minérios PN e PP

6.2.1. Estudos de Cinética de Flotação com Minério PN

Os estudos de cinética de flotação foram executados através de ensaios de bancada conforme procedimentos descritos no capítulo 5 deste trabalho. Os concentrados foram recolhidos em tempos de até 2 minutos. Tempos maiores que 2 minutos não foram adotados em virtude da quase ausência de espuma no sistema após tal intervalo de tempo. Executaram-se ensaios com três níveis diferentes de dosagem de amido colamil: 0 g/t, 50 g/t e 100 g/t. Os resultados são apresentados nas figuras 36, 37, 38, 39, 40 e 41.

Figura 36. $\ln 1/(1-R)$ versus tempo de flotação para os minerais apatita, calcita, dolomita e flogopita.

Figura 37. Recuperação em massa (%) versus tempo de flotação para ensaios com diferentes dosagens de amido.

Figura 38. Recuperação dos minerais apatita, calcita, dolomita, e flogopita em função do tempo de flotação sob diferentes dosagens de amido.

Figura 39. Eficiência (E) da separação apatita/ganga em função do tempo de flotação sob diferentes dosagens de amido.

Figura 40. Velocidade específica de flotação dos minerais apatita, calcita, dolomita e flogopita em função da dosagem de amido.

Figura 41. Velocidade relativa de flotação da apatita em relação aos minerais de ganga, calcita, dolomita e flogopita.

Os resultados obtidos não se adaptaram ao modelo cinético de primeira ordem. Plotando-se a recuperação (R) versus tempo (t) segundo a anamorfose proposta por SUTULOV (108): $\ln (1/(1 - R)) \times t$, obtiveram-se curvas convexas (figura 36) do tipo B, que merecem as seguintes considerações de alguns autores:

- i - TOMLINSON e FLEMING (111) classificam este tipo de flotação como transicional entre as ordens zero e primeira;
- ii - SUTULOV (108) argumenta que tal formato de curva caracteriza uma flotação que sofre algum tipo de impedimento, conforme discutido na seção 2.7.2.;
- iii - IMAIZUMI e INOUE (110) postulam que a ausência de linearidade é devida à interdependência dos múltiplos eventos necessários para ocorrência do fenômeno.

Em termos mais práticos, na flotação do minério PN em função do tempo de decorrência do evento, destacam-se os primeiros 30 segundos (figuras 37 e 38), onde ocorre de modo extremamente marcante a recuperação dos quatro principais minerais que, juntos, correspondem a 96% do minério. Apesar destes minerais apresentarem sua máxima recuperação nestes primeiros e decisivos 30 segundos de flotação, uma boa eficiência na separação apatita/ganga é alcançada através do comportamento diferenciado assumido pelos minerais frente às dosagens de amido introduzidas no sistema (figuras 39, 40 e 41).

Avaliando-se a flotação da apatita em relação à ganga, verifica-se que (figura 39):

- i - na ausência de amido, a eficiência da separação apatita/ganga (E) atinge um máximo por volta de 1 minuto de flotação, decaindo suavemente até o tempo final;
- ii - na presença de amido, E é estritamente crescente com o tempo de flotação;
- iii - maiores valores de E foram obtidos na presença de amido que na ausência de amido;
- iv - a dosagem de amido de 50 g/t apresentou maior seletividade que a dosagem de 100 g/t, mantendo-se constante a dosagem de coletor.

Comparando-se a recuperação de apatita com a dos principais minerais de ganga em função do tempo de flotação e das dosagens de amido adicionadas ao sistema, observou-se que (figura 38):

- i - as maiores recuperações de apatita, flogopita e dolomita, foram obtidas na presença de amido. O inverso ocorreu com a calcita;
- ii - dentro dos três níveis de dosagens de amido testados (0, 50 e 100 g/t), apatita e dolomita apresentaram maiores recuperações em dosagens de 50 g/t. A dosagem de 100 g/t mostrou capacidade de diminuir a recuperação de ambos os minerais;
- iii - a calcita, tanto em 50 g/t como em 100 g/t de amido, apresentou níveis de recuperação próximos entre si e inferiores à recuperação obtida com 0 g/t de amido;
- iv - a flogopita apresentou um comportamento bastante peculiar, pois sua recuperação aumentou drasticamente com o aumento da dosagem de amido no sistema. No intervalo de tempo dos primeiros 60 segundos de flotação, a recuperação deste mineral saltou de 13% para 63%, enquanto a dosagem de amido aumentava de 0 para 100 g/t.

Assim como se verificou com a recuperação, as velocidades específicas de flotação dos minerais em questão se mostraram dependentes das dosagens de amido introduzidas no sistema (figura 40): apatita e dolomita apresentaram máxima velocidade na situação onde a dosagem de amido foi de 50 g/t. A calcita apresentou velocidade específica de flotação estritamente decrescente em relação à dosagem de amido adicionada ao sistema, enquanto que a flogopita apresentou comportamento inverso ao da calcita.

Calculando-se a velocidade relativa de flotação da apatita em relação a cada um dos minerais de ganga em questão, chega-se aos resultados obtidos na figura 41, onde é importante ressaltar:

- i - apatita x calcita: a apatita, na ausência de amido, flota a uma velocidade 5 vezes superior à da calcita. Esta relação aumenta com o aumento da dosagem deste reagente;
- ii - apatita x ^{dolomita}~~(flogopita)~~: a apatita flota a uma velocidade de 2,5 a 2,8 vezes maior que a da dolomita. As diferenças verificadas em função da dosagem de amido foram bastante sutis;
- iii - apatita x flogopita: a quantidade de amido adicionada ao sistema mostrou ser capaz de influenciar de maneira bastante drástica a seletividade da separação de ambos os minerais, pois, na ausência de amido, a apatita flotou a uma velocidade 6 vezes superior que a da flogopita, enquanto que em 100 g/t esta relação se aproximou da unidade, o que caracteriza uma grande perda de seletividade e eficiência da separação apatita/flogopita.

6.2.2. Influência da Composição Iônica da Polpa no Desempenho da Flotação com Minério PN.

O corpo técnico mais antigo da Serrana S.A. de Mineração relata uma curiosa ocorrência do final dos anos 70, quando o reservatório de água das usinas de concentração foi contaminado por fosfogesso, então resíduo industrial da produção de ácido fosfórico. A água contaminada pelos íons fosfato, cálcio, sulfato e outros causou tamanho prejuízo à seletividade do processo que marcou o fato na memória de todos. Este fato ilustra a importância da composição iônica da polpa de flotação no desempenho do Processo Serrana.

Resultados de flotação em escala de bancada com minério PN, modificando a composição iônica da polpa em função da concentração dos íons cálcio, magnésio, hidrogênio e ortofosfato (*) mostraram (figura 42) (tabela 17):

- i - nenhuma variação considerável na eficiência (E) da separação apatita/ganga em função da variação do pH, exceto nas características da espuma gerada que, nos limites desta investigação, não propiciou nenhuma variação no desempenho do processo;

(*) o termo ortofosfato foi genericamente utilizado para representar a quantidade de fosfato adicionada sob a forma do sal Na_3PO_4 , englobando as concentrações de todos os íons possivelmente formados na polpa através da reação do ânion ortofosfato com o hidroxogênio ou demais espécies iônicas presentes. Tal explicação também se aplica aos cátions magnésio (MgCl_2) e cálcio (CaCl_2).

Figura 42. Influência da composição iônica da polpa no desempenho de ensaios de flotação com minério PN.

Tabela 17. Desempenho da flotação do minério PN com a polpa apresentando composição iônica variada

Condições Experimentais e Resultados	ENSAIOS DE FLOTAÇÃO				
	1	2	3	4	5
% P ₂ O ₅ (alim.)	5,70	5,64	5,69	5,62	5,71
% P ₂ O ₅ (conc.)	21,2	20,6	25,4	23,1	20,4
% P ₂ O ₅ (rej.)	1,02	0,98	1,96	2,39	1,27
Rec. massa (%)	22,9	23,5	15,9	15,6	23,2
Rec. P ₂ O ₅ (%)	85	86	71	64	83
E (%) (SCHULZ)	73	73	64	56	69
pH	10,3	8,3	10,3	10,3	10,3
pCa	3,3	3,3	2,8	3,3	3,3
pMg	4,1	4,1	4,1	4,1	3,1
p PO ₄	5,3	5,3	5,3	4,3	5,3

- ii - tendência a um aumento no consumo de coletor quando se contaminou a polpa com íons ortofosfato (pPO_4 variando de 5,3 a 4,3) e cálcio (pCa variando de 3,3 a 2,8), além de uma drástica queda na eficiência (E) da separação apatita/ganga;
- iii - ligeira queda de E quando se variou o pMg de 4,1 a 3,1.

6.2.3. Influência da Concentração de Reagentes e suas Implicações no Desempenho da Flotação com Minério PN.

A prática industrial do Processo Serrana tem mostrado ser constante a necessidade de ajuste das dosagens de amido e tall-oil adicionadas ao sistema de flotação. De fato, tem sido esta uma das ferramentas mais rápidas e diretas para correção dos resultados metalúrgicos da flotação. As decisões de aumentar ou diminuir uma certa dosagem têm sido historicamente calcadas em um conhecimento empírico eficiente e objetivo, adquirido ao longo da convivência com o processo industrial.

Ensaio de flotação em escala de bancada com minério PN varrendo as concentrações de amido e tall-oil em uma ampla faixa mostraram que a eficiência (E) de separação entre a apatita e a ganga varia com a concentração de ambos os reagentes segundo uma superfície côncava, onde um máximo de eficiência é encontrado por volta de 17-20 mg/l de amido e 13-17 mg/l de tall-oil (figura 43). Por outro lado, a área ocupada pelos pares de coordenadas (concentração de amido x concentração de tall-oil) que geram um máximo na eficiência (E) do processo também geram um lugar geométrico de máximo local na tensão superficial da polpa de flotação (figura 44) e um ponto geométrico de mínimo na altura de espuma gerada pelo sistema trifásico ar/minério/solução

Figura 43. Eficiência (E) da separação apatita/ganga versus concentração de tall-oil e amido.

Figura 44. Tensão superficial de polpas de flotação versus concentração de tall-oil e amido.

no teste Ross-Miles modificado (figura 45).

A tensão superficial da polpa de flotação mostrou ser função direta das dosagens de amido e coletor adicionadas ao sistema (figura 44). Somente na presença de 16,7 mg/l de tall-oil, a tensão superficial da polpa foi de 51 dyn/cm. Adicionando-se paulatinamente amido ao sistema, a tensão superficial passou a ser estritamente crescente até atingir um máximo local com valores superiores a 58 dyn/cm quando então, surpreendentemente, dá início à queda em sua magnitude para patamares da ordem de 53 dyn/cm. A tensão superficial da polpa na presença de 16,7 mg/l de amido e total ausência de tall-oil, por sua vez, apresentou valor muito próximo ao da água pura: 71 dyn/cm. Nesta situação não ocorre formação de espuma e nem há possibilidade de flotação. Só ocorre arraste mecânico de uma porção desprezível do minério alimentado.

O comportamento da tensão superficial de soluções contendo a dupla amido/tall-oil se mostrou bastante diferente da tensão superficial de polpas contendo tal dupla na presença de minério PN. A figura 46 ilustra tal comportamento bastante interessante, onde pode-se ressaltar:

- i - tanto na figura 46A quanto na 46B as tensões superficiais das polpas (minério + solução) se mostraram superiores às das soluções (ausência de minério) em todas as concentrações da dupla amido/tall-oil testadas;
- ii - mantendo-se constante a concentração de coletor (figura 46A), à medida que cresce a concentração do modificador, a tensão superficial das soluções puras é estritamente decrescente. O mesmo não ocorre com polpas que, além de apresentarem tensões superficiais mais altas ao longo de

Figura 45. Altura de espuma, eficiência de separação apatita/ganga e tensão superficial de polpas de flotação versus concentração de amido.

