



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE APATITA PROVENIENTE DE  
ROCHAS DE FILIAÇÃO CARBONATÍTICA E SUA CONCENTRAÇÃO  
POR FLOTAÇÃO**

**PAULO RENATO PERDIGÃO DE PAIVA**

**TESE DE DOUTORADO Nº 102**

**ORIENTADORA: Dra. MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE  
(IG – UnB/CETEM – MCT)**

**CO-ORIENTADOR: Dr. JOSÉ CARLOS GASPAR  
(IG – UnB)**

**BRASÍLIA, DF  
MARÇO, 2011**



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

**PROPRIEDADES DE SUPERFÍCIE DE APATITA PROVENIENTE DE  
ROCHAS DE FILIAÇÃO CARBONATÍTICA E SUA CONCENTRAÇÃO  
POR FLOTAÇÃO**

**PAULO RENATO PERDIGÃO DE PAIVA**

**TESE DE DOUTORADO Nº 102**

**ORIENTADORA: Dra. MARISA BEZERRA DE MELLO MONTE  
(IG – UnB/CETEM – MCT)**

**CO-ORIENTADOR: Dr. JOSÉ CARLOS GASPAR  
(IG – UnB)**

**Banca Examinadora:**

**Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte (IG – UnB/CETEM – MCT)**

**Dr. Nilson Francisco Botelho (IG – UnB)**

**Dr. José Affonso Brod (IG – UnB)**

**Dr. Fernando Antônio de Freitas Lins (MME)**

**Dr. Claudio Luiz Schneider (CETEM – MCT)**

**BRASÍLIA, DF  
MARÇO, 2011**

**Para Renata...  
meu porto seguro  
Para meus pais e irmãos...  
meus heróis**

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me ajudado a concluir esse processo, por ter me ajudado desenvolver muitas habilidades pessoais, tais como perseverança, determinação e objetividade e por ter me ajudado a superar momentos de angústia e incertezas.

À minha orientadora Marisa Monte, por criar um ambiente onde minhas idéias eram recebidas por ouvidos compreensivos, dando todo o apoio técnico científico necessário, a qualquer hora do dia ou da noite. Agradeço-lhe ainda por me proporcionar desafios que me possibilitaram crescer profissional e pessoalmente, bem como todo o carinho e amizade.

Ao Prof. José Carlos Gaspar, pelas suas sugestões, pela amizade e por acreditar em mim.

À minha esposa Renata pelo amor, carinho e acima de tudo pela sua paciência e dedicação.

Aos meus pais, Odete e Antônio Paiva; aos meus irmãos, Zé, Nata e Carlinhos; aos meus sogros, Nivia e Patrocínio; aos meus sobrinhos e cunhadas, obrigado pela força e confiança.

Meus agradecimentos especiais: à Prof. Renata Antoun da COPPE/UFRJ, pela colaboração e disponibilidade dos laboratórios de Microscopia de Força atômica (AFM) e Espectroscopia de raios X por fotoelétrons (XPS); ao Heleno, pela ajuda; ao Cláudio Schneider, Jorge Langsh, Booba, pela força e amizade.

Ao CETEM, principalmente, às Coordenações de Processos Mineraiis e de Análises Mineraiis, pela disponibilidade de desenvolver a tese.

Ao Instituto de Geociências da Universidade de Brasília, aos professores e funcionários.

À CAPES, pela concessão da bolsa de doutorado.

À todos que de alguma maneira me incentivaram e colaboraram com este trabalho.

## Resumo

A amostra do minério foscorítico utilizada neste estudo foi coletada no Complexo Carbonatítico de Catalão I. Os experimentos de flotação seletiva da apatita em relação aos carbonatos evidenciaram que a técnica de flotação direta da apatita não era promissora, pois os sistemas de reagentes específicos não apresentaram um bom desempenho. A ausência de seletividade foi atribuída à presença, em sua maioria, de partículas mistas apatita/carbonatos. Essa representou uma das principais características do minério para a obtenção de concentrados com recuperações de  $P_2O_5$  da ordem de 86%, porém, com teores de  $P_2O_5$  no concentrado *cleaner* inferiores a 18%.

De fato, as informações obtidas sobre o processo de liberação da apatita do minério foscorítico indicaram que a moagem em tamanhos mais finos não resultaria em partículas de apatita liberadas. No entanto, a fragmentação do minério é capaz de liberar partículas de ganga, favorecendo, assim, a separação da ganga silicática, da magnetita e de grande parte dos carbonatos, em tamanhos que podem ser produzidos facilmente por moagem convencional ( $P_{80} = 250 \mu m$ ). Dessa forma, o uso da técnica de flotação reversa (após um pré-tratamento do minério e obtenção de um concentrado composto por apatita e carbonatos) mostrou-se viável para a concentração dos carbonatos e consequente depressão da apatita.

O pré-tratamento do minério foscorítico consistiu na cominuição, a uma granulação em  $P_{80} = 250 \mu m$ , separação magnética de baixa intensidade de campo, atrição do material não magnético e deslamagem, esta última, para a remoção da fração não magnética menor que  $75 \mu m$ . Este procedimento permitiu mudanças significativas nos teores de  $P_2O_5$ , CaO, MgO e  $Fe_2O_3$ . Observou-se um incremento no teor de fósforo de 7,70% para 11,30%, quando se utiliza esta seqüência de pré-tratamento. O material deslamado constituiu a alimentação da flotação direta com os seguintes teores, em termos dos principais constituintes: 11,30% de  $P_2O_5$ , 32,90% de CaO, 9,10% de  $Fe_2O_3$ , 11,47% de MgO, 0,59% de  $Al_2O_3$  e 6,60% de  $SiO_2$ .

A etapa de flotação direta foi otimizada a partir de dois estágios de flotação *rougher* e *cleaner*. O sistema de reagente consistiu do depressor Flomax (1000g/t), o depressor amido de milho (500 g/t) e o coletor sulfossuccinamato de sódio (700 g/t), em pH=8.

Com base nos resultados de flotação direta, constatou-se que é possível obter um concentrado *cleaner* com os seguintes teores, em termos dos principais constituintes: 17,90% de  $P_2O_5$ , 44,60% de CaO, 1,00% de  $Fe_2O_3$ , 7,13% de MgO e 0,12% de  $SiO_2$ . O concentrado obtido foi remoído a uma granulometria  $80\% < 74 \mu m$  e deslamado em  $20 \mu m$ . O produto obtido consistiu na alimentação da flotação reversa. Na flotação reversa utilizou-se ácido

fosfórico, como depressor de apatita e regulador do pH da polpa (5,0). O coletor selecionado foi um ácido graxo saponificado. Os melhores resultados obtidos apresentaram concentrados com os seguintes teores, em termos dos principais constituintes: 38,11% de  $P_2O_5$ , 50,98% de CaO, 1,07% de  $Fe_2O_3$ , 0,67% de MgO e 0,25% de  $SiO_2$ . A porcentagem dos minerais presentes no concentrado, estimada a partir dos teores obtidos na análise por FRX, é apresentada a seguir: 89,77% de apatita, 2,33% de dolomita, 5,48% de calcita, 1,80% de minerais de ferro (magnetita e ilmenita) e 0,62% de filossilicatos.

As partículas de apatita e dolomita utilizadas para o estudo de Análises de Superfície por XPS e AFM foram obtidas a partir do concentrado e do rejeito obtidos na flotação direta. Além disso, a análise utilizando o AFM também foi realizada com uma amostra de apatita, natural, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US).

Os espectros obtidos por XPS para as partículas de apatita, provenientes do concentrado e do rejeito de flotação, mostraram que as partículas do concentrado possuem uma maior concentração de Ca 2s (6,73%), P 2p (4,46%), F 1s (0,69%) e uma menor concentração de Mg 2s (3,11%) e Si 2s (4,85%). A maior concentração atômica de Mg 2s (5,27%) nas partículas de apatita do rejeito, indica que ocorreu a precipitação de  $Mg^{2+}$ , proveniente da dissolução da dolomita, na superfície da apatita durante as etapas do processo, afetando sua flotabilidade.

Os espectros obtidos por XPS para as partículas de dolomita, provenientes do concentrado e do rejeito de flotação, mostraram que as partículas do concentrado possuem uma maior concentração de Ca 2s (4,71%), P 2p (1,57%), F 1s (0,29%) e Si 2s (6,42%). A maior concentração de P 2p, Ca 2s e F 1s nas partículas de dolomita do concentrado é explicada pela presença das inclusões expostas de apatita nas dolomitas. O aumento da concentração de Ca 2s na superfície da dolomita aumenta sua probabilidade de flotação, diminuindo a seletividade.

Os estudos realizados por AFM mostraram a presença de aglomerados na superfície das partículas de apatita formados pela interação do oleato de potássio com os íons  $Ca^{2+}$  ou íons  $Mg^{2+}$ , formando o colóide dioleato de cálcio  $(Ca(R-COO)_{2(s)})$  ou dioleato de magnésio  $(Mg(R-COO)_{2(s)})$ . A presença dos aglomerados aumentou a rugosidade da amostra em 83,55 nm. Além disso, foi possível verificar a precipitação de  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na superfície das partículas, provavelmente na forma de hidróxido de cálcio, carbonato ou hidróxido de magnésio, alterando a sua composição química de superfície. A heterogeneidade química e a rugosidade da superfície das partículas são fatores determinantes na flotabilidade e seletividade da flotação de sais semi-solúveis.