Figura 46. Tensão superficial de polpas de flotação e soluções puras versus:

- (a) concentração de amido;
- (b) concentração de tall-oil;

toda a faixa de concentração testadas, apresentam um máximo de tensão superficial na faixa de concentração da dupla amido/tall-oil onde ocorre separação apatita/ganga mais eficiente (figura 46A x figura 43);

- iii - o máximo de tensão superficial observado na figura 46A pode indicar uma menor presença de agentes tensoativos na interface líquido/ar em função de uma migração seletiva dessas espécies químicas para interfaces mineral/solução, gerando um máximo de eficiência (E) na separação apatita/ganga (figura 46A x figura 43);
- iv - na ausência de amido, pouca diferença existe na magnitude das tensões superficiais das soluções versus polpas (figura 46A). Por outro lado, na faixa ótima de concentração da dupla amido/tall-oil, isto é, onde ocorre um máximo no valor de (E), ocorre a maior discrepância entre os valores das tensões superficiais de soluções (ausência de minério) versus polpas (presença de minério);
- v - a ocorrência, na interface líquido/ar, de um filme de agentes tensoativos dispostos em um arranjo mais difuso (menos compacto) pode propiciar condições mais favoráveis à interação bolhas/partículas hidrofóbicas, permitindo o posicionamento de dipolos existentes na estrutura dos tensoativos de modo a facilitar a adesão partícula/bolha dentro de um tempo menor que o tempo de contato entre partícula e bolha (113). Tal fenômeno poderia estar sendo favorecido ao se verificar um aumento da tensão superficial de patamares de 51 para 58 dyn/cm.

Na figura 45, pode-se verificar uma correlação entre tensão superficial da polpa e altura de espuma gerada no teste Ross-Miles modificado. Tal conjunção de fatores poderia favorecer a separação apatita/ganga, conforme sugere o máximo de eficiência (E) encontrado sob tais condições experimentais.

Condicionando-se o minério PN com amido e tall-oil, simultaneamente e em várias proporções, observou-se uma baixa eficiência na separação apatita/ganga (tabela 18). Tal ausência de seletividade já era esperada em virtude dos resultados de microflotação apresentados e discutidos na seção 6.1.2., deste trabalho.

6.2.4. Estudo Comparativo do Desempenho da Flotação com Minérios PN versus PP.

Os últimos dias do ano de 1988 foram bastante chuvosos em Jacupiranga, o que ocasionou a inundação da cava da mina. Por este motivo, a Usina 320 foi alimentada com minério explotado nas cotas mais altas da mina: bordas do carbonatito e zona intermediária, rica em xenólitos. Tão logo o novo minério (PP) alimentou a usina de concentração (Usina 320), o desempenho da flotação caiu assustadoramente: recuperação de P2O5 de 58% para um teor de concentrado de 35,3% de P2O5.

Uma amostra deste minério (PP) foi tomada na Usina 320 em uma etapa imediatamente prévia à adição dos reagentes de flotação. Deste modo, a amostra já tinha sido moída e deslamada dentro das condições operacionais usuais do circuito industrial de beneficiamento do minério. O mesmo procedimento foi executado com o minério normal (PN).

Tabela 18. Desempenho da flotação com minério PN quando condicionado com amido e tall-oil simultaneamente e em várias proporções

Condições Experimentais e Resultados	ENSAIOS DE FLOTAÇÃO			
	1	2	3	4
Dosagem de amido (g/t)	100	25	50	150
Dosagem de tall-oil(g/t)	48	24	48	48
relação amido/tall-oil	2:1	1:1	1:1	3:1
% P2O5 (alim.)	5,5	5,6	5,6	5,6
% P2O5 (conc.)	8,9	15,5	8,9	11,5
% P2O5 (rej.)	1,8	3,9	1,6	3,3
Rec. Massa (%)	51,5	15,0	54,9	27,6
Rec. P2O5 (%)	83,9	41,1	87,2	56,8
Eficiência (E) (SCHULZ)	37	30	37	34

Estudos de caracterização executadas para ambos os minérios PP e PN foram apresentados na seção 4.7 deste trabalho. Estes estudos mostraram que:

- i - ambos os minérios apresentavam distribuição granulométrica semelhante;
- ii - a amostra PP apresentava mais alto teor de P2O5;
- iii - ambos os minérios apresentavam um satisfatório grau de liberação da apatita em relação à ganga;
- iv - a amostra PP apresentava um maior conteúdo de minerais silicatados que a amostra PN;
- v - diferenças entre características intrínsecas das partículas de apatita de ambas as amostras tais como heterogeneidade química e física superficiais, mostraram ser bastante tênues para justificar tamanha diferença de desempenho do processo. Em ambas as amostras, predominavam partículas tipo-1;
- vi - o teor de P2O5 retido em 48 malhas Tyler (0,296 mm) foi de 2,81% para a amostra PN e 3,63 para a amostra PP, sugerindo uma maior frequência de "apatita grossa" na amostra PP versus PN.

No período em que o minério PP alimentou a Usina 320 foi possível observar características importantes no circuito de flotação:

- i - espuma bastante desmineralizada;
- ii - presença maciça de micáceos nos rejeitos "cleaner" e "recleaner".

Estudos de caracterização do concentrado e rejeito da Usina 320 produzidos durante o período crítico em que se alimentou a flotação com minério PP foram executados com o objetivo de se

gerar subsídios para maior compreensão do problema. Os resultados encontram-se na referência bibliográfica (123), de onde foram extraídas as seguintes informações, geradas pelo Autor quando funcionário da Serrana S.A. de Mineração:

- i - a recuperação de P2O₅ da flotação em escala industrial com minério PN foi maior que a obtida com minério PP em todas as frações granulométricas estudadas;
- ii - a recuperação de K₂O no concentrado obtida com minério PP atingiu máximos onde a recuperação de P2O₅ atingiu mínimos, vice-versa (figura 47);
- iii - o teor de MgO carbonatos mostrou que a dolomita do minério PP apresentou tendência em ir para o rejeito;
- iv - estudos de microscopia ótica avaliaram uma recuperação dos demais silicatos (piroxênios + olivina) da ordem de 1%.
- v - as partículas de apatita existentes no rejeito mostravam-se predominantemente como sendo do tipo-1.

Realizando-se ensaios de solubilidade com ambos os minérios PN e PP, obtiveram-se os resultados:

- i - as polpas de ambos os minérios apresentaram concentrações muito próximas: MgO (3 mg/l), P2O₅ (0,6 mg/l) e Fe₂O₃ (0,07 mg/l);
- ii - a concentração de CaO na polpa do minério normal (PN) se mostrou superior à do minério problema (PP) (27 mg/l x 15 mg/l).

Estes resultados mostram que diferenças na composição iônica da polpa de ambos os minérios não são capazes de explicar a grande diferença de comportamento dos minérios em escala industrial.

- 1- Fração Granulométrica - 325 μ USBM (-0,044mm)
 2- Fração Granulométrica + 48 μ TYLER + 325 μ USBM (-0,296mm+0,044mm)
 3- Fração Granulométrica + 48 μ TYLER (+0,296mm)

Figura 47. Recuperação de K_2O e P_2O_5 da flotação com minério PN e PP em diferentes frações granulométricas.

Ensaios de flotação em escala de bancada com minérios PN e PP em diversas concentrações de amido foram executados. Os resultados são apresentados na figura 48 onde é importante destacar:

- i - na ausência de amido, o minério problemático PP apresentou desempenho bastante inferior ao minério PN, para uma concentração de tall-oil de 10 mg/l (45 g/t);
- ii - entre 5 e 25 mg/l de amido, o minério PP apresentou desempenho superior ao minério PN (recuperação de P205 versus teor de P205 no concentrado), conforme ilustra a tabela 19 e maior eficiência E na separação apatita/ganga;
- iii - em concentrações de amido superiores a 25 mg/l, a eficiência (E) na recuperação apatita/ganga caiu abruptamente para o minério PP e mais suavemente para o minério PN. Tal queda de eficiência foi acompanhada pelo aumento da concentração de amido residual (*) na polpa.

Plotando-se as recuperações de K20 versus concentração de amido na flotação foi possível verificar (figura 49):

- i - a recuperação de K20, para ambos os minérios, aumenta com a concentração de amido adicionado ao sistema;
- ii - a recuperação de K20 para o minério PP é muitas vezes maior que a do minério PN.

(*) define-se amido residual como sendo a concentração de amido remanescente na polpa após a flotação. Por exemplo, se a dosagem de amido adicionada ao sistema foi de 100 g/t (22,2 mg/l) e o amido residual medido foi de 1 mg/l, significa que 21,2 mg/l foram adsorvidos nas interfaces sólido/líquido existentes ou foram removidas do sistemas através da espuma.

Figura 48. Eficiência (E) da separação apatita/ganga e concentração de amido residual versus concentração de amido adicionada na flotação com minérios PN e PP.

Tabela 19. Desempenho da flotação com minérios PN e PP versus dosagem de amido

RESULTADOS	DOSAGEM DE AMIDO (g/t)						
	0	25	50	75	100	125	150
ENSAIOS DE	F L O	T A Ç	Ã O	C O M	M I N É R	I O	P N
% P2O5 (alim.)	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
% P2O5 (conc.)	20,3	21,7	24,3	24,2	26,1	29,8	30,5
% P2O5 (rej.)	2,0	1,9	1,5	1,3	1,5	2,4	3,4
Rec. P2O5 (%)	69,0	71,0	77,5	80,6	76,9	59,5	41,0
Rec. de massa (%)	18,2	17,5	17,0	17,8	15,7	10,7	7,2
E (%) (SCHULZ)	58,1	61,0	69,0	71,9	70,0	56,3	38,8
Rec. K2O (%)	--	5	10	14	19	24	--
Amido residual (mg/l)	0	0	0	0	0	0	2
ENSAIOS DE	F L O	T A Ç	Ã O	C O M	M I N É R	I O	P P
% P2O5 (alim.)	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1
% P2O5 (conc.)	23,2	21,1	22,4	24,6	26,7	30,4	18,4
% P2O5 (rej.)	3,0	1,6	1,2	1,3	1,4	4,5	6,0
Rec. P2O5 (%)	58,0	80,4	85,0	82,8	81,3	31,2	4,0
Rec. de massa (%)	15,4	23,4	23,3	20,7	18,7	6,3	1,3
E (%) (SCHULZ)	30,5	66,8	72,3	72,8	73,4	29,3	3,2
Rec. K2O (%)	--	19	43	38	43	43	--
Amido residual (mg/l)	0	0,2	0,4	0,5	1,0	2,5	7,0

Figura 49. Recuperação de K₂O versus concentração de amido em ensaios de flotação com minérios PN e PP.

Observando-se os resultados metalúrgicos dos ensaios de flotação realizados com ambos os minérios pode-se verificar que para uma certa faixa de concentrações de amido, ambos os minérios apresentam um desempenho tão semelhante que não se justifica uma recuperação tão baixa como a verificada a nível industrial com o minério PP. Tal discrepância de desempenho em escala industrial somente poderia ser convenientemente explicada através de parâmetros cinéticos, uma vez que em escala de laboratório utilizava-se um tempo de flotação igual ao da total exaustão da espuma (procedimento padrão para ensaios de flotação no Laboratório de Tratamento de Minérios da Serrana S.A. de Mineração), enquanto que, a nível industrial, o tempo de flotação estaria condicionado à vazão da polpa (variável) e ao volume das células de flotação (fixo).

Parece, ao Autor que uma maior competição entre apatita e mica na etapa "rougher" de flotação do minério PP versus PN dentro de um intervalo de concentrações da dupla amido/tall-oil constitui um motivo bastante plausível para a marcante diferença de desempenho apresentada pelo minério PP em escala industrial. Tal hipótese é baseada em observações experimentais que serão apresentadas de maneira holística no capítulo 7 deste trabalho.

6.3. Estudos em Escala de Bancada com os Principais Minérios Componentes da Jazida do Morro da Mina.

Os minérios em questão foram definidos na seção 4.1. deste trabalho. Sua obtenção, preparação e caracterização foram descritas nas seções 4.4 e 4.6, respectivamente. Trata-se de amostras retiradas diretamente na mina e preparadas em escala de

laboratório de maneira tal que fossem simuladas as operações industriais de moagem e deslamagem. As amostras PN e PP foram retiradas diretamente na Usina 320, após o minério já ter sido moído e convenientemente deslamado.

6.3.1. Solubilidade dos Minérios.

Utilizando-se uma água destilada com pH natural de 5,5 (teor de Fe_2O_3 de 0,06 ppm, teor de CaO de 0,00 ppm e 0,28 ppm de MgO) e preparando-se com esta água uma suspensão a 30% de sólidos com os cinco diferentes minérios que compõem a jazida do Morro da Mina, conforme procedimentos descritos no item 5.3., temos os resultados estampados na tabela 20.

Nesta tabela destacam-se:

- i - o pH natural da suspensão com minério MF ($\text{pH} = 8,7$) difere do pH natural das demais suspensões ($\text{pH} = 9,2$ a $9,3$). Tal diferença se reflete no maior consumo de soda utilizada para correção do $\text{pH} = 10,3$;
- ii - os minérios MO e MF, com destaque a este último, liberaram para a polpa maiores quantidades de íons ferro, magnésio e cálcio que os demais minérios estudados;
- iii - a concentração de CaO , a qual apresentou diferenças mais acentuadas para as várias suspensões, atingiu valor máximo de 15,4 ppm para minério MF.

A ordem de grandeza da concentração dos elementos solúveis detectados nas polpas em questão, ainda que se apresente modesta neste tipo de experimento, pode atingir valores muito superiores em outras etapas do processo em escala industrial em virtude do

Tabela 20. Resultados dos ensaios de solubilidade com minério do Morro da Mina.

MINÉRIOS	pH inicial da polpa	Dosagem de NaOH (10% p/v) (*)	CONC. DE ÍONS NA POLPA (mg/l)		
			Fe ₂ O ₃	CaO	MgO
ÁGUA	5,5	-----	0,06	0,00	0,28
MC	9,3	2,1	0,20	3,85	0,99
MD	9,2	2,3	0,10	4,04	2,32
MF	8,7	2,7	1,07	15,39	2,65
MO	9,2	2,2	0,64	5,18	2,82
MOx	9,3	2,5	0,40	0,00	1,49

(*) Para correção do pH = 10,3.

maior tempo de contato minério/água, presença e/ou geração de finos, etc..

Os cinco principais tipos de minério que compõem o Morro da Mina apresentam diferentes comportamentos frente à solubilidade, onde MC, MD e MOx mostram menor capacidade de liberação de elementos solúveis para a polpa que os tipos MF e MO.

6.3.2. O Desempenho da Flotação dos Diversos Minérios Frente ao Esquema Convencional de Reagentes:

Ensaaios exploratórios de flotação com os cinco tipos de minério foram executados com o intuito de se verificar as dosagens de amido e coletor capazes de proporcionar resultados metalúrgicos típicos da Usina 320. Os resultados encontram-se estampados na figura 50.

Estes serão apresentados e discutidos a seguir:

- i - os minérios MC, MO e MF apresentaram curvas de recuperação x dosagem de amido bastante semelhantes: dosagem ótima em torno de 100 g/t e a exigência do mesmo número de etapas cleaner para a obtenção do concentrado final com teor de P2O5 dentro da faixa de (35 ± 1) ;
- ii - o minério MOx apresentou seu melhor desempenho com uma dosagem mais alta de amido: 150 g/t. Nesta dosagem, o número de etapas cleaner necessárias para a produção do concentrado com teor de P2O5 dentro da faixa estipulada foi semelhante à dos tipos MC, MF e MO. Diminuindo-se a dosagem de amido para 50 g/t foi necessário introduzir

Figura 50. Recuperação de P_2O_5 , consumo de tall-oil e número de etapas cleaner necessárias para a obtenção de um concentrado final de (35 ± 1)% P_2O_5 versus dosagem de amido em ensaios de flotação com minérios do Morro da Mina.

uma etapa cleaner suplementar para atingir o conveniente teor de P2O5 no concentrado final;

- iii - o minério MD apresentou seu melhor desempenho com a dosagem de 150 g/t de amido. Para atingir o teor de $(35 \pm 1) \% P2O5$ no concentrado foram necessárias 3 etapas cleaner. Diminuindo-se a dosagem de amido para 50 g/t, foram necessárias 4 etapas de cleaner para se atingir a meta de teor.

Tomando-se o melhor desempenho de cada minério, independentemente das dosagens de reagentes utilizadas e o número de etapas adotadas, chega-se ao que é ilustrado na figura 51.

Nesta figura é apresentado o teor de P2O5 nas etapas rougher e cleaner, assim como a recuperação percentual acumulada de P2O5 ao longo das referidas etapas. É importante destacar:

- i - o bom desempenho dos tipos MC, MD e MOx frente aos tipos MF e MO;
- ii - para um teor de P2O5 no concentrado final dentro da faixa de $(35 \pm 1) \%$, as recuperações de P2O5 exibidas por cada minério foram: MC (85,8%), MD (86,4%), MOx (83%), MF (74,3%) e MO (57,0%).

O esquema tradicional de reagentes: amido, tall-oil e soda (pH = 10,3) foi suficiente para proporcionar resultados metalúrgicos satisfatórios com os tipos MD, MC e MOx. A dosagem ótima, todavia, variou de minério a minério:

- i - os minérios MD e MOx mostraram tendência a consumir mais amido que o minério MC (150 g/t x 100 g/t);
- ii - com o minério MD, utilizando-se dosagem de coletor de 50 g/t, foi necessária a introdução de uma etapa cleaner a mais no sistema, com o objetivo de se obter um teor de

Figura 51. Recuperação e teor de P_2O_5 de ensaios de flotação com minérios do Morro da Mina.

concentrado na faixa de $(35 \pm 1)\%$ P2O5. Este comportamento indica que o minério MD demanda menos coletor que o minério MC para se obterem resultados metalúrgicos semelhantes;

iii - o minério MF apresentou consumos ótimos de amido e de coletor semelhantes aos do minério MC;

iv - o minério MO, apesar de mais alta demanda de coletor exibida, apresentou recuperação de P2O5 muito inferior à do minério MC.

6.3.3. Características Intrínsecas dos Minerais Versus Desempenho dos seus Respetivos Minérios na Flotação.

Nesta seção far-se-á referência a resultados de caracterização executados por ASSIS, ARAUJO e SILVA (32) com vários minerais componentes da jazida do Morro da Mina. Estes resultados encontram-se descritos na seção 2.4 deste trabalho.

O minério MO, tipologia de pior desempenho, apresenta algumas características que podem justificar sua baixa recuperação de P2O5 na flotação:

i - entre as apatitas dos cinco diferentes minérios, a apatita do minério MO é a que apresenta contaminação superficial em maior nível, conforme informações apresentados no item 4.6., deste trabalho, informações estas corroboradas pelos dados que constam na referência (32);

ii - no conjunto das apatitas que compõem o minério MO, ocorre a maior incidência de partículas cujo comportamento ótico diferenciado (partículas tipo-3 e

tipo-4) sugere uma maior deficiência de cristalinidade (*) que poderia resultar em uma maior rugosidade superficial. Estas informações são coerentes com as do trabalho executado por ASSIS e colaboradores (32);

iii - através de testes de microflotação, pôde-se verificar que dentre as apatitas dos cinco diferentes minérios, a apatita do minério MO é a que apresentava a mais fraca interação com tall-oil no pH de flotação em que ocorre o Processo Serrana (figura 17) (32);

iv - os minerais de ganga do minério MO também apresentaram fraca interação com tall-oil (33%) (figura 17) (32);

v - o minério MO apresentou um elevado teor de Fe_2O_3 (magnetita) na alimentação da flotação.

O minério MF, outro tipo a apresentar desempenho marcadamente inferior ao dos minérios MC e MD, apresentou uma solubilidade notavelmente maior que os demais minérios em questão.

No que tange às características intrínsecas dos minerais que compõem este minério, é importante ressaltar:

i - a apatita deste minério apresenta partículas lisas e com baixa contaminação superficial. Este mineral apresentou a mais alta flotabilidade com tall-oil em testes de microflotação (tabela 1) (figura 17) (32);

(*) Partículas tipo-1 e tipo-2 apresentavam cores de interferência bastante nítidas e extinção do grão como um todo em mesma periodicidade angular. Partículas tipo-3 e tipo-4 apresentavam cores de interferência com limites não-nítidos, alguns grãos não exibiam extinção total com o giro da platina e ainda sua "textura superficial" sugeria uma maior rugosidade.

ii - dentre as calcitas de todos os minérios, a do minério flogopítico se destaca como a de menor heterogeneidade química/mineralógica superficial e maior flotabilidade (tabela 1) (figura 17) (32);

iii - a mica do minério MF, assim como as dos minérios MF, MO e MOx, apresentou baixa flotabilidade com tall-oil (32).

O minério MOx, cujo desempenho é ligeiramente inferior ao dos tipos padrão MC e MD, apresenta minerais com as seguintes características que merecem ser ressaltadas:

i - a apatita exibiu alta flotabilidade com tall-oil nos ensaios de microflotação, enquanto todos os minerais de ganga apresentaram baixa flotabilidade (32);

ii - a flotabilidade da calcita, que é baixa, pode ser diminuída ainda mais na presença do amido, em virtude de sua contaminação superior à da apatita pelo elemento Fe (32);

iii - devido ao fato da apatita do minério MOx, apresentar contaminação superficial pelo elemento Fe, era de se esperar que dosagens mais altas de amido fossem danosas ao desempenho da flotação com este minério, em virtude do amido poder aumentar sua capacidade de interação sobre este mineral, diminuindo sua flotabilidade como consequência. Ensaios de bancada com o minério MOx mostraram que a melhor dosagem de amido x coletor para este minério foi de 150 g/t x 50 g/t, enquanto para MC esta melhor dosagem foi de 100 g/t x 45 g/t.

6.3.4. Estudo de Alternativas para a Melhora de Desempenho dos Minérios MO e MF na Flotação.

Tomando-se como base os testes de flotação onde os minérios MC, MF e MO apresentaram seu melhor desempenho e calculando-se a distribuição de P205 por fração granulométrica que foi para o concentrado final, temos os resultados estampados na figura 52. Nesta figura pode-se verificar que os minérios MO e MF apresentam recuperações de P205 inferiores ao Minério MC tanto nas frações granulométricas mais grossas, evidenciando a não existência de problemas de liberação, como nas frações granulométricas mais finas.

Tomando-se os rejeitos rougher e intermediários cleaner dos ensaios de flotação em escala de bancada (resultados metalúrgicos expostos na figura 51) e separando-se a apatita dos minerais de ganga através de ensaios afunda-flutua nos líquidos tetrabromoetano e iodeto de metileno, observou-se que o minério MO rejeita mais partículas do tipo 2, 3 e 4 que o minério MC. Para aumentar a recuperação destas partículas que apresentam maior heterogeneidade química/mineralógica e rugosidade superficial, fez-se uso de promotores de coleta (éteres poliglicólicos etoxilados), mantendo-se constantes todas as demais variáveis concernentes ao processo. Os resultados são apresentados na figura 53, onde se pode destacar:

- i - a capacidade dos auxiliares de coleta Arkopal N-040 e Arkopal N-060 em aumentar a recuperação de P205 sem prejuízo ao teor de P205 no concentrado desde que utilizada uma dosagem conveniente de coletor;

Figura 52. Recuperação de P_2O_5 por fração granulométrica em ensaios de flotação com minérios MC, MF e MO.

Figura 53. Ensaio de flotação com minério MO utilizando auxiliares de coleta.

- ii - o melhor desempenho do reagente Arkopal N-040 quando comparado ao do Arkopal N-060;
- iii - o uso do Arkopal N-040 foi capaz de proporcionar um aumento na recuperação de P2O5 da ordem de 43%, mantendo-se constante o teor de concentrado (35 ± 1) % P2O5 através de ajuste conveniente da demanda de coletor.

Notável nestes ensaios de flotação foram as modificações nas características de espuma do sistema quando se utilizaram os auxiliares de coleta. Na situação em que estes não foram utilizados, a espuma se mostrava muito desmineralizada e rala enquanto que a utilização destes reagentes se mostrou capacidade de proporcionar espumamento abundante e mineralizado no sistema.

A ação benéfica destes tensoativos não-iônicos em conjunto com os ácidos graxos de tall-oil poderia ser explicada com base nos mesmos argumentos apresentados por LEJA (113) e exhaustivamente comentados na seção 2.7., deste trabalho.

Com relação ao minério MF, por apresentar solubilidade mais alta que os demais, procurou-se utilizar reagentes capazes de diminuir a concentração de íons cálcio, magnésio e ferro na polpa da flotação. Os resultados são apresentados na tabela 21, onde se pode verificar o potencial do reagente tripolifosfato de sódio (TFS) em aumentar a recuperação do processo em 8% com minério MF, com aumento do teor de concentrado de 20,3% para 22,6% P2O5.

O minério padrão MC mostrou o mesmo comportamento que o já estudado pelo Autor em seu trabalho: "Contribuição ao Estudo de Depressores para a Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga" (14): ocorreu aumento de teor de P2O5 no concentrado, mantendo-se constante a dosagem de coletor, sem prejuízo da recuperação.

Ensaaios de flotação utilizando o modificador Na_2CO_3 também foram executados. Os resultados encontram-se na tabela 21, onde se verificou um ganho de recuperação de P2O5 da ordem de 2% com o minério MF quando se utilizou Na_2CO_3 em dosagem de 350 g/t. Em ensaios de flotação tipo "locked cycle tests", que são apresentados na referência (61), foi possível verificar um aumento de 5% na recuperação de P2O5.