## Abstract

The sample of phoscoritic ore used in this study was collected in the Carbonatite Complex of Catalão I. The experiments of selective flotation of apatite in relation to carbonates pointed out that the direct flotation of apatite was not the most promising, one since the systems of specific reagents used did not show a good performance. The lack of selectivity was attributed, mostly, to the presence of apatite/carbonates mixed particles. This represented one of the ore's main characteristics to obtain concentrates with recoveries of  $P_2O_5$  of around 86% but with contents of  $P_2O_5$  in the cleaner concentrate of less than 18%.

In fact, information obtained on the process of apatite release from phoscoritic ore indicated that fine grinding would not result in particles of apatite released. However, the fragmentation of the ore is capable of releasing particles of gangue, thus promoting the separation of silicatic gangue, of magnetite and much of the carbonates in sizes that can be easily produced by conventional milling ( $P_{80} = 250\mu\text{m}$ ). Therefore, the use of the reverse flotation technique (after a pretreatment of the ore and the attainment of a concentrate composed of apatite and carbonates) was feasible for the concentration of carbonates and consequent depression of apatite.

The pretreatment of the phoscoritic ore consisted of comminution, at a grain size  $P_{80} = 250\mu\text{m}$ , magnetic separation of low-intensity field, attrition of non-magnetic material and desliming, this latter for the removal of the non-magnetic fraction smaller than  $75\mu\text{m}$ . This procedure allowed significant changes in the contents of  $P_2O_5$ , CaO, MgO and  $Fe_2O_3$ . An increase in the content of phosphorus from 7.7% to 11.30% was observed when this sequence of pretreatment was performed. The deslimed material consisted the feeding of the direct flotation with the following contents, in terms of the main constituents: 11,30% de  $P_2O_5$ , 32,90% de CaO, 9,10% de  $Fe_2O_3$ , 11,47% de MgO, 0,59% de  $Al_2O_3$  e 6,60% de  $SiO_2$ .

The direct flotation step was optimized from a two-stage flotation, rougher and cleaner. The reagent system consisted of Flomax as a depressant/dispersant (1000g /t), corn starch as a depressor (500 g/t) and sulfosuccinamate as a collector (700 g/t), at pH = 8.

Based on the results of direct flotation, it was proved that it is possible to obtain a cleaner concentrate with the following contents, in terms of the main constituents: 17.90%  $P_2O_5$ , 44.60% CaO, 1.00%  $Fe_2O_3$ , 7.13% MgO and 0.12%  $SiO_2$ . The concentrate obtained was reground to 80% particle size  $< 74\mu\text{m}$  and deslimed in  $20\mu\text{m}$ . The product obtained consisted in the feeding of reverse flotation. Phosphoric acid was used in reverse flotation as an apatite depressant and a regulator of the pulp pH (5.0). The collector chosen was a

saponified fatty acid. The best results obtained showed concentrate with the following contents, in terms of the main constituents: 38.11%  $P_2O_5$ , 50.98% CaO, 1.07%  $Fe_2O_3$ , 0.67% MgO and 0.25%  $SiO_2$ . The percentage of minerals in the concentrate, estimated from the contents of the elements obtained by the XRF, is as follows: 89,77% apatite, 2,33% dolomite, 5,48% calcite, 1,80% iron ore (magnetite and ilmenite) and 0,62% phyllosilicates.

The particles of apatite and dolomite used for the study of Surface Analysis by XPS and AFM were attained from the concentrate and the waste obtained in the direct flotation. Moreover, the analysis using AFM was also carried out on a sample of apatite, natural, originating from Ward's Natural Science Establishment (U.S.).

The spectra obtained by XPS for the apatite particles from the concentrate and the flotation waste showed that the concentrate particles have a higher concentration of Ca 2s (6.73%), P 2p (4.46%), F 1s (0.69%) and a lower concentration of Mg 2s (3.11%) and Si 2s (4.85%). The largest atomic concentration of Mg 2s (5.27%) in the particles of apatite from the waste indicates the precipitation of  $Mg^{2+}$  from the dissolution of dolomite on the apatite surface during the steps of the process, affecting its flotability.

The spectra obtained by XPS for the particles of dolomite, from the concentrate and the flotation waste, showed that the particles of the concentrate have a higher concentration of Ca 2s (4.71%), P 2p (1.57%), F 1s (0.29%) and Si 2s (6.42%). The highest concentration of P 2p, Ca 2s and F 1s in the dolomite particles of the concentrate is explained by the presence of exposed inclusions of apatite in the dolomites. The concentration of Ca 2s increase on the dolomite surface raises its probability of flotation, reducing the selectivity.

The studies carried out by AFM showed the presence of agglomerates on the surface of apatite particles formed by the interaction of potassium oleate with the ions  $Ca^{2+}$  or  $Mg^{2+}$ , forming the colloid calcium dioleate ( $Ca (R-COO)_{2(s)}$ ) or magnesium dioleate ( $Mg (R-CO)_{2(s)}$ ). The presence of agglomerates increased the roughness of the sample in 83.55 nm. Furthermore, it was possible to verify the precipitation of  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$  on the surface of the particles, probably in the form of calcium hydroxide, carbonate or magnesium hydroxide, changing its surface chemical composition. The chemical heterogeneity and surface roughness of the particles are determining factors in the flotability and selectivity of the flotation of semi-soluble salts.



## SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	iv
Resumo	v
Abstract	vii
ÍNDICE DE FIGURAS	xii
ÍNDICE DE TABELAS	xix
I- INTRODUÇÃO	1
II- OBJETIVOS	2
III- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
III.1- Introdução	3
III.2- Mineralogia e Características Químicas da Apatita	5
III.3- Concentração de Minério por Flotação	7
III.4- Parâmetros Físico-Químicos da Flotação	9
III.5- Propriedades de Superfície da Apatita e sua Influência na Flotabilidade	12
III.6- Técnicas de Análise de Superfície	16
III.6.1- Microscopia de força atômica	16
III.6.2- Espectroscopia de raios-X por fotoelétrons	20
IV- EXPERIMENTAL	22
IV.1- Caracterização Mineralógica	22
IV.1.1- Amostragem e preparação da amostra do minério	22
IV.1.2- Preparação das amostras do minério para as análises por DRX, MEV/EDS, granuloquímica e estudo de liberação	24
IV.1.3- Difração de raios-X	25
IV.1.4- Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de dispersão de energia de raios-X	25
IV.1.5- Fluorescência de raios-X	26
IV.1.6- Estudo de liberação por análise de imagem	26
IV.1.7- Microsonda eletrônica	27
	ix

IV.2-	Técnicas de Concentração	27
IV.2.1-	Flotação direta da apatita	27
IV.2.1.1-	Preparação da amostra	27
IV.2.1.2-	Reagentes	27
IV.2.1.3-	pH de flotação	28
IV.2.1.4-	Metodologia da flotação direta	29
IV.2.2-	Flotação reversa da apatita	31
IV.2.2.1-	Amostra e preparação da amostra	31
IV.2.2.2-	Reagentes	31
IV.2.2.3-	Metodologia da flotação reversa	32
IV.3-	Técnicas de Análises de Superfície	33
IV.3.1-	Espectroscopia de raios-X por fotoelétrons	33
IV.3.1.1-	Amostras	33
IV.3.1.2-	Obtenção e preparação das amostras	33
IV.3.1.3-	Caracterização das partículas de apatita e dolomita por MEV/EDS	34
IV.3.1.4-	Metodologia	35
IV.3.2-	Microscopia de força atômica	35
IV.3.2.1-	Amostras	35
IV.3.2.2-	Obtenção e preparação das amostras	35
IV.3.2.3-	Reagentes e preparação das soluções	35
IV.3.2.4-	Metodologia	36
V-	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
V.1-	Análises Químicas e Porcentagem dos Minerais Presentes no Minério	37
V.2-	Caracterização Mineralógica	38
V.3-	Estudo de Liberação por Análise de Imagem	45
V.4-	Flotação Direta da Apatita	50
V.4.1-	Preparação das amostras para alimentação da flotação direta	50

V.4.2-	pH de flotação	51
V.4.3-	Influência da granulometria de alimentação na recuperação e na seletividade do processo de flotação direta da apatita	56
V.4.4-	Influência da adição do depressor/dispersante de silicatos na flotação direta da apatita	57
V.4.5-	Influência do tipo de coletor de apatita na flotação direta	58
V.4.6-	Otimização do circuito de flotação direta da apatita	59
V.5-	Flotação Reversa da Apatita	60
V.5.1-	Preparação da amostra para alimentação da flotação reversa	60
V.5.2-	Efeito do pH da flotação na eficiência da flotação reversa	61
V.5.3-	Influência do tipo de ácido na depressão de apatita	62
V.5.4-	Influência da remoagem do concentrado <i>cleaner</i> no desempenho da flotação reversa	63
V.5.5-	Otimização do processo da flotação reversa	64
V.6-	Apresentação do fluxograma definido para o processamento do minério foscorítico por flotação	65
V.7-	Técnicas de Análises de Superfície	66
V.7.1-	Resultado da obtenção e preparação das amostras	66
V.7.2-	Caracterização das partículas de apatita e dolomita por MEV/EDS	67
V.7.3-	Resultado da composição química de superfície das partículas de apatita e dolomita por XPS	73
V.7.4-	Resultado da análise micro-topográfica das partículas de apatita e dolomita por AFM	85
V.7.5-	Resultado da análise micro-topográfica das partículas de apatita proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US) por AFM	97
V.7.5.1-	Composição química da amostra	97
V.7.5.2-	Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados <i>in situ</i>	97
V.7.5.3-	Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados <i>ex situ</i>	108