Tabela 21. Ensaaios de flotação com minério MF utilizando-se reagentes capazes de diminuir a concentração de cátions metálicos na polpa de flotação.

Condições Experimentais	ENSAIOS DE FLOTAÇÃO ROUGHER				
	1	2	3	4	5
% P2O5 (alim.)	4,4	4,2	4,4	4,2	4,2
% P2O5 (conc.)	18,9	20,3	20,0	22,6	21,2
% P2O5 (rej.)	0,5	0,9	0,5	0,7	0,8
Rec. massa (%)	21,4	16,8	20,0	16,0	16,5
Rec. P2O5 (%)	91,0	82,0	91,0	86,0	83,3
TFS (*) g/t	0	0	50	50	0
Na ₂ CO ₃ g/t	0	0	0	0	350
Amido g/t	100	100	100	100	100
Coletor g/t	45	45	45	45	45
Minério	MC	MF	MC	MF	MF
E (%) (SCHULZ)	79	72	79	78	74

(*) TFS: Tripolifosfato de sódio

7. CONSIDERAÇÕES FINAIS

7.1. A Heterogeneidade Química, Física e Estrutural da Apatita e Suas Implicações na Flotação.

Através dos resultados de estudos de caracterização apresentados na seção 4.6 deste trabalho, verifica-se que as partículas de apatita classificadas como tipo-1 são predominantes no carbonatito do Morro da Mina. Nas fácies MC, MD, MF e MOx sua frequência varia de 70 a 90% enquanto que nas fácies MO sua frequência chega somente a 51%. Justamente no minério que representa estas fácies, abundam os tipos-2 (12%) e (32%) que apresentam:

- i - ou maior contaminação na superfície das partículas por elementos estranhos ao mineral (heterogeneidade química superficial)
- ii - ou um aspecto, textura e comportamento ótico tal que sugerem uma maior rugosidade superficial e/ou microcristalinidade (heterogeneidade física superficial).

ASSIS e colaboradores (32), estudando tais partículas em microscópio/microssonda eletrônicos verificaram que tais partículas apresentavam heterogeneidade física e química bastante diferente das apatitas dos demais minérios. Estes autores também verificaram que as partículas de apatita provenientes do minério MO apresentavam flotabilidade inferior à dos demais minérios em ensaios de microflotação com oleato de sódio.

Estas características intrínsecas do mineral apatita do minério MO poderiam explicar seu desempenho inferior ao dos demais minérios nos ensaios de flotação em bancada apresentados

na seção 6.3.2. O desempenho deste minério somente atingiu patamares mais próximos ao do minério padrão MC quando foi utilizado o éter poliglicólico etoxilado Arkopal N-040. Este reagente, além de proporcionar melhores resultados metalúrgicos à flotação com minério MO, mostrou nítida capacidade de atuar na interface ar/solução, gerando uma espuma mais abundante e mineralizada.

Partículas de apatita, quando observadas sob nicóis cruzados em microscópio de luz polarizada, podem exibir colorações que variam em função da orientação cristalográfica exibida por estas no momento da observação. Como a partícula tende a se acomodar segundo sua maior face, é bastante plausível chamar a orientação cristalográfica observada nesta face de orientação cristalográfica predominante. Através da descrição pormenorizada da estrutura da apatita apresentada na seção 2.5., foi possível verificar que uma apatita que apresentasse uma determinada orientação cristalográfica predominante, exibiria uma interface apatita/solução distinta de outra qualquer orientação. De fato, partindo do princípio de que os sítios mais "aptos" da interface apatita/solução para interagir com moléculas de coletor seriam os íons cálcio, sua distribuição de periodicidade na porção sólida da interface sólido/líquido poderia influir na maneira e/ou intensidade com que ocorresse a interação mineral/coletor. Tal hipótese foi verificada apenas parcialmente pois, em ensaios de microflotação apresentados na seção 6.1.2., verificou-se que na ausência de oleato de sódio e amido, o percentual com que cada tipo de orientação cristalográfica participava da massa total flotada por arraste era bastante distinto do percentual com que cada tipo de orientação participava da massa total que alimentava

a microflotação. Enquanto partículas com plano frontal predominante respondiam por 65% da massa que alimentava os ensaios de microflotação, sua participação na massa total arrastada nos ensaios diminuiu para 35%. As outras duas orientações, que respondiam por 21% e 12% da massa alimentada, passaram a 32 e 33% da massa arrastada. Na presença do oleato de sódio e do amido, esta distribuição se mostrou completamente diferente e variável em função das concentrações de amido e oleato.

Partículas com plano frontal predominante mostraram interação ligeiramente mais intensa que as demais tanto com amido quanto com oleato de sódio (figuras 34 e 35). Este plano, por conseguinte, parece possuir "sítios" mais aptos a sofrerem adsorção das espécies oleato e amido, pois é o plano predominante nas partículas que exibem maior flotabilidade na presença de oleato de sódio, mas também é o plano predominante nas partículas que apresentam menor flotabilidade na presença de oleato de sódio e amido.

Todas as três orientações cristalográficas contempladas neste estudo mostraram uma flotabilidade com oleato de sódio muito superior à apresentada pelo mineral calcita, indicando que, na disputa por íons oleato, a interface apatita/solução, independentemente da orientação cristalográfica predominante exibida, interage com estes íons em maior intensidade.. Somente concentrações mais altas de coletor poderiam fazer aumentar a flotabilidade da calcita (seção 6.1.2.). A seletividade da flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos de tall-oil começa neste ponto.

7.2. Influência da Composição Iônica da Polpa de Flotação.

No carbonatito do Morro da Mina, a calcita responde, no mínimo, por 50% da massa total do minério. Sendo este mineral da ordem de 22 vezes mais solúvel que a apatita (27), há de se convir que a composição iônica da polpa de flotação e todas as suas possíveis conseqüências ao processo estariam sendo diretamente influenciadas pela solubilidade deste mineral.

Água saturada por elementos oriundos da rede cristalina da calcita (H₂O sat.) foi capaz de deslocar o PCZ da apatita de um pH = 5,8 para pH = 8,9. Este último é mais próximo ao PCZ da calcita, que está em torno de pH = 9,6. Esta constatação experimental (seção 6.1.1.) indica que a interface apatita/solução, na presença de elementos solúveis da calcita, sofre profundas modificações em sua carga elétrica superficial no sentido de mantê-la com sinal positivo até uma concentração hidrogeniônica 1260 vezes menor que a situação em que se tinha somente água destilada. Esta variação de PCZ é, sem dúvida, o resultado da adsorção de íons cálcio bivalente e/ou seus hidroxocomplexos na interface apatita/solução. Com base nos mecanismos de adsorção de amido em fluorapatita apresentados e discutidos por ARAUJO e POLING (47) é plausível esperar uma maior interação apatita/amido e sua conseqüente depressão como função da quantidade de íons cálcio presentes em solução durante a flotação. Tal hipótese foi confirmada em ensaios de flotação em bancada com minério PN quando se aumentou a concentração de íons cálcio na polpa de um pCa = 3,3 para pCa = 2,8, adicionando-se solução de CaCl₂ à polpa de flotação (seção 6.2.2.). Íons magnésio e ortofosfato, em outras faixas de concentração, mostraram capacidade de diminuir a eficiência (E) de separação do

processo.

Dentre os diversos minérios do Morro da Mina, o tipo MF apresentou maior potencialidade em contaminar a polpa de flotação com íons cálcio, ferro e magnésio (seção 6.3.1.). O desempenho deste minério somente se aproximou do desempenho do tipo padrão MC quando foram introduzidos no sistema de flotação reagentes capazes de diminuir a concentração de íons cálcio em solução, como tripolifosfato e carbonato de sódio (seção 6.3.4.).

A presença de cálcio em solução também poderia ocasionar a precipitação de carboxilatos de cálcio em solução antes destes íons se adsorverem na interface mineral/solução. Tal fato poderia estar relacionado ao maior teor de P2O5 no concentrado rougher obtido com minério PN em $pCa = 2,8$ versus $pCa = 3,3$ (25,4% P2O5 versus 21,2% P2O5), mantendo-se constantes todas as demais condições experimentais (Anexo seção 6.2.2.).

Sendo a apatita um mineral que apresenta um potencial Zeta, em água destilada, duas vezes mais negativo que a calcita (27) (61) (-35 mV x -16 mV), era de se esperar que o mineral minério se apresentasse mais disperso que a calcita em água destilada como decorrência da existência de uma maior magnitude de forças repulsivas entre partículas de apatita entre si que de partículas de calcita entre si. Na presença de água saturada com elementos solúveis oriundos da rede cristalina da calcita, a apatita permaneceu com seu grau de dispersão (G.D.) inalterado, enquanto a calcita teve seu G.D. alterado de 35% para 25%. Tal comportamento poderia estar associado à inibição da solubilidade deste último mineral que, por sua vez, propiciaria maior

(*) menor transporte de íons através de sua Dupla Camada Elétrica.

estabilidade à interface calcita/solução (*) e a conseqüente intensificação da atração de forças atrativas (Van der Waals) entre as partículas de calcita. Agregados de calcita, mesmo hidrofílicos, poderiam formar agregados com partículas de apatita e diminuir a eficiência de separação apatita/ganga.

7.3. A Importância do Amido Para um Bom Desempenho do Processo Serrana

O amido é um reagente imprescindível à boa eficiência na separação apatita/ganga via Processo Serrana. Enquanto os ácidos graxos e/ou seus sabões alcalinos podem ser substituídos por sulfossuccinatos e sarcosinatos de alquila gerando até um melhor desempenho para o processo, o amido não tem encontrado nenhum reagente capaz de substituí-lo a contento (14). Este bom desempenho poderia estar associado ao fato do amido ser capaz de atuar tanto na interface sólido/líquido quanto na líquido/ar.

7.3.1. Atuação do Amido na Interface Mineral/Solução.

A adsorção do amido na interface calcita/solução é ilustrada através da variação do PCZ deste mineral na presença de 11,0 mg/l do mesmo reagente. Tais resultados foram apresentados e discutidos na seção 6.1.2. A calcita, cujo PCZ na ausência de amido estava em $\text{pH} = 9,6$, na presença deste reagente teve seu PCZ deslocado para um $\text{pH} = 9,0$. Isto significa que a calcita sofreu mudança no sinal de sua carga elétrica superficial de positiva para negativa em uma concentração hidrogeniônica 4 vezes superior àquela que inicialmente exibía tal troca de sinal na ausência de amido. Este fenômeno somente poderia ser explicado pela adsorção

de moléculas de amido, negativamente carregadas, na interface calcita/solução. A apatita, por sua vez, não apresentou deslocamento em seu PCZ na presença de 11,0 mg/l de amido. Provavelmente, em concentrações mais altas de amido e/ou íons cálcio, tal comportamento poderia ser observado.

Duas outras evidências experimentais sugerem que o amido se adsorve preferencialmente na calcita que na apatita:

- i - em ensaios de microflotação que são apresentados na figura 31, condicionando-se os minerais primeiro com amido e depois com oleato de sódio, verificou-se que, para uma mesma concentração de amido e oleato, a apatita apresentava maior flotabilidade que a calcita;
- ii - em ensaios cinéticos de flotação em bancada (seção 6.2.1.) verificou-se que, na ausência de amido, a calcita apresentava maior recuperação e maior velocidade específica de flotação que nas situações experimentais onde o amido se encontrava presente. De fato, este reagente foi capaz de atrasar a flotação da calcita em uma magnitude tanto maior quanto sua concentração na polpa. O inverso do que até aqui foi colocado ocorreu com a apatita. A diminuição de sua velocidade específica de flotação somente foi verificada após o excesso de amido no sistema (100 g/t). A velocidade específica de flotação da dolomita também exibiu comportamento semelhante ao da apatita, só que com magnitude bem menor.

Através de ensaios de dispersão, verificou-se que o amido em uma concentração de 11,0 mg/l não alterou de modo significativo o Grau de Dispersão (G.D.) tanto da apatita como da calcita. Não obstante tal reagente diminuiu consideravelmente o G.D. da

flogopita. Esta capacidade se mostrou mais marcante na presença de água saturada de calcita. A atuação do amido na interface flogopita/solução, gerando alterações em seu (G.D.) poderia assim ser visualizada:

- i - em água destilada, adsorveria em planos (010), e correlatos através de interações de natureza química com cátions potássio e magnésio existentes nestes planos. Em planos (001), predominantes nas partículas de flogopita como resultado de seu hábito placóide, o amido somente poderia interagir através de pontes de hidrogênio entre suas hidroxilas e oxigênios existentes em tetraedros de SiO_4 que ocorrem no plano (001) da interface flogopita/solução;
- ii - em água saturada de CaCO_3 , hidroxocomplexos de cálcio adsorver-se-iam nos planos (001), tornando-os aptos a uma interação de natureza química com o amido. Interação esta, mais forte que as pontes de hidrogênio entre as hidroxilas e os oxigênios dos tetraedros SiO_4 . Este mecanismo seria, então, responsável pela drástica diminuição do G.D. da flogopita na presença de amido e água saturada de CaCO_3 . O amido, em ambas as situações i e ii, atuou como um flocculante.

Nos ensaios cinéticos de flotação em bancada (seção 6.2.1.) observou-se que a recuperação, assim como a velocidade específica de flotação da flogopita se mostraram estritamente crescentes com o aumento da dosagem de amido no sistema de flotação. Este comportamento afetou diretamente a velocidade relativa de flotação da apatita em relação à flogopita que assumiu valores próximos à unidade o que, segundo SUTULOV (108), indica falta de seletividade.

Grave foi a situação relatada na seção 6.2.4., onde um minério mais rico em flogopita (minério PP) foi alimentado na Usina 320 e gerou seríssimas perdas de recuperação. Comparando-se o desempenho dos minérios PN e PP em laboratório, verificou-se através de análises descritas na seção 5.3., que a polpa de flotação do minério PP continha excesso de amido residual. Isto significava que uma dosagem de 125 g/t era tolerável para PN, mas excessiva para PP.

As micas, no circuito industrial de flotação com minério PP, flotavam intensamente na etapa rougher para serem rejeitadas paulatinamente nas etapas cleaner, incorporando-se à carga circulante e voltando à etapa rougher para, ciclicamente competirem com a apatita. Partículas deste mineral, predominantemente do tipo-1, eram descartadas no rejeito final. A recuperação de P205 na flotação baixou a níveis de 60%.

Devido ao fato do minério PP apresentar ótimos resultados em escala de bancada, em situações experimentais onde o amido residual exibia concentrações próximas de zero na polpa de flotação, optou-se por reduções drásticas na dosagem de amido do circuito industrial de flotação. Quando se iniciou o rebaixamento, observou-se uma deterioração das condições ótimas de espumamento do sistema, ocasionando dificuldades no controle operacional do circuito de flotação. Esbarrava-se, aí, em outro importante papel desempenhado pelo amido no Processo Serrana, que será apresentado a seguir.

7.3.2. Atuação do Amido na Interface Ar/Solução.

Executando-se medidas de tensão superficial de soluções de amido, verificaram-se valores próximos ao da tensão superficial da água (72 dyn/cm) (figura 33).

Este resultado indica que o amido, por si só, não é capaz de atuar na interface ar/solução. Prosseguindo-se as medições de tensão superficial de soluções que contêm tall-oil em uma concentração de 16,7 mg/l, encontram-se valores da ordem de 46 dyn/cm. A variação da tensão superficial de 72 dyn/cm (água pura) para 46 dyn/cm (solução com 16,7 mg/l de tall-oil) indica que moléculas de agentes tensoativos existentes no tall-oil são adsorvidas na interface ar/solução, ocasionando um rebaixamento da tensão superficial da solução. Medindo-se a tensão superficial de soluções que contêm tall-oil (16,7 mg/l) e amido (16,7 mg/l), verifica-se uma tensão superficial 34 dyn/cm. Este número mostra a ação sinérgica do amido e tall-oil na interface ar/solução. De fato, a sinergia amido/tall-oil mostrou maior capacidade de redução da tensão superficial da solução que o tall-oil por si mesmo. A interação amido/tall-oil se mostrou, deste modo, ser mais tensoativa.

Expressar com exatidão e clareza o que se observa no comportamento de uma espuma não é tarefa das mais fáceis. O Autor tem escutado termos variados do tipo: espuma "aberta", "fechada", "rala", "fofa", "feia", etc... em várias usinas de flotação que tem visitado. Deste modo, e na ausência de termos específicos, pode-se apenas dizer que a espuma produzida por tall-oil através do sistema trifásico ar/solução/minério é diferente da espuma produzida pela sinergia amido/tall-oil dentro

do mesmo sistema. Esta diferença poderia ser melhor traduzida através de outras observações experimentais verificadas ao longo deste trabalho:

- i - em ensaios de microflotação (figura 31) (seção 6.1.2.), o condicionamento dos minerais amido e tall-oil simultaneamente gerou alta flotabilidade tanto para a calcita quanto para a apatita. Qualitativamente se observou nestes testes uma flotação mais rápida dos minerais que na situação onde estes foram condicionados em separado em cada reagente. A sinergia amido-tall-oil, neste caso, poderia estar ocasionando uma redução no tempo de indução do sistema, que é um papel tradicionalmente executado por agentes espumantes. Observou-se ainda, no interior do tubo de Hallimond, que ocorria uma nítida agregação das partículas minerais antes da flotação. A sinergia amido/tall-oil, em resultados apresentados na seção 6.1.2., mostrou ser notavelmente capaz de diminuir o G.D. tanto da calcita como da apatita.
- ii - através de ensaios, Ross-Miles adaptados a sistemas trifásicos (figura 45), verificou-se que a altura de espuma gerada em polpas que continham amido (em concentrações variadas) e tall-oil (com concentração constante), se mostrou dependente da concentração de amido. Um mínimo foi atingido na relação amido:tall-oil de 16,7 mg/l : 17 mg/l. Este ponto apresentou um máximo de tensão superficial (58 dyn/cm) acompanhado de um máximo na Eficiência de separação apatita/ganga.

7.4. A Eficiência da Separação Apatita/Ganga nas Etapas Cleaner.

No Processo Serrana, após executada a etapa rougher, o concentrado é submetido às etapas cleaner e recleaner, sucessivamente, para a obtenção do concentrado final. Uma estatística feita pelo Autor com dados experimentais (*) obtidos em escala de laboratório mostra que:

- i - o concentrado rougher, após submetido às duas etapas de limpeza, experimenta um enriquecimento médio da ordem de 65%;
- ii - enquanto o concentrado rougher é submetido a tal enriquecimento, a recuperação de P2O5 cai em torno de 7 a 10%, salvo condições experimentais diferentes das condições padrão.

Para tão alto enriquecimento acompanhado de pequena perda de recuperação, é razoável que se espere um aumento da Eficiência (E) de Separação Apatita/Ganga quando se parte de um concentrado rougher com teor de P2O5 da ordem de 20-22% e se atinge um teor de concentrado final por volta de 35% de P2O5. É o que ilustra a tabela 22, que retrata um ensaio de flotação completo (rougher, cleaner e recleaner), com minério PN onde os rejeitos das etapas de limpeza não são recirculados.

Analisando os resultados apresentados na tabela 22, pode-se verificar que:

(*) Dados extraídos da referência 14, com exclusão de condições experimentais atípicas dos ensaios de flotação padrão executados nos laboratórios da Serrana S.A. de Mineração.

Tabela 22. Desempenho das etapas rougher, cleaner e recleaner na flotação do minério PN.

	ROUGHER	CLEANER	RECLEANER
% P2O5 (alim.)	5,72	20,4	28,5
% P2O5 (conc.)	20,4	28,5	34,6
% P2O5 (rej.)	1,08	3,8	3,3
Rec. Massa da Etapa (%)	24,0	67,0	81,0
Rec. Massa Acum (%)	24,0	16,0	13,0
Rec. P2O5 da Etapa (%)	85,7	93,6	97,8
Rec. P2O5 Acum. (%)	85,7	80,4	78,7
Efic. (E) da Etapa (%)	71,3	51,0	54,0
Efic. (E) Acum. (%)	71,3	73,7	76,0

- i - quando E é calculada de maneira acumulada, isto é, $E1 =$ Eficiência de Separação Apatita/Ganga na etapa rougher; $E2 =$ Eficiência acumulada nas etapas rougher + cleaner e $E3 =$ Eficiência acumulada nas etapas rougher + cleaner + recleaner; então $E3 > E2 > E1$ ou seja $76\% > 74\% > 71\%$;
- ii - calculando E em cada etapa isolada ver-se-á que a operação rougher é mais eficiente que as etapas cleaner, pois: $E(\text{rougher}) = 71\%$, $E(\text{cleaner}) = 51\%$ e $E(\text{recleaner}) = 54\%$;
- iii - enquanto a recuperação de P2O5 acumulada é estritamente decrescente quando se passa da etapa rougher à etapa recleaner, a recuperação de P2O5 calculada para cada etapa isolada é estritamente crescente: $R1(\text{rougher}) < R2(\text{cleaner}) < R3(\text{recleaner})$, onde $R(\text{acumulada}) = R1 \times R2 \times R3$. Mesmas observações também podem ser aplicadas à recuperação de massa.

No circuito industrial, o concentrado rougher sofre diluição já na saída da célula de flotação através de água adicionada na calha. A flotação cleaner recebe esta polpa já diluída que se junta ao rejeito recleaner, também mais diluído que a polpa da etapa rougher. O concentrado cleaner, por sua vez, sofre diluição da água da calha e alimenta a flotação recleaner, flotação esta que exhibe polpa também diluída. Esta diluição é ilustrada através de estimativas da tensão superficial de polpas do circuito de flotação industrial da Usina 320 em sua etapa de limpeza: para um tubo capilar de 1,10 mm de diâmetro, a água pura da flotação atingia uma altura $(22 \pm 3)\text{mm}$; o concentrado rougher: $(16 \pm 3)\text{mm}$ e o concentrado final $(18 \pm 3)\text{mm}$.

Na medida que se caminhou do concentrado rougher ao concentrado final, diluiu-se mais a polpa, aumentou-se a tensão superficial, ganhou-se em teor de P_{2O_5} e perdeu-se em recuperação acumulada de mineral-minério.

A maior eficiência de separação apatita/ganga verificada na etapa rougher (isoladamente) versus as etapas cleaner (isoladas): 71,3% X 51% x 54% pode ser explicada através de argumentos muito simples:

- i - a tarefa crucial da etapa rougher é de separar partículas muito hidrofílicas de partículas que exibem algum grau de hidrofobicidade. Daí busca-se a mais alta recuperação possível da espécie mineral útil. Abaixam-se, então, as energias interfaciais do sistema ao máximo possível, sem comprometimento, obviamente, da Eficiência (E) de separação. Em escala de bancada, a energia interfacial ar/solução que proporcionou a máxima eficiência foi de 58 erg/cm², um máximo local (figura 44);
- ii - as etapas cleaner, por sua vez, trabalham com uma população de partículas mais "seleta". Uma população que exhibe hidrofobicidade em diferentes graus e, conseqüentemente, distintas tensões superficiais críticas de molhabilidade (124). Separar partículas de apatita (hidrofobizadas em diferentes graus) de partículas de ganga também hidrofobizadas em amplo gradiente não se trata de uma tarefa tão fácil quanto a executada pela etapa rougher de uma flotação convencional. Um aumento real na eficiência de cada etapa cleaner envolveria, sem dúvida alguma, conceitos

e procedimentos inerentes à Flotação Gama (124). Trata-se, pois, de um desafio para trabalhos futuros.

7.5. O Comportamento dos Minérios do Morro da Mina Frente à Flotação

A utilização de um esquema rígido para a flotação do fosfato do Morro da Mina como um todo não se mostrou exequível. De fato, em função do tipo de minério testado, verificaram-se grandes modificações no modo de se conduzir a flotação.

As dosagens dos reagentes amido e tall-oil, assim como o número de etapas de limpeza necessárias para a obtenção de um concentrado final na faixa de $(35 \pm 1)\%$ P2O5 se mostraram dependentes do tipo de minério que estava sendo testado (seção 6.3.2.).

A existência de alguns tipos de minério mais "solúveis", geraria a necessidade de se introduzir no sistema de flotação reagentes capazes de diminuir a concentração de cátions metálicos do tipo cálcio e magnésio na polpa de flotação (seção 6.3.1 e 6.3.4.).

Por outro lado, quando se alimentasse a flotação com minérios do tipo MO, onde o mineral-minério exibisse características intrínsecas capazes de prejudicar sua flotação, a utilização de auxiliares de coleta poderia constituir um valioso auxílio para melhorar o desempenho do processo (seção 6.3.4.).

7.6. Intenção do Trabalho

O trabalho desenvolvido pelo prof. Paulo Abib Andery nos anos 60 reflete bem o propósito eminentemente prático que se tinha em vista: viabilizar a utilização de um minério que, à luz dos conhecimentos da época, era impraticável. Suas conclusões, além de viabilizarem um empreendimento industrial de vulto e a implantação da indústria fosfateira no Brasil, desmistificou a impossibilidade da separação apatita/carbonatos por flotação.