V.7.5.4-	Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados <i>ex situ</i> em pH igual a 5,0	116
VI-	CONCLUSÕES	119
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	120
	SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS	127
	ANEXOS	128
Anexo 1-	Cálculo da porcentagem dos minerais presentes no minério foscorítico	128
Anexo 2-	Resultados das análises químicas, obtidas por FRX, e da recuperação metalúrgica global	130
Anexo 3-	Espectros de detalhamento, obtidos após a deconvolução das curvas, para as partículas de dolomita proveniente do concentrado e do rejeito de flotação direta	131
Anexo 4-	Artigo publicado na Revista da Escola de Minas	139
Anexo 5-	Artigo publicado na Minerals Engineering	148

### ÍNDICE DE FIGURAS

III.1-	Estrutura básica da apatita, grupo espacial de simetria $P6_3/m$ (Náray-Szabó, 1930; Mehmel, 1930)	6
III.2-	Cela unitária da apatita, destacando os sítios de Ca1, Ca2 e os átomos de fósforo, flúor e oxigênio (Elliot, 1994)	6
III.3-	Representação da formula geral do sulfossuccinamato de sódio (Khangaonkar & Kamarundin, 1994).	8
III.4-	Distribuição do potencial eletrostático pelo modelo de Helmholtz-Grahame (Braggs <i>et al.</i> , 1994)	11
III.5-	Ângulo de contato $\theta$ entre a fase sólida, líquida e gasosa (Finch e Smith, 1979)	12
III.6-	Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica (Ralston <i>et al.</i> , 2005)	18
III.7-	Desenho esquemático sobre a excitação de átomos pela absorção de energia (Weibel & Santos, 2000)	20
III.8-	Esquema de um equipamento de XPS (Briggs, 1998)	21

IV.1-	Mapa de localização do Complexo Carbonatítico Catalão I (Cardoso, 2007)	23
IV.2-	Fluxograma ilustrando o preparo inicial da amostra	24
IV.3-	Fluxograma do procedimento de preparação da amostra para as análises por DRX, MEV/EDS, granulométrica e estudo de liberação	25
IV.4-	Fluxograma mostrando o preparo da amostra para a etapa de flotação direta	28
IV.5-	Relação de estabilidade no sistema apatita-calcita e dolomita, a 25°C (concentração de íons magnésio = $5 \times 10^{-4}$ kmol/m <sup>3</sup> ) (Somasundaran <i>et al.</i> , 1985)	29
IV.6-	Fluxograma simplificado para o circuito de flotação direta	30
IV.7-	Fluxograma mostrando o preparo da amostra para a etapa de flotação reversa	31
IV.8-	Fluxograma simplificado para o circuito de flotação reversa	32
IV.9-	Fluxograma ilustrando o procedimento adotado para a obtenção das partículas de apatita e dolomita	34
V.1a-	Imagem (BSE) da amostra de minério foscorítico, destacando os pontos 1, 2 e 3	39
V.1b-	Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral de interesse apatita	39
V.1c-	Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral de ganga calcita	40
V.1d-	Espectro de EDS do ponto 3 mostrando os minerais de ganga calcita e vermiculita	40
V.2a-	Imagem (BSE) da amostra de minério foscorítico, destacando os pontos 1, 2 e 3	41
V.2b-	Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral de ganga dolomita	41
V.2c-	Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral de ganga calcita	42
V.2d-	Espectro de EDS do ponto 3 mostrando os minerais de ganga dolomita e vermiculita	42
V.3-	Imagem (BSE) das partículas de apatita (ap) e das partículas de apatita mistas com dolomita (dol)	43
V.4-	Imagem (BSE) mostrando a partícula de apatita (ap) com finas inclusões (pequenos pontos claros) e forte fraturamento e os minerais de ganga presentes, carbonatos (carb) e vermiculita (ver)	43
V.5-	Imagem (BSE) da partícula de apatita mista (clara) com dolomita (escura)	44

V.6-	Imagem (BSE) da partícula de apatita (clara) apresentando uma fina borda de dolomita (escura)	44
V.7-	Imagem (BSE) da partícula de apatita (ap) associada a calcita (cc), pirocloro (p) e zirconolita (zr)	45
V.8-	Imagem (BSE) da partícula de apatita mista (ap), porosa com inclusões (pequenos pontos claros) e presença de dolomita (pequenos pontos escuros), com ilmenita (ilm), magnetita (m), vermiculita (ver) e borda de quartzo (qz)	45
V.9	Espectro de liberação da apatita, condicional por tamanho	46
V.10-	Curva de projeção de recuperação global da apatita <i>versus</i> descarte de massa, calculada a partir dos dados de liberação	46
V.11-	Imagem (BSE) mostrando os detalhes das inclusões finas nas granulações mais grossas	47
V.12-	Imagem (BSE) mostrando os detalhes das inclusões finas nas granulações mais grossas	47
V.13-	Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em $P_{80} = 150 \mu\text{m}$	48
V.14-	Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em $P_{80} = 105 \mu\text{m}$	48
V.15-	Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em $P_{80} = 75 \mu\text{m}$	49
V.16-	Efeito do tempo de residência e do teor de sólidos sobre a concentração final de íons cálcio	53
V.17-	Efeito do tempo de residência e do teor de sólidos sobre a concentração final de íons magnésio	53
V.18-	Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os $\text{Log Ca}^{2+}$ ( $\text{kmol/m}^3$ ) plotados, para o ensaio com 20% de sólidos	54
V.19-	Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os $\text{Log Ca}^{2+}$ ( $\text{kmol/m}^3$ ) plotados, para o ensaio com 40% de sólidos	55
V.20-	Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os $\text{Log Ca}^{2+}$ ( $\text{kmol/m}^3$ ) plotados, para o ensaio com 70% de sólidos	55
V.21-	Histograma apresentando os resultados da influência da granulometria de alimentação no processo de concentração da apatita por flotação direta, em termos de recuperação e teor de $\text{P}_2\text{O}_5$	56
V.22-	Histograma mostrando os resultados da flotação direta da apatita obtidos na ausência e na presença de Flomax	57

V.23-	Histograma mostrando os resultados da flotação direta da apatita como os coletores sulfossuccinamato de sódio, Hidrocol e mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio na proporção 4:1	59
V.24-	Histograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa de flotação direta da apatita	60
V.25-	Histograma comparativo entre os resultados da flotação reversa, variando o pH de flotação	62
V.26-	Histograma comparativo entre os resultados da flotação reversa, variando os tipos de ácidos utilizados como depressores de apatita e reguladores de pH	63
V.27-	Histograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa da flotação reversa da apatita.	64
V.28-	Fluxograma final definido para o processamento do minério foscorítico por flotação	65
V.29-	Imagem (BSE) mostrando uma inclusão de clinopiroxênio na partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta	68
V.30-	Imagem (BSE) mostrando a partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, com recobrimento de silicato de cálcio, magnésio e ferro	68
V.31-	Imagem (BSE) mostrando uma placa de silicato de cálcio, magnésio e ferro na superfície da partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta	69
V.32-	Imagem (BSE) e espectro de EDS (ponto 3) de uma partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando a presença de uma mistura de minerais (carbonatos e apatita) e a contaminação com Flomax (metasilicato de sódio), indicada pelo elevado pico de silício	69
V.33-	Imagem (BSE) mostrando a superfície da partícula da apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, com alta rugosidade	70
V.34-	Imagem (BSE) mostrando a visão geral das partículas de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando as inclusões expostas de apatita	71
V.35	Imagem (BSE) mostrando a visão geral das partículas de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando uma inclusão exposta de apatita	72
V.36	Imagem (BSE) da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, destacando as feições de dissolução	72
V.37-	Imagem (BSE) de uma partícula de dolomita, proveniente do rejeito de flotação direta, associada à calcita com feições de dissolução	73

V.38-	Espectros de XPS das partículas de apatita, proveniente do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	74
V.39-	Espectro de energia de ligação do carbono (C 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação, respectivamente	75
V.40-	Espectro de energia de ligação do oxigênio (O 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	76
V.41-	Espectro de energia de ligação do magnésio (Mg 2s) exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	77
V.42-	Espectro de energia de ligação da apatita (P 2p), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	78
V.43-	Espectro de energia de ligação do flúor (F 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	79
V.44-	Espectro de energia de ligação do cálcio (Ca 2s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	80
V.45-	Espectro de energia de ligação do silício (Si 2s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente	81
V.46-	Espectros de XPS das partículas de dolomita, proveniente do concentrado e rejeito da flotação direta, respectivamente	84
V.47	Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, que apresenta morfologia monótona e sem defeitos superficiais; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula	86
V.48-	Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, que apresenta morfologia monótona e sem defeitos superficiais; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula	87
V.49-	Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe dos sulcos de desgaste presentes na partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula	88
V.50-	Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da superfície da partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, que se apresenta completamente limpa; (B) perfil topográfico dessa partícula, mostrando uma descontinuidade	90



V.51-	Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe dos aglomerados presentes nas partículas de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta; (B) representação de dois diferentes perfis de linha da superfície dessa partícula, onde o primeiro perfil inclui o degrau e o segundo inclui os aglomerados sobre o plano superior	91
V.52-	Imagens de AFM mostrando: (A e B) detalhe da presença de dois materiais diferentes na superfície da partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta. As imagens da esquerda são imagens micro-topográficas e as da direita de contraste de fase	92
V.53-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando uma superfície sem presença de inclusões ou de recobrimentos	94
V.54-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando as descontinuidades, provavelmente linhas de crescimento do grão	94
V.55-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando cavidades bem realçadas, provavelmente formadas pela dissolução da dolomita	95
V.56-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando uma superfície sem presença de inclusões ou de recobrimentos	95
V.57-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando as descontinuidades, provavelmente linhas de crescimento do grão	96
V.58-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando cavidades bem realçadas, provavelmente formadas pela dissolução da dolomita	96
V.59-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa em eletrólito, antes do equilíbrio com a solução contendo oleato de potássio	99
V.60-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e oleato de potássio	100
V.61-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo nitrato de cálcio	101
V.62-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e nitrato de cálcio	102

V.63-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo nitrato de potássio	103
V.64-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e nitrato de potássio	104
V.65-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio	106
V.66-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio	107
V.67-	Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, e os perfis de linha correspondentes, para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio, mostrando as dimensões dos aglomerados e/ou do conjunto de aglomerados	108
V.68-	Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal antes do condicionamento <i>ex situ</i> com as soluções contendo concentrações significativas de íons cálcio ou íons magnésio, na presença de oleato de potássio.	109
V.69-	Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para o cristal antes do condicionamento <i>ex situ</i> com as soluções contendo concentrações significativas de íons cálcio ou íons magnésio, na presença de oleato de potássio	110
V.70-	Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitados na superfície do cristal de apatita	111
V.71a-	Perfil de altura 1 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita	111
V.71-b	Perfil de altura 2 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita	112
V.71c-	Perfil de altura 3 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita	112

V.72-	Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitados na superfície do cristal de apatita	113
V.73-	Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitados na superfície do cristal de apatita	114
V.74a-	Perfil de altura 1 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita	114
V.74b-	Perfil de altura 2 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita	115
V.74c	Perfil de altura 3 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita	115
V.75-	Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para a amostra condicionada com uma solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitados na superfície do cristal de apatita	116
V.76-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, para o cristal condicionado em pH igual 5,0 com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando uma superfície monótona e sem defeitos	117
V.77-	Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, para o cristal condicionado em pH igual 5,0 com uma solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando uma superfície monótona e sem defeitos	118

## ÍNDICE DE TABELAS

V.1-	Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes, para a amostra do minério foscorítico ( <i>run of mine</i> - ROM)	37
V.2-	Distribuição dos minerais presentes no minério foscorítico por faixa granulométrica	38
V.3a-	Determinação quantitativa dos principais elementos contidos nos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias	50
V.3b-	Recuperações em massa e metalúrgica dos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias	51

V.4-	Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 20% de sólidos	52
V.5-	Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 40% de sólidos.	52
V.6-	Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 70% de sólidos	52
V.7-	Porcentagem dos minerais presentes na alimentação da flotação e nos concentrados provenientes da flotação direta com os coletores Hidrocol e sulfossuccinamato de sódio	58
V.8a-	Recuperações em massa e metalúrgica dos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias	61
V.8b-	Determinação quantitativa dos principais elementos contidos nos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias	61
V.9-	Consumo de ácido no processo de flotação reversa em pH = 5,0	63
V.10-	Resultados dos ensaios de flotação reversa, sem etapa de remoagem	64
V.11-	Composição média das apatitas obtidas por EPMA, em porcentagem(%)	66
V.12-	Composição média das dolomitas obtidas por EPMA, em porcentagem (%)	66
V.13-	Composição química por FRX e a pureza calculada, para as partículas de apatita e dolomita obtidas do concentrado e do rejeito da flotação direta, em termos de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> e MgO	67
V.14-	Concentração atômica superficial total de cada elemento presente nas partículas de apatita, calculada a partir da relação entre as áreas abaixo dos picos	82
V.15-	Energias de ligação (El) e concentração atômica superficial (CA) correspondente a cada pico de deconvolução dos elementos presentes nas partículas de apatita	82
V.16-	Concentração atômica superficial total de cada elemento presente nas partículas de dolomita, calculada a partir da relação entre as áreas abaixo dos picos	85
V.17-	Resultados da rugosidade (R <sub>BET</sub> ) e da área de superfície BET (A <sub>BET</sub> ), para as partículas de apatita provenientes do concentrado e do rejeito de flotação direta	93

## I- INTRODUÇÃO

Os minerais raramente ocorrem nos jazimentos em condições de serem utilizados diretamente como matérias-primas para obtenção de bens de consumo. Para adequá-los à produção desses bens, os mesmos devem ser submetidos a algum tipo de processamento, a fim de se obter o componente de interesse de uma forma mais concentrada e na especificação de mercado. A seleção do processo irá depender das características físicas e químicas dos constituintes a serem concentrados.

A dificuldade encontrada na concentração de rocha fosfática por flotação está intimamente ligada à composição química da apatita que varia, significativamente, nas diferentes rochas portadoras de mineralização apatítica (Pearse, 2005; Lee *et al.*, 2004). A liberação do mineral é outro fator que afeta fortemente a seletividade e concentração da apatita, pela diversidade de minerais de ganga associados (Al-Wakeel *et al.*, 2009; Abouzeid, 2008). Em muitos casos, pode ocorrer uma distribuição de composições de partículas em uma população que contém a apatita associada a fases minerais diferentes, o que exige uma redução excessiva do tamanho das mesmas, para diminuir assim a população das partículas compostas. As operações de cominuição acarretam ainda uma transformação significativa na textura dessas partículas, em particular, durante o processo de recirculação.

A dificuldade encontrada na concentração de rocha fosfática por flotação está intimamente ligada à distribuição de composições dessas partículas por faixa de tamanho. Mesmo no caso de partículas de apatita, liberadas em tamanhos finos, a eficiência desse processo poderá ser dependente do processo de dissolução, em particular, do sistema apatita/carbonatos, modificando as características físico-químicas de superfície dos minerais, que constituem a alimentação da flotação (Amankonah & Somasundaran, 1985; Guimarães *et al.*, 2005). Por essa razão, os concentrados de apatita obtidos apresentam uma contaminação significativa, dentre eles, carbonatos (calcita e dolomita), óxidos de ferro e silicatos de alumínio e magnésio. No caso de minério calcário, com concentrações expressivas de dolomita, a contaminação é ainda decorrente da pouca seletividade da flotação aniônica, conduzida a partir da adição de depressores e dos ácidos graxos, comumente usados na prática industrial.

Os principais minérios fosfatados brasileiros apresentam mineralogia complexa, teor baixo de fósforo associado a teores elevados de carbonatos, o que implica em problemas no seu aproveitamento industrial (Barros, 1997). Uma das partes críticas do processamento de minério fosfático é a separação seletiva entre a apatita e os carbonatos (calcita e dolomita) pela técnica de flotação.

A baixa seletividade da separação entre apatita e carbonatos por flotação tem sua explicação no fato de que os coletores normalmente utilizados (ácidos graxos saponificados) são adsorvidos na superfície da apatita em função da presença do íon cálcio, que também está presente na superfície da calcita e da dolomita. Por esta razão, os coletores normalmente utilizados também agem sobre esses carbonatos, induzindo sua flotação concomitantemente com a apatita (Abouzeid, 2008; Sengul *et al.*, 2006; Zafar *et al.*, 2006).

As rochas de filiação carbonatítica formam, através de intemperismo químico, o minério sílico-carbonatado. Nos afloramentos intemperizados, o minério sílico-carbonatado ocorre sob a forma de rocha semialterada a muito alterada, mas ainda conservando a estrutura original (Le Maitre, 2002; Lee *et al.*, 2004; Abouzeid, 2008; Krasnova *et al.*, 2004a). O minério sílico-carbonatado do Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão I pode ser subdividido em função da litologia que lhe deu origem em minério foscorítico e minério flogopitítico (Ribeiro, 2008).

O estudo do processamento do minério sílico-carbonatado, quer seja no âmbito acadêmico ou prospectivo/econômico, tem avançado com a necessidade crescente por insumos fosfatados. Este aumento na demanda de fosfato tem incentivado a indústria dos agrominerais a desenvolver novas tecnologias, para aumentar sua produtividade e garantir uma melhor qualidade de seus produtos fertilizantes.

Além disso, o aproveitamento do minério sílico-carbonatado representaria um aumento no aproveitamento econômico e da vida útil de várias minas. Como exemplo pode-se citar as minas da Vale, no complexo carbonatítico Catalão I, situado em Goiás, no município de Catalão, que têm uma reserva do minério sílico-carbonatado com mais de 100 Mt, e o complexo alcalino-carbonatítico do Barreiro, situado em Minas Gerais, no município de Araxá, onde essa tipologia representa 50% da reserva.

## **II- OBJETIVOS**

- 1- Desenvolver uma rota de beneficiamento, por flotação, para processar o minério sílico-carbonatado do Complexo de Catalão I, situado no sudeste do estado de Goiás, a 15 km da cidade de Catalão, identificando os parâmetros que interferem na obtenção de concentrados compatíveis com a especificação da indústria de fertilizante.
- 2- Estudar, em termos de composição de superfície e de microtopografia, a influência dos processos de dissolução dos minerais de calcita, apatita e dolomita, e a influência da precipitação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  no processo de flotação.