Decorridos mais 25 anos, acredita-se ter contribuído para o esclarecimento de alguns aspectos relevantes ao bom desempenho do Processo Serrana à luz de aspectos concernentes à físico-química de interfaces e caracterização tecnológica de minérios visando ao seu comportamento na flotação.

Ficam para os trabalhos futuros todas as possíveis abordagens capazes de aprimorar tanto os conhecimentos até aqui levantados como o desempenho da separação apatita/ganga por flotação via Processo Serrana.

8. CONCLUSÕES

1. A apatita, independentemente da orientação cristalográfica predominante exibida por sua superfície, é capaz de interagir mais intensamente com o coletor que a calcita em virtude da mais alta flotabilidade apresentada por este mineral em relação ao outro.
2. Apesar da apatita e a calcita serem minerais portadores de cálcio, o amido muito provavelmente adsorve preferencialmente neste último mineral. Esta conclusão é fundamentada:
 - i - na maior variação do PCZ da calcita que o da apatita na presença de amido (11,0 mg/l);
 - ii - na maior flotabilidade da apatita em relação à calcita em ensaios de microflotação com oleato de sódio, após condicionamento com amido;
 - iii - na diminuição da recuperação da calcita em função do aumento da concentração do amido em ensaios cinéticos de flotação;
 - iv - na diminuição da velocidade específica de flotação da calcita e no aumento da velocidade relativa de flotação apatita/calcita em função do aumento da concentração do amido nos ensaios cinéticos de flotação.
3. Um aumento na flotabilidade da calcita com oleato de sódio, na presença da apatita, somente será esperado quando:
 - i - houver excesso de coletor no sistema em relação à concentração de amido;
 - ii - as concentrações de amido e tall-oil na polpa favoreçam.

4. A apatita mostrou ser capaz de flotar mais rápido e apresentar maior recuperação que a dolomita em todos os ensaios cinéticos de flotação, independentemente da dosagem de amido utilizada.
5. A flogopita mostrou potencial de prejudicar a flotação da apatita mormente em situações experimentais onde se tinha maior concentração de amido, a saber:
 - i - nos ensaios cinéticos de flotação a flogopita mostrou aumento de recuperação em função do aumento na concentração de amido.
 - ii - a velocidade específica de flotação da flogopita mostrou ser estritamente crescente em função do aumento da concentração de amido;
 - iii - a velocidade relativa de flotação apatita/flogopita tendeu para a unidade (ausência de seletividade) à medida que se aumentou a concentração de amido do sistema;
 - iv - o minério PP, minério 3 vezes mais rico em flogopita que o minério padrão PN, apresentou drástica queda no desempenho de sua flotação à medida que se aumentou a dosagem de amido. O minério PN exibiu tal comportamento de maneira mais sutil.
6. A presença de alguns íons determinadores de potencial do mineral-minério na polpa de flotação mostrou capacidade de influenciar o desempenho do processo. Esta conclusão é baseada nas seguintes evidências experimentais:
 - i - água saturada de elementos solúveis oriundos da rede cristalina da calcita, mineral que responde por 50% do minério, foi capaz de alterar drasticamente o PCZ da

apatita no sentido de torná-lo mais próximo ao do mineral que forneceu tais espécies;

ii - a variação do pCa da polpa de flotação com minério PN de 3,3 para 2,8 foi capaz de diminuir a eficiência (E) de separação apatita/ganga, além de provocar drástica queda na recuperação de P₂O₅, "mutatis mutandis" para p P₂O₄ de 5,3 para 4,3 e pMg de 4,1 para 3,1;

iii - a variação do pH de 10,3 para 8,3 não mostrou variação significativa do desempenho do processo.

7. O controle da interação sinérgica de moléculas de amido e de ácidos graxos e/ou seus sabões alcalinos no sistema de flotação mostrou ser muito importante para seu bom desempenho. Tal afirmação é baseada nas evidências experimentais:

i - variando-se a concentração de tall-oil e amido do sistema de flotação foi possível modular a tensão superficial da polpa, onde uma máxima eficiência na separação apatita/ganga foi obtida com valores da ordem de 58 dyn/cm;

ii - nas condições ótimas de eficiência de separação apatita/ganga estabelecidas no item i (58 dyn/cm), a altura da espuma formada pelo sistema solução/ar/sólidos atingiu um mínimo (24 ± 2) mm.

8. A eficiência (E) da separação apatita/ganga na etapa rougher se mostrou muito maior que em cada etapa cleaner isolada.

9. A utilização de uma receita rígida de processo para a flotação do fosfato do Morro da Mina como um todo não se mostrou aplicável devido a:

i - existência de diferentes fácies do carbonatito ao longo da jazida;

- ii - ocorrência de fácies onde o mineral-minério exhibe superfície mais heterogênea sob o ponto de vista químico (contaminação superficial) ou físico (diferentes texturas e/ou rugosidade superficial) que o mesmo mineral existente em outras fácies do minério;
 - iii - o problema levantado no item ii, ocasionou queda na recuperação de P2O5 da flotação com monério MO. A utilização de auxiliares de coleta foi capaz de amenizar tal problema;
 - iv - ocorrência de fácies com maior capacidade de aumentar a concentração de elementos solúveis na polpa de flotação, acarretando todos os inconvenientes descritos ao longo do trabalho. A utilização de reagentes capazes de complexar ou precipitar cátions metálicos existentes na polpa mostrou ser uma opção viável para a solução deste tipo de problema.
10. O Processo Serrana, nos moldes em que foi conduzido até 1989, poderia ser melhor controlado e compreendido se fossem introduzidos alguns procedimentos de rotina:
- i - análise do teor de elementos solúveis na polpa de flotação, através de eletrodos de íons específicos;
 - ii - tensão superficial como ferramenta para se monitorar as dosagens ótimas de coletor, depressor, assim como melhores condições de espuma;
 - iii - acompanhamento sistemático do teor de flogopita nas pilhas de alimentação;
 - iv - acompanhamento sistemático das características intrínsecas do mineral-minério;

- v - introdução de reagentes tais como TFS e/ou Na_2CO_3 no circuito de flotação sempre que o sistema necessitasse de uma diminuição no teor de elementos solúveis tais como cálcio, magnésio e ortofosfato;
- vi - utilização de auxiliares de coleta tais como éteres poliglicólicos etoxilados quando o minério alimentado na usina de concentração assim os solicitassem.

9. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Pesquisar o efeito sinérgico do amido e tall-oil na tensão superficial, altura de espuma e eficiência (E) de separação apatita/ganga para todos os tipos de minérios do Morro da Mina.
2. Explorar a variável tensão superficial nas etapas cleaner, visando à otimização da eficiência de separação apatita/ganga nestas etapas.
3. Avaliar a "tolerância" do Processo Serrana ao teor de minérios-problema tais como MF e MO nas pilhas que alimentam a usina de concentração.
4. Dar continuidade ao estudo de novos reagentes capazes de melhorar o desempenho da flotação.

ANEXO 1

CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DE COLETORES COMPOSTOS POR ÁCIDOS GRAXOS
(30).

O uso de determinações analíticas por via úmida para caracterização química de coletores compostos por ácidos graxos constitui valioso instrumento para um controle de qualidade mais eficiente dos coletores que são utilizados em um circuito industrial de flotação.

As determinações analíticas mais utilizadas são:

- i - índice de acidez (I.A.): exprime o conteúdo total de ácidos graxos em mg de KOH absorvidos por 1g de amostra. Este índice é um indicativo da presença de ácidos graxos superiores ou não;
- ii - índice de saponificação (I.S.): é a quantidade de matéria saponificável expressa em mg de KOH absorvidas por 1 g de amostra. Quando analisado em conjunto com I.A., pode acusar a presença de triglicérides se I.S. é muito maior que o I.A.;
- iii - índice de iodo (I.I.): é o conteúdo de ácidos graxos insaturados expressos em cg de iodo absorvido por grama de amostra. Este índice é capaz de acusar a presença de compostos que possuem duplas ligações entre átomos de carbono da cadeia alifática, como é o caso tanto dos ácidos graxos superiores como dos ácidos resínicos;

iv - índice de breu (I.B.): é o teor de ácidos resínicos ou calofônicos existentes na amostra. Pode ser determinado tanto por volumetria (titulação com KOH) ou potenciometria.

O coletor utilizado nos ensaios de flotação é um coletor considerado padrão para ensaios de flotação em bancada nos laboratórios da Serrana S.A. de Mineração. Este coletor é caracterizado através de seus índices: I.A. = 188; I.S. = 195; I.I. = 155 E I.B = 17.

ANEXO 2

MINÉRIOS MORRO DA MINA

1. Definição dos Tipos (*)

Inicialmente buscou-se a definição dos tipos de minério através das evidências macroscópicas apresentadas pelo minério, estabelecendo-se entes mapeáveis que possibilitaram a localização espacial dos diferentes tipos de minério encontrados. Estes entes mapeáveis foram representados por variações no percentual de minerais observados macroscopicamente nas frentes (olivina, magnetita, flogopita, etc...), granulometrias, texturas, grau de alteração, contaminação por tenólitos, recobrimento e características químicas.

2. Execução da Amostragem dos Minérios

Definidos os minérios, procedeu-se à coleta manual das amostras nas paredes das bancadas ou de blocos desmontados. As frentes amostradas foram descritas conforme metodologia implantada pelo Controle de Qualidade da Mina e locadas em planta topográfica.

(*) MARGUTTI, R.L. - Comunicação Pessoal

3. Análise Granulométrica dos Minérios Após a Britagem

Peneira	CALCÍFICO		DOLOMITICO		FLOGOPITA		OXIDADO		OLIVINA	
	%Peso	% Acum.	%Peso	% Acum.	%Peso	% Acum.	%Peso	% Acum.	%Peso	% Acum.
(0,837 mm) 20#	51,1	51,1	49,2	49,2	55,6	55,6	59,1	59,1	55,6	55,6
(0,592 mm) 28#	7,2	58,3	6,2	55,4	6,6	62,2	6,7	65,8	8,3	63,9
(0,419 mm) 35#	8,1	66,4	7,7	63,1	6,3	68,5	5,0	70,8	8,2	72,1
(0,296 mm) 48#	5,0	71,4	6,9	70,0	5,8	74,3	3,1	73,9	5,2	77,3
(0,148 mm) 100#	12,5	83,9	13,6	83,6	10,6	84,9	12,3	86,2	9,6	86,9
(0,044 mm) 325#	9,7	93,6	11,2	94,8	9,1	94,0	9,3	95,5	7,9	94,8
325#	6,4	100,0	5,2	100,0	6,0	100,0	4,5	100,0	5,2	100,0

4. Ensaio de Moagem: Número de Etapas Necessárias à Estabilização da Carga Circulante

	Peso 1ª Moagem	Peso 2ª Moagem	Peso 3ª Moagem	Peso 4ª Moagem	Peso 5ª Moagem	Peso 6ª Moagem	Peso 7ª Moagem
MINÉRIO							
MC	361,0	357,3	363,0	367,0	366,2	365,5	365,7
MD	45,5	39,5	55,0	48,6	48,7	48,6	49,2
MF	358,2	376,2	389,2	386,0	384,0	384,8	385,0
MDx	492,0	516,4	534,4	531,5	543,2	545,2	543,2
MD	364,4	394,6	396,4	407,6	392,3	394,1	394,1

5. Análise Granulométrica dos Minérios Após Moagem

Peneira	CALCÍTICO	DOLOMÍTICO	FLOGOPITA	OXIDADO	OLIVINA	PADRÃO DA	ALIM. DESLAM.
(0,419 mm) 35#	13,6	13,0	12,4	15,8	13,5	14,0	14,0
(0,296 mm) 48#	8,9	9,1	7,0	23,6	7,9	9,0	23,0
(0,148 mm) 100#	28,1	29,5	26,5	47,6	29,2	28,0	48,0
(0,044 mm) 325#	27,8	30,6	30,7	76,5	31,2	26,0	77,0
- 325#	21,6	17,8	23,4	100,0	18,2	23,0	100,0

6. Análise Granulométrica dos Minérios: Alimentação da Flotação.

Peneira	CALCÍFICO	DOLOMÍTICO	FLOGÓPITA	OXIDADO	OLIVINA	PADRAO USINA 320
(0,419 mm) 35#	9,9	14,9	11,2	19,1	11,0	16,4
(0,296 mm) 48#	8,7	10,7	8,3	9,3	10,5	26,9
(0,148 mm) 100#	33,9	33,1	33,9	30,1	34,2	59,6
(0,044 mm) 325#	38,7	30,8	37,7	31,3	35,4	90,0
- 325#	8,8	10,5	9,0	10,2	8,9	100,0

ANEXO 3

EFICIÊNCIA DE SEPARAÇÃO APATITA/GANGA

1. Eficiência de Douglas (116) (117):

$$E.D. = 100 [W/(100 - W)] [(c - a) / a] [(c - a) / (cm - a)]$$

onde:

W = recuperação em massa (%) do concentrado;

c = teor de elemento útil no concentrado;

a = teor de elemento útil na alimentação

cm = teor de elemento útil no mineral-minério puro que, no caso da apatita, é 42% P₂O₅.