### III- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### III.1- Introdução

A produção agrícola e, por conseguinte, a indústria de fertilizantes determinam a demanda de rocha fosfática, uma vez que esta é a única fonte do fósforo utilizado como insumo. Outros consumidores são a indústria de alimentos e bebidas, de detergentes, de ração animal, entre outras (Souza & Fonseca, 2010).

Embora os fosfatos naturais sejam reconhecidos como matéria-prima para a fabricação direta de fertilizantes (ataque sulfúrico para produção de superfosfato simples), ou indireta (ataque sulfúrico para obtenção de ácido fosfórico e posterior produção de superfosfato triplo ou fosfatos de amônio), muitas vezes a origem e a natureza da rocha fosfática, ou mesmo o tipo e a quantidade de contaminantes (calcita, dolomita, filossilicatos, etc.) presentes nos concentrados, inviabilizam o seu uso industrial para obtenção de fertilizantes e, por isso, há necessidade de proporcionar outros usos para as rochas de menor qualidade. A sua aplicação direta na agricultura tem sido a forma de uso mais recomendada (Goedert & Souza, 1984). Porém, a reatividade desses fosfatos naturais é bastante distinta, pois alguns tipos de fosfatos são muito pouco solúveis quando usados como fonte direta de nutriente de fósforo para as plantas, como os fosfatos de origem geológica ígnea e metamórfica. Embora estudos sistemáticos tenham mostrado bons resultados, como o caso dos fosfatos de origem sedimentar (Abouzeid, 2008, 1984; Kaminski, 1983; Kochhann *et al.*, 1982).

O principal mineral portador de fósforo é a apatita, que ocorre em rochas ígneas, metamórficas e sedimentares. Sendo que suas propriedades físicas, químicas e cristalográficas variam consideravelmente. Apatitas naturais são normalmente designadas de fluorapatita, cloroapatita ou hidroxapatita. Estas denominações são baseadas no ânion mais abundante que ocupa a posição estrutural paralela ao eixo cristalográfico “c” (Costa Junior, 2002).

Os depósitos de rocha fosfática apresentam uma mineralogia extremamente complexa, onde a apatita ocorre associada a diferentes minerais, principalmente, dolomita e calcita. A complexidade do minério influencia significativamente na seleção do processo de beneficiamento, e muitas vezes, as recuperações metalúrgicas de fósforo obtidas são inferiores a 65%, acompanhadas pelo alto custo de produção (Born & Kahn, 1990).

Gremillion & McClellan (1980) e Lehr (1980) classificam os depósitos de rocha fosfática em três classes, de acordo com a composição mineral: fosfato de ferro-alumínio (Fe-Al-P), fosfato de cálcio-ferro-alumínio (Ca-Fe-Al-P) e fosfatos de cálcio (Ca-P). Estas classes constituem uma seqüência natural de intemperização desses depósitos, onde os fosfatos de

ferro-alumínio representam o estágio mais avançado de intemperismo e o fosfato de cálcio representa a rocha matriz. A classe de maior importância econômica é a do Ca-P, por causa do uso industrial, especialmente na indústria de fertilizantes. Deve ser destacado que as jazidas não são constituídas de uma única classe de fosfatos, mas podem ser formadas por vários tipos de fosfatos agrupados ou dispersos pela jazida.

Os minérios do Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão I são classificados em oxidado, micáceo oxidado, micáceo de topo, micáceo médio, micáceo de base e sílico-carbonatado. Sendo que os minérios lavrados atualmente são o oxidado e os micáceos.

O minério sílico-carbonatado do Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão I é constituído por foscorito e flogopitito em proporções variadas, cortados por veios de carbonatitos com espessuras desde submilimétricas até decimétricas (Ribeiro, 2001; Costa Junior, 2002).

O flogopitito varia de coloração, de cinza-esverdeado a amarelado, com a progressão do intemperismo e da conseqüente formação de vermiculita e argilominerais a partir da flogopita. O foscorito é uma rocha de cor cinza a marrom, com manchas pretas, composta por apatita, magnetita e flogopita. Esta última em menor proporção permitindo, na maior parte dos casos, ser classificada como nelsonito. O flogopitito também apresenta a mesma coloração, porém, na sua composição mineralógica predomina a flogopita e a apatita, associada à magnetita.

Essas duas rochas estão sempre cortadas por veios de carbonatito, que apresenta cor esbranquiçada, bege e amarelada e esta última devido à impregnação de oxi-hidróxidos de ferro. O carbonatito é constituído essencialmente por carbonato, com calcita, dolomita e magnetita. A apatita, magnetita e flogopita apresentam-se como mineral acessório. Algumas vezes, em partes muito intemperizadas, o carbonatito apresenta-se “cavernoso” devido à dissolução.

Conforme relatado por Ribeiro *et al.* (2001) e Cardoso (2007) o Complexo Carbonatítico Catalão I forma um platô subcircular, com eixos NW de 6 Km e NE de 5,5 Km, sustentado por rochas quartizíticas encaixantes fenitizadas quando da intrusão do Complexo. O complexo sofreu, pelo menos, três eventos magmáticos durante sua gênese, com forte influência de processos hidrotermais. Além disso, o processo de intemperismo desenvolveu sobre as rochas do complexo um manto, que pode ultrapassar 100 m, onde houve concentração de fosfato, nióbio, elementos de terras-raras, titânio e vermiculita. As concentrações de apatita foram formadas essencialmente pela acumulação residual durante a alteração (Toledo *et al.*, 2004).



### III.2- Mineralogia e Características Químicas da Apatita

Os fosfatos minerais comerciais são aqueles denominados de fosfatos naturais ou rocha fosfática, cujo componente principal é a apatita. A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos e pode ser classificada em: hidroxiapatita, fluorapatita e cloroapatita, assim denominadas por causa das concentrações expressivas dos íons em sua estrutura, hidróxido (OH<sup>-</sup>), fluoreto (F<sup>-</sup>) e cloreto (Cl<sup>-</sup>), respectivamente. A fórmula química geral da apatita é Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(OH,F,Cl). O F, Cl e OH podem substituir-se mutuamente gerando a série completa (CO<sub>3</sub>,OH), que pode substituir o PO<sub>4</sub> originando a carbonatoapatita (Zapata e Roy, 2004).

As variedades fluorapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F], hidroxiapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH] e a cloroapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl] ocorrem nas rochas ígneas. Já na maioria dos depósitos sedimentares predominam as variedades de carbonatoapatita [Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>,CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>(OH,F)] (McClellan e Kauwenbergh, 1990; Zapata e Roy, 2004). Em geral, são de cores variáveis, brilho vítreo, dureza cinco, densidade entre 3,1 e 3,2 g/cm<sup>3</sup>, apresentando fratura conchoidal. Às vezes, apresentam fluorescência amarela-laranjada ou azulada e termoluminescência branco-azulada. Quando bem cristalizada, pode chegar ao estágio de ser considerada como gema.

A estrutura básica da apatita está organizada no grupo espacial P6<sub>3</sub>/m, como mostra a Figura III.1 (Náray-Szabó, 1930 e Mehmel, 1930) e a Figura III.2 (Elliot, 1994). Ela possui dois planos paralelos de simetria (0001) nos níveis ¼ e ¾ da cela unitária. É formada por um sítio tetraédrico (PO<sub>4</sub>)<sup>-3</sup>, que está ligado ao Ca em dois sítios estruturais diferentes. O primeiro sítio é denominado de Ca1 e segundo é denominado de Ca2. O Ca1 é coordenado por nove átomos de oxigênio e Ca2 é coordenado por seis átomos de oxigênio e um átomo de flúor. Cada átomo de oxigênio está ligado a um átomo de fósforo, um átomo de Ca1 e dois átomos de Ca2 (Costa Junior, 2002).

As substituições dentro da rede cristalina da apatita são variadas, sendo que as mais importantes que ocorrem na estrutura da apatita são observadas nos sítios Ca1 e Ca2. Essas substituições refletem também mudanças e trocas no sítio tetraédrico, para manutenção do equilíbrio de carga na estrutura (Hogarth, 1989). Uma das principais substituições ocorridas nas apatitas ígneas em complexos carbonatíticos brasileiros é a troca do Sr<sup>+2</sup> pelo Ca<sup>+2</sup> (Lenharo, 1994; Torres, 2008). O ânion carbonato também pode ser um substituinte na estrutura da apatita. Quando presente limita o crescimento e influencia na forma dos cristais. A interferência do íon carbonato na cristalização da apatita e os efeitos na força das ligações químicas aumentam as taxas de dissolução e a sua solubilidade, além de manter a sua estrutura.