2. Eficiência de FLEMMING (116) (118):

$$E.F. = [R \cdot (c - a)] / [100 (cm - a)]$$

onde:

R = recuperação do elemento útil

c = recuperação do elemento útil no concentrado

a = recuperação do elemento útil na alimentação

cm = recuperação do elemento útil no mineral-minério puro, que no caso da apatita, é de 42% P₂O₅

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ANDERY, P.A. Concentração de apatita do carbonatito de Jacupiranga, estado de São Paulo. São Paulo, 1967. 73p. Tese (Cátedra) - Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 2 - BAARSON, R.E.; RAY, C.L.; TREWEEK, H.B. Plant practice in nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W., ed. Froth flotation: 50th anniversary volume. New York, AIME, 1962. p.427-53.
- 3 - CRAGO, A. Concentrating phosphate minerals such as a Florida phosphate ore. U.S. 2,293,640. August 18, 1942.
- 4 - PHOSPHATE mining operations in South Africa. The Mining Journal, v.244, n.6241, p.351, Abr. 1955.
- 5 - TAGGART, A.F. Elements of ore dressing. New York, John Wiley, 1951. p.281.
- 6 - TAGGART, A.F.; DEL GIUDICE, G.R.M.; ZIEHL, O.A. The case for the chemical theory of flotation. Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, v.112, p.348-81, 1935.
- 7 - GAUDIN, A.M. Flotation. New York, McGraw-Hill, 1932. p.358-85.

- 8 - DU RIETZ, C. Fatty acids in flotation. In: INTERNATIONAL MINERAL DRESSING CONGRESS, Stockholm, 1957. Progress in mineral dressing: transactions. Stockholm, Almqvist & Wiksell, 1958. p.417-33.
- 9 - APLAN, F.F.; FUERSTENAU, D.W. Principles of nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W., ed. Froth flotation: 50th anniversary volume. New York, AIME, 1962. p.170-214.
- 10 - KLASSEN, V.I.; MOKROUSOV, V.A. An introduction to the theory of flotation. London, Butterworths, 1963. p.247-62.
- 11 - PINHEIRO, H.M. Sulfato ferroso e amido como reagentes topoquímicos, inativadores da ganga calcárea, na concentração da fluorita, pela flutuação-com-espuma. São Carlos, 1956. 164p. Tese (Livre-Docência) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- 12 - SERRANA S.A. DE MINERAÇÃO. Processo de concentração de fosfatos minerais a partir de minérios de fosfato de ganga carbonática. BR n. PI 77910. 1968.
- 13 - ANDERY, P.A. Flotation of phosphate containing materials. Int. Cl. 209-167. U.S. 3,403,783. October 1, 1968.
- 14 - LEAL FILHO, L.S. Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga. Belo Horizonte, 1988. 165p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.

- 15 - HANNA, H.S.; SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. In: FUERSTENAU, M.C., ed. Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume. New York, AIME, 1976. Cap.8, p.197-272.
- 16 - PARKS, G.A. Adsorption in the marine environment. In: RILEY, J.P.; SKIRROW, G., eds. Chemical oceanography. 2.ed. London, Academic Press, 1975. v.1, cap.4, p.241-308.
- 17 - MAHAN, B.H. Química: um curso universitário. 2.ed. rev. São Paulo, Editora Edgard Blücher, 1972. Cap.6, p.149-223: Equilíbrios iônicos em soluções aquosas.
- 18 - ANTUNES, S.T. et al. Evolução tecnológica na busca de qualidade. /Apresentado ao 5. Encontro Nacional de Rocha Fosfática, São Paulo, 1990/
- 19 - PARSONAGE, P.; WATSON, D. Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 14., Toronto, 1982. Proceedings. Toronto, s.ed., 1982. p.V.5.1-V.5.8.
- 20 - ASSIS, S.M. et al. Contribuição a interpretação das características de flutuabilidade do sistema apatita/calcita. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11, Natal, 1985. Anais. Natal, UFRGN, 1985. v.1, p.87-101.

- 21 - SILVA, J.M. et al. Constituição de apatitas brasileiras e hidrofobicidade na presença de oleato de sódio. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11, Natal, 1985. Anais. Natal, UFRGN, 1985. v.1, p.77-86.
- 22 - DUDENKOV, S.V. et al. Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotacion. Moscou, Mir, 1980. p.33-40.
- 23 - SCHÜTT, H. Naturally occurring raw-materials for the manufacture of fatty alcohols. In: FATTY alcohols: raw materials, methods, uses. Dusseldorf, Henkel, 1982. p.13-47.
- 24 - MOUDGIL, B.M.; VASUDEVAN, T.V.; BLAAKMEER, J. Adsorption of oleate on apatite. Minerals and Metallurgical Processing, v.4, n.1, p.50-4, Feb. 1987.
- 25 - WEISS, N.L., ed. SME mineral processing handbook. New York, AIME, 1985. Pt.2, Sec.5, Cap.8, p.5-74/5-75: Apatite-Collophane flotation.
- 26 - SCHRODER, H. Untersuchungen zur adsorption von anpholyttensiden und deren mischungem mit einem nichtiongenen, polar-unpolaren tensid auf apatit und scheelit. Clausthal, 1986. Paginação irregular. Tese (Doutorado) - Technische Universität Clausthal.

- 27 - BÜTTNER, B. Selektive flotation des carbonatitischen phosphaterzes von Jacupiranga und untersuchungen zur adsorption der spezifischen reagenzien auf apatit und calcite. Clausthal, 1987. Paginação irregular. Tese (Doutorado) - Technische Universität Clausthal.
- 28 - BRANDÃO, P.R.G. Flotação de carbonato de Mg/Ca: efeito comparativo de coletores aniônicos. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 10., Belo Horizonte, 1984. Anais. Belo Horizonte, Fundação CETEC, 1984. p.323-36.
- 29 - SCHNEIDER, V.L.; HOLMAN, R.T.; BURR, G.O. A monolayer study of the isomerism of unsaturated and oxy fatty acids. Journal of Physical and Colloid Chemistry, v.53, n.7, p.1016-29, Aug. 1949.
- 30 - LEAL FILHO, L. S.; OLIVEIRA, R.N.; BRANDÃO, P.R.G. Caracterização de coletores compostos por ácidos graxos para flotação de fosfatos. In: SIMPÓSIO EPUSP DE CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA NA ENGENHARIA E INDÚSTRIA MINERAL, São Paulo, 1990. Anais. São Paulo, EPUSP, 1990. p.249-67.
- 31 - VALERY JUNIOR, W. Efeitos da saponificação de ácidos graxos-tall oil - no processo de flotação. Jacupiranga, Serrana S.A. de Mineração, 1986. (Relatório USI.320/328).

- 32 - FUNDAÇÃO CHRISTIANO OTTONI/SERRANA S.A. DE MINERAÇÃO.
Relatório final do Projeto Minérios Morro da Mina. Belo Horizonte, 1987. (Relatório Interno).
- 33 - MOUDGIL, B.M.; SOMASUNDARAN, P. Advances in phosphate flotation. In: SOMASUNDARAN, P., ed. Advances in mineral processing. New York, AIME, 1986. Cap.25, p.426-41.
- 34 - PHOSPHATES: a review of processing techniques. World Mining Equipment, v.10, n.4, p.40-4, Apr. 1986.
- 35 - TANAKA, Y.; KATAYAMA, N.; ARAI, S. Reagents in phosphate flotation. In: SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B.M., eds. Reagents in mineral technology. New York, Marcel Dekker, 1988. p.645-62. (Surfactant Science Series, 27)
- 36 - LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York, Plenum, 1982. Cap. 10, p.611-8: Inorganic regulating agents, activators, depressants.
- 37 - SILVA, J.M. Efeito de alguns aspectos mineralógicos na flotação de fosfatos. Belo Horizonte, 1983. Paginação irregular. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 38 - KHOSLA, N.K. Studies on adsorption of some naturally occurring macromolecules in mineral processing systems. Kanpur, 1983. 338p. Tese (Doutorado) - Department of Metallurgical Engineering, Indian Institut of Technology.

- 39 - MEHROTRA, V.P. The effect of some dissolved ionic species on flotation of phosphate ore. In: AIME ANNUAL MEETING, 115., New Orleans, 1986. Proceedings. Washington, AIME, 1986. p.1-17.
- 40 - PERES, A.E.C.; COELHO, E.M.; ARAUJO, A.C. Flotação, espessamento, filtração, deslamagem e floculação seletiva. In: INSTITUTO TECNOLÓGICO DO ESTADO DE PERNAMBUCO. Tratamento de minérios e hidrometalurgia: in memoriam Professor Paulo Abib Andery. Recife, 1980. Cap.3, p.205-39.
- 41 - SUTOLOV, A. Flotacion de minerales. Concepción, Instituto de Investigaciones Tecnológicas, Universidad de Concepción, 1963. p.93-6.
- 42 - FUERSTENAU, M.C. Semi-soluble salt flotation. In: KING, R.P., ed. Principles of flotation. Johannesburg, South African Institute of Mining and Metallurgy, 1982. p.73-89.
- 43 - REIS, R.L.R. Propriedades e aplicação do gritz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabiríticos. Belo Horizonte, 1987. Não paginado. Tese (Mestrado) - Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 44 - BALAJEE, S.R.; IWASAKI, I. Adsorption mechanism of starches in flotation and flocculation of iron ores. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v.244, p.401-6, 1969.

- 45 - SERRANA S. A. DE MINERAÇÃO. Medidas de mobilidade eletroforética/potencial zeta de moléculas de amidos e poliacrilamidas. Jacupiranga, 1986. (Relatório Interno).
- 46 - HANNA, H.S. Adsorption of some starches on particles of spar minerals. In: BISHAY, A., ed. Recent advances in science and technology of materials. New York, Plenum, 1973. v.1, p.365-73.
- 47 - ARAUJO, A.C.; POLING, G.W. Estudo da floculação de apatita com amidos. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. Anais. S.n.t. v.1, p.215-33.
- 48 - IWASAKI, I. Interaction of starch and calcium in soap flotation of activated silica from iron ores. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v.232, p.383-7, 1965.
- 49 - SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, v.31, n.4, p.557-65, 1969.
- 50 - PARTRIDGE, A.C.; SMITH, G.W. Flotation and adsorption characteristics of hematite-dodecylamine-starch system. Canadian Metallurgical Quarterly, v.10, n.3, p.229-34, 1970.

- 51 - KHOSLA, N. K.; BISWAS, A.K. Mineral-collector-starch constituent interactions. Colloids and Surfaces. v.9, n.3, p.219-35, Apr. 1984.
- 52 - BRANDÃO, P.R.G. Mecanismos de flotação de oxi-minerais. Araxá, Fundação Cristiano Ottoni/ University of British Columbia, 1986. /Notas de aula do curso Selected Topics in Mineral Processing, Araxá, 1986/
- 53 - ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMANSUNDARAN, P. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. Minerals and Metallurgical Processing, v.1, n.1, p.36-42, May 1984.
- 54 - ARAUJO, A.C.; POLING, G.W. Starch characterization and its relevance to mineral processing. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 17., Dresden, 1991. Proceedings. Dresden, s.ed., 1991. /No prelo/
- 55 - LIMA, J.R.B. Estudo de processo de dupla flotação visando o beneficiamento do minério carbonático de fosfato de Jacupiranga. São Paulo, 1988. 137p. Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 56 - AMANKONAH, J.O.; SOMASUNDARAN, P.; ANATHAPADMABHAN, K.P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution / precipitation characteristics of calcite and apatite. Colloids and Surfaces, v.15, n.3/4, p.295-307, Aug. 1985.