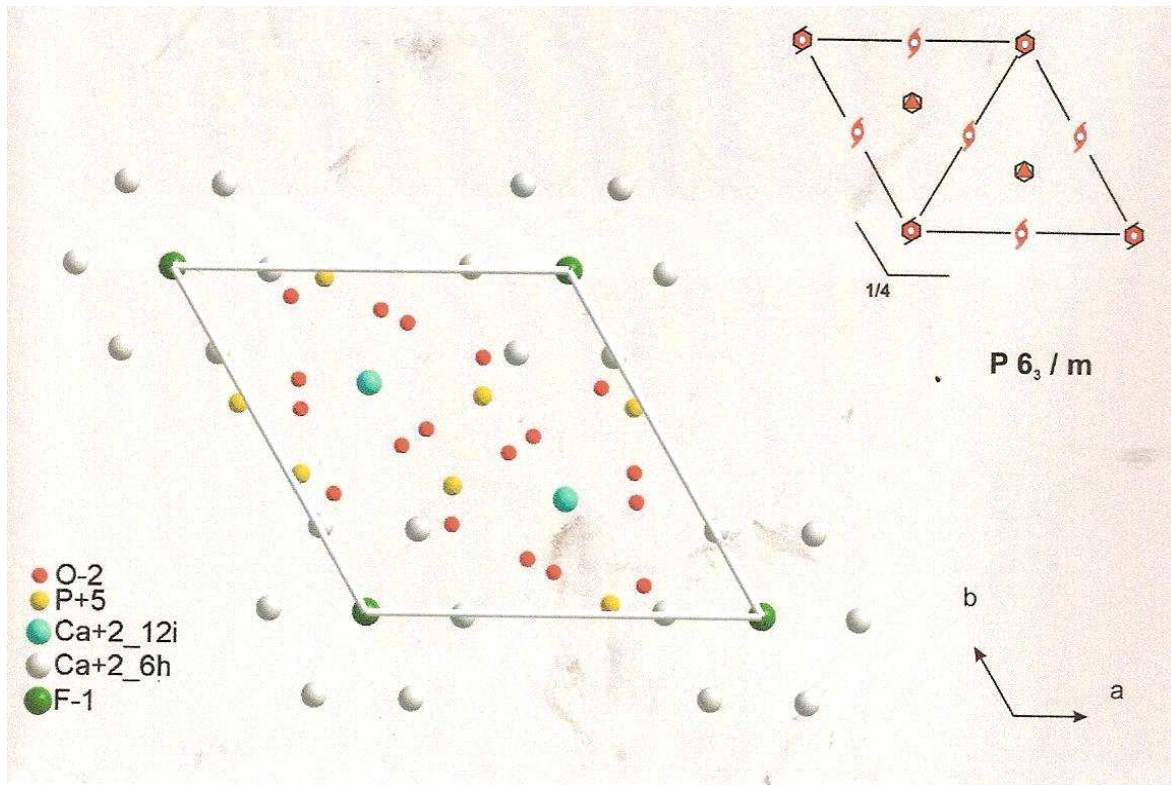


Figura III.1- Estrutura básica da apatita, grupo espacial de simetria  $P6_3/m$  (Náray-Szabó, 1930; Mehmel, 1930).

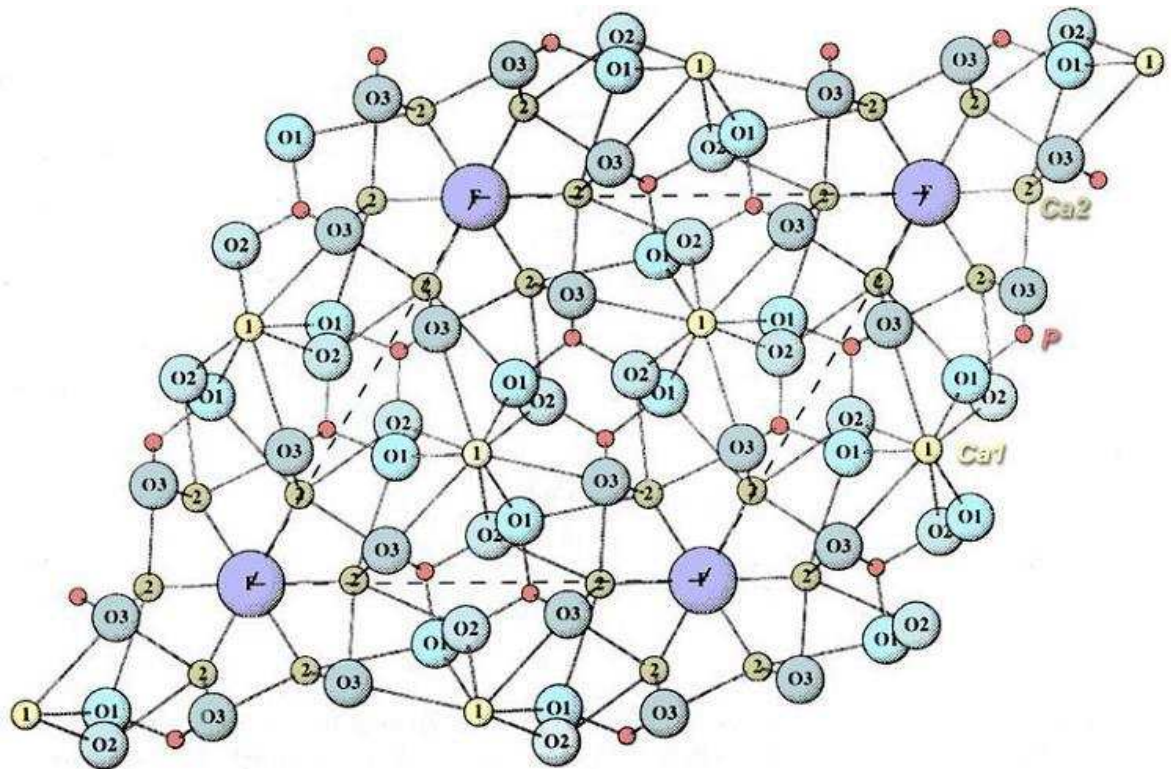


Figura III.2- Cella unitária da apatita, destacando os sítios de Ca1, Ca2 e os átomos de fósforo, flúor e oxigênio (Elliot, 1994).

### III.3- Concentração de Minério por Flotação

A flotação é utilizada quando as partículas do mineral minério apresentam-se em tamanhos considerados finos demais para uma concentração física eficiente, ou se os minerais que constituem o minério apresentarem diferenças nas propriedades *bulk* (densidade, susceptibilidade magnética, forma geométrica, condutibilidade elétrica, entre outras) pouco significativas.

A flotação em espuma é um exemplo extraordinário de química de superfície aplicada, onde minerais podem ser separados de outros minerais, dispersos em uma solução aquosa contendo, entre outros, agentes tensioativos que controlam suas propriedades de superfície para uma separação efetiva (Monte e Peres, 2004). Para que seja possível separar as espécies minerais presentes na suspensão aquosa, o processo faz uso de diferenças entre as energias livres das interfaces, sólido/líquido, líquido/gás e sólido/gás, envolvidas (Leal Filho & Chaves, 2004).

No processo de flotação a diferenciação entre as espécies minerais está relacionada à capacidade de um tipo de fase mineral aderir às bolhas de ar. Se uma partícula consegue se prender a uma bolha de ar, a densidade do conjunto partícula-bolha torna-se menor que a do fluido, e o conjunto desloca-se para a superfície da célula de flotação, podendo a partícula ser separada na espuma formada. As partículas que não se prendem às bolhas de ar são removidas na parte inferior da célula (Leal Filho, 1997).

Devido a sua simplicidade operacional, o processo é utilizado para separar uma grande variedade de sólidos, principalmente minerais. Na flotação estão envolvidos os três estados da matéria: sólido, líquido e gasoso. O minério (sólido) é uma complexa mistura de minerais, em que cada partícula é uma fase diferente. O ar é uma mistura de gases e o líquido contém pelo menos três reagentes (reguladores, coletores e espumantes) adicionados deliberadamente (Leal Filho & Chaves, 2004).

O principal objetivo da adição de coletores é tornar a superfície mineral hidrofóbica. Os reagentes de flotação podem ser classificados de acordo com o papel que exercem no processo (Leja, 1982; Sun, 1959; Hsieh, 1980; Brandão *et al.*, 1990; Pearse, 2005; Glembotsky, 1968; Hanna *et al.*, 1976):

a) Coletores: são espécies químicas surfatantes dotadas de uma cadeia hidrocarbônica acoplada a grupos funcionais polares. Eles são capazes de adsorver na interface mineral/solução para induzir ou reforçar sua hidrofobicidade.

b) Modificadores: são espécies químicas que atuam na interface mineral/solução e no seio da solução. Eles podem ser classificados de acordo com a sua função: i) ativadores: são

geralmente sais inorgânicos que, quando associados à polpa antes da adição do coletor, promovem ou facilitam sua adsorção na interface mineral/solução; ii) depressores: são sais ou polímeros utilizados com o intuito de adsorver seletivamente na superfície dos minerais que não se têm interesse em flotar. Neste caso, os depressores competem com o coletor por sítios da interface mineral/solução e reforçam a hidrofiliçidade dos minerais que não se deseja flotar e; iii) reguladores: são substâncias utilizadas com o intuito de atuar no seio da solução (reguladores de pH) ou nas interfaces mineral/solução (dispersantes) ou ar/solução (reguladores de espuma) com o intuito de estabilizar o processo e promover condições ótimas para a atuação dos demais reagentes.

c) Espumantes: são espécies capazes de adsorver na interface ar/solução para rebaixar a tensão interfacial e, com isto, produzir condições ótimas de geração de espuma, além de agilizar a cinética de interação entre partículas e bolhas.

Entre os principais coletores utilizados na flotação de fosfato pode-se citar o sulfossuccinamato de sódio e os ácidos graxos.