- 57 - ORPHY, M.K.; SALEEB, F.Z.; HANNA, H.S. Studies on the selective flotation of phosphate minerals: parts I-II. Bulletin of the Faculty of Science. Cairo University, p.505-51, 1967/68.
- 58 - HANNA, H.S.; GRUNER, H. The influence of eletrolytes on the flotation of fluorite and barite with oleic acid. Freiberger Forschungshefte, v.A510, p.61-70, 1972.
- 59 - LIN, J.; RAGHAVAN, S.; FUERSTENAU, D.W. Adsorption of fluoride ions hydroxyapatite from aqueous solution. Colloids and Surfaces, v.3, n.4, p.357-70; Dec. 1981.
- 60 - CHAVES, A.P. Caracterização e beneficiamento da fluorita de Apiaí-SP. São Paulo, 1989. 241p. Tese (Livre-Docência) - Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 61 - ASSIS, S.M. et al. Identificação das causas do baixo desempenho na flotação de um minério fosfático do Morro da Mina. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 14, Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.1, p.212-27.
- 62 - KLASSEN, V.I.; MOKROUSOV, V.A. An introduction to the theory of flotation. London, Butterworths, 1963. p.493.

- 63 - WHIPPO, R.E.; MUROWCHICK, B.L. The crystal chemistry of some sedimentary apatites. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, v.238, p.257-63, 1967.
- 64 - EANES, E.D.; GILLESSEN, I.H.; POSNER, A.S. Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite. Nature, v.208, n.5008, p.365-7, Oct. 1965.
- 65 - TERMINE, J.D.; POSNER, A.S. Infra-red determination of the percentage of crystallinity in apatitic calcium phosphates. Nature, v.211, n.5046, p.268-70, July 1966.
- 66 - KULKARNI, R. D.; SOMASUNDARAN, P. Mineralogical heterogeneity of ore particles and its effects on their interfacial characteristics. Powder Technology, v.14, p.279-85, 1976.
- 67 - SOMASUNDARAN, P. Role of surface phenomena in the beneficiation of fine particles. Mining Engineering, v.36, n.8, p.1177-86, Aug. 1984.
- 68 - SILVA, J.M.; COELHO, E.M. Caracterização das rochas fosfáticas brasileiras; estágio atual e perspectivas futuras. In: CONFERENCIA LATINOAMERICANA DE ROCA FOSFORICA, 1., Cochabamba, 1984. Anais. S.n.t. p.159-72.

- 69 - ASSIS, S.M.; VIANA, S.H.M.; SILVA, J.M. Calcitas, dolomitas e apatitas. Algumas características inerentes X microflotação. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. Anais. S.n.t. v.1, p.265-80.
- 70 - AQUINO, J.A.; FURTADO, J.R.V. Flotação reversa aplicada ao minério fósforo-uranífero de Itataia - CE. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 11, Natal, 1985. Anais. Natal, UFRGN, 1985. v.1, p.29-48.
- 71 - SERRANA S.A. DE MINERAÇÃO. Minérios Morro da Mina: definição, preparação e ensaios preliminares com cinco principais tipologias. Jacupiranga, Departamento de Tecnologia Mineral, 1987. (Relatório Interno)
- 72 - REEDER, J.R. Crystal chemistry of the rhomboedral carbonates. In: REVIEWS in mineralogy. Chelsea, Mineralogical Society of America, 1983. v.11, cap.1, p.1-10.
- 73 - RABOCKAI, T. Físico-Química de superfícies. Washington, OEA, 1979. p.48-9.
- 74 - HARKINS, W.D. The physical chemistry of surface films. New York, Reinhold, 1952.

- 75 - STEINER, H.J. Elektrokinetische messungen in rahmen der flotationsforschung. Radex Rundschau, v.6, p.733-58, 1965.
- 76 - SUZUKI, T.; HATSUSHIKA, T.; HAYAKAWA, Y. Surface characteristics of various synthetic apatites. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2., Boston, 1980. Proceedings. Paris, Institut Mondial du Phosphate, 1980. p.165-74.
- 77 - KHOSLA, N.K.; BISWAS, A.K. Effects of tannin-fatty acid interactions on selectivity of adsorption on calcite and fluorite surfaces. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C, v.94, p.C4-C10, Mar. 1985.
- 78 - LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York, Plenum, 1982. p.343-52.
- 79 - GATOS, H.C. Crystalline structure and surface reactivity. Science, v.137, p.311-22, 1972.
- 80 - BETEJTIN, A. Curso de mineralogia. 3.ed. Moscou, Mir, 1977. p.461.
- 81 - BRAGG, L.W. The analysis of crystals by the x-ray spectrometer. Proceedings of the Royal Society of London, v.89, p.468-89, 1914.

- 82 - WYCKOFF, R.W.G. The crystal structures of some carbonates of the calcite group. The American Journal of Science, v.49, p.354-60, 1920.
- 83 - BORGES, F.S. Elementos de cristalografia. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1980. p.133-4.
- 84 - EVANS, R.C. An introduction to crystal chemistry. 2.ed. Cambridge, University Press, 1966. p.200-1.
- 85 - McDONNEL, D. Apatite. New York, Springer, 1973.
- 86 - SLANSKY, M. Geology of sedimentary phosphates. Anchor Brendon, North Oxford Academic, 1980. Cap.2, p.19-33: Mineralogy of sedimentary phosphates.
- 87 - LEGEROS, R.Z. et al. Formation and stability of apatites: effects of some cationic substituents. In: INTERNATIONAL CONGRESS ON PHOSPHORUS COMPOUNDS, 2. , Boston, 1980. Proceedings. Paris, Institut Mondial du Phosphate, 1980. p.89-103.
- 88 - MONTEL, G. et al. Relations de la physico-chimie des apatites et leur comportement, dans les milieux biologiques et les differents traitements industriels. In: CONGRÉS DES COMPOSÉS PHOSPHORÉS, 1., Rabat, 1977. S.n.t. p.321-42.

- 89 - PARFITT, D.G. Fundamental aspects of dispersion. In: PARFITT, G.D., ed. Dispersion of powders in liquids: with special reference to pigments. Amsterdam, Elsevier, 1969. Cap.3, p.81-121.
- 90 - ARAUJO, A.C.; GALERY, R. Técnicas para analisar dispersão/agregação. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12., Rio de Janeiro, 1987. Anais. S.n.t. v.1, p.234-48.
- 91 - DA LUZ, J.A.M.; ARAUJO, A.C. Fenômenos de agregação: sua influência sobre operações de processamento de minerais. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 13., São Paulo, 1988. Anais. São Paulo, ABM/APEMI/EPUSP, 1988. v.1, p.37-49.
- 92 - SHAW, D.J. Introdução à química dos colóides e de superfícies. Trad. de Juergen H. Maar. São Paulo, Edgard Blücher/EDUSP, 1975.
- 93 - GAUDIN, A.M. Flotation. New York, McGraw-Hill, 1932. p.49.
- 94 - COELHO, E.M. Separação de minerais de rochas fosfáticas e de minérios de ferro por flotação e por agregação seletiva. Belo Horizonte, 1984. 232p. Tese (Titular) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.

- 95 - GALERY, R.; PERES, A.E.C. Estudo de dispersão no sistema Willemita/dolomita. Metalurgia. ABM, v.42, n.340, p.153-6, mar. 1986.
- 96 - DA LUZ, J.A.M. Efeito do estado de agregação na separação entre calcita, dolomita e apatita por flotação. Belo Horizonte, 1988. 189p. Tese (Mestrado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais.
- 97 - OLIVEIRA, J.F. Flotação de cassiterita: um estudo de seletividade em relação a fluorita e de alguns aspectos cinéticos incluindo a eletroflotação de finos. Rio de Janeiro, 1986. 142p. Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 98 - ARBITER, N.; HARRIS, C.C. Flotation kinetics. In: FUERSTENAU, D.W., ed. Froth flotation: 50th. anniversary volume. New York, AIME, 1962. p.215-46.
- 99 - KELLY, E.G.; SPOTTISWOOD, D.J. Introduction to mineral processing. New York, John Wiley, 1982. cap.16.3.4, p.316-7: Flotation kinetics.
- 100- KLIMPEL, R.R. Selection of chemical reagents for flotation. S.1., AIME, 1980. (AIME/SME Preprint, n.80-34)

- 101- CAMERSON, A.W. et al. A detailed assessment of concentrator performance at Broken Hill South Ltda. Proceedings of the Australasian Institute of Mining and Metallurgy, n.240, p.53-77, 1971.
- 102- CHAVES, A.P. Flotação de carvão de Santa Catarina: região Alto Metalurgico. São Paulo, 1982. 142p. Tese (Doutorado)- Departamento de Engenharia de Minas, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 103- HARRIS, C.C.; CUADROS-PAZ, A. Species interaction in flotation: a laboratory-scale semi-batch study. International Journal of Mineral Processing, v.5, n.3, p.267-83, Dec. 1978.
- 104- APLING, A.C.; ERSAYIN, S. Reproducibility of semi-batch flotation test-work with the leeds open-top cell and of derived kinetic parameters. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C, v.95, p.C83-8, June 1986.
- 105- KAYA, A.M.; LAPLANTE, A.R. Investigation of batch and continuous flotation kinetics in a modified Denver Laboratory Cell. Canadian Metallurgical Quarterly, v.25, n.1, p.1-8, 1986.

- 106- CELEDA, A.M.; DUBLANC, E.A.; CORREA, A.F. Flotacion de fluorita. Analisis sobre la cinética de fracciones de distinta granulometria. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12, Rio de Janeiro, 1987. Anais. S.n.t. v.1, p.281-95.
- 107- BELOGLASOV, K.F. Velocidad de flotación de electrografita con reactivos solubles. Leningrado, Instituto de Minas, 1935. (Informe do Instituto de Minas de Leningrado)
- 108- SUTULOV, A. Flotacion de minerales. Concepcion, Instituto de Investigaciones Tecnologicas, Universidad de Concepcion, 1963. p.62-5.
- 109- TRAHAR, W.J.; WARREN, L.J. The flotability of very fine particles - a review. International Journal of Mineral Processing, v.3, n.2, p.103-31, June 1976.
- 110- IMAIZUMI, T.; INOUG, T. Kinetic consideration of froth flotation. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 6, Cannes, 1963. Proceedings. New York, Pergamon Press, 1965. p.581-93.
- 111- TOMLINSON, H.S.; FLEMING, M.G. Flotation rate studies. In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 6., Cannes, 1963. Proceedings. New York, Pergamon Press, 1965. p.563-73.

- 112- COMO calcular la velocidad de flotacion. Minérios: Extração e Processamento, v.5, n.61, p.39-40, mar. 1982.
- 113- LEJA, J.; HE, B.Q. The role of flotation frothers in the particle-bubble attachment process. In: WARK SYMPOSIUM, 1983. Principles of mineral flotation; ed. by M.H. Jones and J.T. Woodcock. Victoria, Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1984. p.73-89. (Institute's Symposia Series, 40)
- 114- BANSAL. V.K.; BISWAS, A.K. Collector-frother interaction at the interfaces of a flotation system. Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C, v.84, p.C131-5, Sept. 1975.
- 115- ULTRAQUÍMICA/EPUSP/FUNDAÇÃO GORCEIX. Auxiliares de coleta na flotação catiônica reversa de quartzo. Ouro Preto/São Paulo, 1991. (Relatório Interno)
- 116- SCHULZ, N.F. Separation efficiency. Transactions of the American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, v.247, p.81-7, Mar. 1970.
- 117- DOUGLAS, E. Derivation of a basic efficiency formula for concentrating operations. Bulletin of the Institution of Mining and Metallurgy, v.71, p.697-704, 1962.

Doc
CPG
7/10/91

- 118- FLEMING, M.G. Selectivity factors in flotation. Chemistry and Industry, n.40, p.1230-8, Oct. 1959.
- 119- TAKATA, L.A. et al. Caracterização tecnológica de tipos de minério de fosfato da jazida da Arafertil, Araxá, MG. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 14., Salvador, 1990. Anais. São Paulo, ABM, 1990. v.1, p.50-65.
- 120- TRÖGER, W.E. Optical determination of rock-forming minerals. Stuttgart, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, 1979.
- 121- MULAR, A.L.; ROBERTS, R.B. A simplified method to determine isoelectric points of oxides. Transactions of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy, p.438-9, 1966.
- 122- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard test method for foaming properties of surface-active agents; D 1173-53 /Teste Ross-Miles/ Annual Book of ASTM Standards, pt.30, p.184-6, 1980.
- 123- SERRANA S.A. MINERAÇÃO. Estudos em bancada de caracterização e processo com minérios-problema. Jacupiranga, 1989. (Relatório Interno, n.320/457)
- 124- YARAR, B.; CORNEJO, L. The limiting critical surface tension of wetting of minerals induced by fatty acid surfactants. In: YARAR, B. Lecture note outlines. S.l.; s.ed., 1989. /Short course presented at Federal University of Minas Gerais, 1989/