O sulfossuccinamato de sódio é obtido através de esterificação de ácido succínico ( $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_2 - \text{COOH}$ ) ou ácidos maléicos com um alquil álcool, ROH, seguida pelo aquecimento do éter com uma solução aquosa concentrada de bissulfeto  $\text{NaHSO}_3$  (Khangaonkar & Kamarudin, 1994; Pearse, 2005). A Figura III.3 mostra a fórmula geral do sulfossuccinamato de sódio. Onde: R = radical alquil tendo 1 a 5 átomos de carbono.

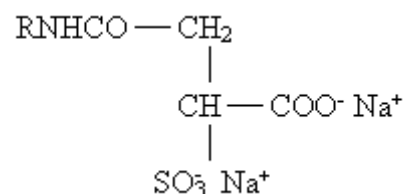


Figura III.3- Representação da formula geral do sulfossuccinamato de sódio (Khangaonkar & Kamarudin, 1994).

Em geral, os ácidos graxos de ocorrência natural possuem uma longa cadeia constituída de átomos de carbono e hidrogênio (cadeia hidrocarbônica) e um grupo terminal, chamado grupo carboxila:  $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_n - \text{COOH}$ . A representação genérica da fórmula de qualquer ácido graxo pode ser feita pela notação R-COOH, onde R substitui a parte hidrocarbônica de uma molécula qualquer (Caires, 1992).

O depressor comumente utilizado é o amido, que é produzido através de produtos alimentícios como milho, batata, mandioca, trigo e arroz. A maior parte dos amidos consiste de uma mistura de dois tipos de polímeros: a amilose e a amilopectina. Em geral, os amidos são constituídos de 10% a 25% de amilose e 75% a 90% de amilopectina (Hanna, 1976). A representação do amido pode ser feita pela notação  $(C_6H_{10}O_5)_n$ .

A adição de um sistema de reagente não é suficiente para se atingir a seletividade requerida pelo processo de flotação. Necessita-se utilizar mecanismos que atuam no sistema, tais como: o controle de pH e a ordem e forma de adição dos reagentes.

O pH da polpa apresenta um papel importante na flotação dos minerais por afetar de forma mais ou menos intensa a carga elétrica da superfície das partículas, a dissociação dos reagentes coletores e depressores na solução, a adsorção de cátions e ânions na superfície dos minerais e o estado de floculação/agregação das partículas presentes na polpa. Ressaltando que, dependendo das características da superfície do mineral valioso e dos minerais de ganga, existe uma faixa de pH para o qual a flotação é mais seletiva (Baltar, 2010).

É provável que, em muitos casos, a flotação das partículas não ocorra mesmo quando se obtém um controle diferencial da hidrofobicidade. Esse fato está ligado a outros critérios que, por sua vez, correlacionam-se à cinética e à hidrodinâmica do sistema de flotação, que também devem ser satisfeitos. A seguir estão relacionados os critérios hidrodinâmicos que são favoráveis a flotação: i) as partículas devem colidir com as bolhas; ii) filme de separação na interface partícula-bolha (camada de hidratação residual que decresce com a hidrofobicidade da partícula) deve ser o mais fino possível e romper durante o tempo de colisão e; iii) o agregado partícula – bolha deve ser resistente o suficiente para permanecer intacto na célula de flotação, até a retirada da espuma.

#### **III.4- Parâmetros Físico-Químicos da Flotação**

Uma partícula mineral imersa em meio aquoso caracteriza uma interface sólido/líquido. Uma bolha de gás aderida a uma partícula mineral exemplifica uma interface sólido/gás. O melhor exemplo da interface líquido/gás é a película líquida que envolve uma bolha, apesar de geralmente a literatura citar como exemplo desse tipo de interface uma bolha imersa em meio aquoso.

As funções termodinâmicas são normalmente desenvolvidas para sistemas *bulk*, mas omitem variáveis, as quais estão associadas aos campos gravitacionais, magnéticos, elétricos e às interfaces. Todo o sistema de mais de uma fase requer parâmetros adicionais para definição das condições da região de separação das mesmas. Desse modo, os parâmetros de superfície e

os efeitos associados às cargas elétricas e ao potencial químico das espécies não podem ser desprezados (Monte e Peres, 2004).

A teoria da dupla camada elétrica trata da distribuição de íons e da intensidade dos potenciais elétricos que ocorrem na superfície carregada, ou seja, o termo dupla camada elétrica é geralmente usado para descrever o arranjo de cargas e dipolos orientados que constituem a região da interface na fronteira de um eletrólito.

A dupla camada elétrica tem uma importância fundamental na flotação, principalmente, na influência de adsorção por atração eletrostática que ocorre com alguns coletores. Um elevado valor de potencial pode dificultar a adsorção de íons específicos com o mesmo sinal da superfície e afeta fortemente o estado de dispersão das partículas. O contato entre o eletrodo sólido e o eletrólito resulta em uma troca de carga na interface até que o sistema alcance o equilíbrio termodinâmico. A troca eletrônica será inibida pela formação de uma região de carga espacial na interface (Duncan, 1975).

Dentre os modelos da dupla camada elétrica, o de Helmholtz e Grahame é sem dúvida o que melhor descreve a estrutura da dupla camada elétrica em sistemas coloidais, pelo fato de considerar a influência dos eletrólitos na carga superficial da partícula e considerar os efeitos da adsorção específica. Neste modelo (Figura III.4), os contra-íons do eletrólito são atraídos por um potencial eletrostático,  $\psi_\beta$ , e um potencial de adsorção não-eletrostático,  $\Phi$ , no plano interno de Helmholtz, PIH, com os seus centros localizados a uma distância  $\beta$  da superfície. Os contra-íons poderiam formar complexos com grupos carregados da superfície, no PIH. O plano externo de Helmholtz, PEH, o mais externo da camada difusa, está localizado a uma distância  $d$  da superfície, onde o potencial é  $\psi_d$  (Braggs *et al.*, 1994). Na ausência de impurezas orgânicas e polieletrólitos adsorvidos na superfície, o  $\psi_d$  pode ser considerado o potencial eletrocinético no plano de cisalhamento (potencial zeta,  $\zeta$ ) (Braggs *et al.*, 1994).

Uma polpa mineral apresentará tantas interfaces mineral-solução quantas forem às partículas minerais presentes na polpa. A eletrificação da interface mineral-solução aquosa ocorre sempre que uma nova superfície sólida é formada, por exemplo, em uma moagem a úmido. A superfície torna-se carregada no momento da ruptura das ligações iônicas ou covalentes entre átomos. O lado aquoso da interface responde a um alinhamento de íons e dos dipolos da água, de modo a anular eletricamente o excesso de cargas na superfície do mineral, formando-se a dupla camada elétrica (Duncan, 1975).

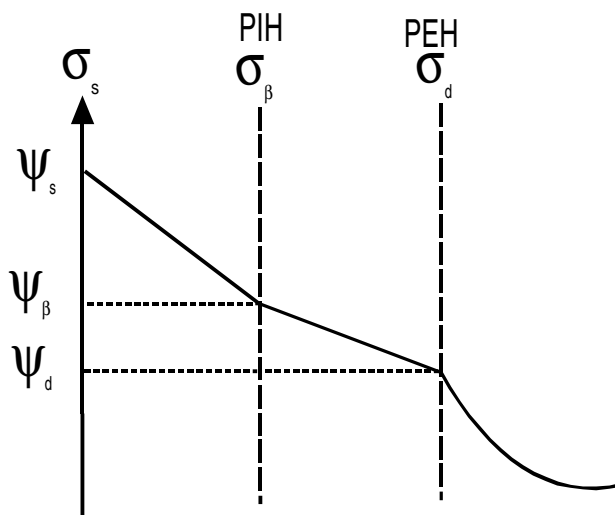


Figura III.4- Distribuição do potencial eletrostático pelo modelo de Helmholtz-Grahame (Braggs *et al.*, 1994).

A hidrofobicidade é uma propriedade que exprime a tendência da espécie mineral ter maior afinidade pela fase gasosa que pela fase líquida. Este comportamento, entretanto, é uma exceção no reino mineral, pois praticamente todas as espécies minerais apresentam uma maior afinidade pela fase líquida. A experiência mostra que o comportamento hidrofílico das espécies minerais pode ser alterado pela introdução de substâncias adequadas ao sistema. Portanto, pode-se afirmar que qualquer substância mineral pode se tornar hidrofóbica mediante a adição controlada de substâncias à polpa. Além disso, é possível, estando presentes duas espécies minerais, induzir a hidrofobicidade em apenas uma delas, mantendo a outra hidrofílica. Portanto é possível induzir uma hidrofobicidade seletiva (Leja, 1982).

Experimentalmente, a hidrofobicidade pode ser controlada em suspensões minerais pela promoção ou obstrução da adsorção superficial de surfatantes. Controles experimentais, tais como a manipulação do pH da suspensão ou da força iônica, atuam na magnitude e no alcance das forças hidrofóbicas porque alteram a hidrofobicidade da própria superfície.

A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato  $\theta$  entre as fases sólida, líquida e gasosa (Figura III.5). Quando este ângulo, medido por convenção na fase líquida, é estabelecido, admite-se que as interfaces sólido-água, sólido-ar e água-ar estão em equilíbrio e mutuamente saturadas. Se o ângulo  $\theta$  apresentar valores elevados, as bolhas tendem a espalhar-se sobre a superfície e o sólido que não foi molhado pelo meio aquoso é considerado hidrofóbico. A equação (I) de Young estabelece a condição termodinâmica de equilíbrio entre as interfaces envolvidas, na qual o ângulo de contato  $\theta$  depende da tensão superficial ou energia livre superficial,  $\gamma$ , das três interfaces (Finch e

Smith, 1979). A equação de Young é válida para um sistema ideal, onde todos os efeitos gravitacionais estão ausentes e as três fases, em equilíbrio.

O entendimento dos mecanismos responsáveis pela geração de carga na interface sólido/solução é a base para o conhecimento e desenvolvimento tecnológico de muitos processos de concentração, que dependem das características físico-químicas da superfície dos sólidos (Monte, 1998).

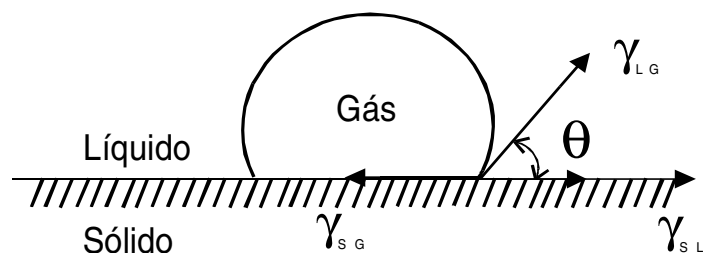


Figura III.5- Ângulo de contato  $\theta$  entre a fase sólida, líquida e gasosa (Finch e Smith, 1979).

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG} \cos \theta \quad (I)$$

onde:  $\gamma_{SG}$  tensão superficial na interface sólido-gás;  $\gamma_{SL}$  na interface sólido-líquido;  
 $\gamma_{LG}$  tensão superficial na interface líquido-gás.

### III.5- Propriedades de Superfície da Apatita e sua Influência na Flotabilidade

As dificuldades encontradas na separação seletiva das impurezas do tipo calcita e dolomita do fosfato devem-se às similaridades nas propriedades de superfície e de dissolução que existem entre esses minerais, ou seja, carbonatos e apatita respondem de forma semelhante aos coletores aniônicos. Além disso, as características de dissolução desses minerais interferem na eficiência de separação por flotação (Guimarães *et al.*, 2005).

Trabalhos de caracterização tecnológica de minérios fosfáticos demonstraram que a presença de filossilicatos interfere substancialmente no processo de flotação da apatita, devido a sua grande capacidade de troca iônica. Íons como  $Fe^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc. migram da superfície dos filossilicatos para a solução aquosa e podem ser adsorvidos, especificamente pela apatita, alterando o seu comportamento quanto à flotabilidade (Barros, 1997; Guimarães *et al.*, 2005).

A dissolução da apatita com a conseqüente migração dos íons cálcio para a solução provoca a formação de uma superfície com menores concentrações desse íon quando comparada à fase *bulk*. Este fenômeno permite que íons hidrogênio sejam quimisorvidos à



superfície, por um processo de protonação, formando a monetita ( $\text{CaHPO}_4$ ). A protonação decresce a concentração de átomos de Ca na superfície das partículas de apatita, diminuindo sua flotabilidade (Shellis *et al.*, 1999). Por outro lado, as diferentes fases minerais presentes na polpa de flotação, além da presença de partículas de diferentes tamanhos contendo classe de teores de apatita diferentes, também podem comprometer a eficiência e a seletividade do processo (Guimarães *et al.*, 2005; Pearse, 2005).

A flotação da apatita, com a utilização de ácidos graxos, ocorre na faixa alcalina de pH, podendo ser obtidas recuperações altas de fósforo, com depressão da calcita, utilizando amido saponificado. A presença de calcita não é deletéria para o processo, pois nos sistemas de flotação utilizados consegue-se deprimir esse mineral pelo uso de vários depressores (amido, goma guar, quebracho, carboximetil celulose, hidroxil etil celulose), resultando em uma seletividade aceitável (Zheng & Smith, 1997). Porém, o problema crítico é a obtenção de seletividade entre a apatita e a ganga dolomítica para se obter concentrados apatíticos de alta pureza.

Giesecke & Harris (1994) realizaram um estudo para elucidar o papel do polioxietileno alquil éter na flotação da apatita da mina de Foskor. O uso do nonilfenol polioxietilenato (com quatro átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica do oxietileno) permitiu um aumento da recuperação e do teor de fósforo no concentrado, mesmo na presença de concentrações de íons cálcio de cerca de 400 mg/L. Segundo os pesquisadores, o surfatante não iônico forma micelas mistas com o ácido graxo, inibindo sua reação com o cálcio dissolvido em solução.

De acordo com Lenharo (1994), usando como coletor o reagente *tall-oil*, as apatitas primárias apresentam um melhor desempenho na flotação do que as apatitas secundárias que possuem uma maior associação com óxido-hidróxido de ferro. Portanto, a eficiência da adsorção do coletor está relacionada às variações composicionais e morfológicas, bem como ao grau de impregnação e intercrescimentos dos óxido-hidróxidos de ferro na apatita.

O estudo da flotabilidade da apatita proveniente de um minério alterado da mina de Tapira, realizado em tubo de Hallimond, detectou que a presença dos contaminantes Fe, Si e Ti na superfície das partículas de apatita reduziu a flotabilidade desse mineral, para uma mesma concentração de reagente coletor (Salum *et al.* 1990).

Rodrigues e Brandão (1993) correlacionaram o desempenho na flotabilidade com o grau de cristalinidade de diversas apatitas. Os autores utilizaram o ensaio de flotabilidade em tubo de Hallimond modificado, usando como coletor oleato de sódio. Eles verificaram que as apatitas com maior cristalinidade apresentaram melhores desempenhos na flotação. Já para as

amostras de apatita com índices de cristalinidade menores, as dosagens de coletor tiveram que ser aumentadas para que as mesmas atingissem os mesmos desempenhos das amostras com elevados índices de cristalinidade.

De modo geral, os comportamentos da apatita e dos carbonatos frente ao processo de flotação podem ser atribuídos à: i) composição química da superfície que apresentem comportamento semelhante; ii) adsorção não seletiva do coletor, em particular, do ácido graxo saponificado, resultando em uma seletividade reduzida de adsorção do coletor sobre a apatita e os minerais da ganga; iii) interação entre as espécies iônicas dissolvidas, que provém dos minerais presentes na polpa, modificando suas propriedades interfaciais originais; e iv) a interação subsequente das espécies iônicas dissolvidas e os reagentes de flotação, em particular, os coletores e modificadores (Amankonah e Somasundaran, 1985).

É importante salientar que a flotação de carbonatos com depressão de apatita, utilizando ácido fosfórico, é uma alternativa que vem sendo estudada, principalmente, quando o minério contém baixo teor de apatita e uma concentração expressiva de dolomita e calcita.

Estudos realizados em tubo de Hallimond, por Aquino *et al.* (1985), utilizando o ácido fosfórico como depressor da apatita, mostraram que a calcita apresentou uma recuperação elevada para valores de pH compreendidos entre 5,0 e 10,0. A apatita, no entanto, apresentou uma recuperação baixa em valores de pH entre 5,0 e 6,0, levando à conclusão que, dentro desse mesmo intervalo, houve uma máxima seletividade na separação dos minerais.

O processo de flotação de carbonatos também foi estudado por Abramov *et al.* (1993) no beneficiamento de um minério fosfático proveniente da Turquia. No processo descrito pelos autores, no primeiro estágio de flotação foram recuperados apatita e os carbonatos, em pH = 8,0. Em outra etapa, a flotação foi conduzida com o oleato de sódio e a depressão do fosfato foi obtida na faixa de pH situada entre 5,0 e 6,0 utilizando-se  $H_3PO_4$ . De acordo com os pesquisadores, na flotação conjunta dos minerais apatita e calcita realizada na faixa alcalina de pH, os íons oleato adsorvem-se quimicamente na superfície dos minerais e os íons  $PO_4^{3-}$  e  $F^-$ , provenientes da solubilização da apatita, irão competir com os íons oleato pelos sítios de cálcio na superfície do mineral. Quando o  $H_3PO_4$  é adicionado, na etapa de flotação reversa, a concentração do íon  $PO_4^{3-}$  aumenta, interferindo no equilíbrio, visto que a concentração desse íon torna-se maior que a concentração do íon oleato. Por outro lado, a calcita não sofre a influência desse equilíbrio e conseqüentemente do aumento da concentração do íon  $PO_4^{3-}$ , sendo recuperada na espuma de flotação.

Os estudos sobre flotação de carbonatos e depressão de apatita utilizando-se  $H_3PO_4$  confirmaram os resultados de Johnston e Leja (1978), que pesquisaram a separação da

dolomita presente em um minério fosfático. Neste estudo, a flotação *rougher* da apatita gerou um concentrado de carbonatos e apatita. Uma segunda etapa de flotação desse concentrado, conduzida na presença de íons ortofosfato, permitiu a concentração da calcita e da dolomita com a depressão da apatita. Os pesquisadores constataram que a presença de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no minério acarreta um consumo elevado de íons ortofosfato, decorrente da substituição dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  pelos íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  na superfície da gipsita. Essa substituição pode ser evitada pela adição de quantidades adequadas de íons sulfato. Além disso, estando presentes minerais carbonatados como calcita e dolomita na polpa e em meio ácido, ocorre a dissolução desses minerais e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  liberados precipitam-se como fosfato de cálcio e fosfato de magnésio. Tal fato contribui para a perda de íons fosfatos solúveis e para o conseqüente aumento no consumo do ácido fosfórico.

Os pesquisadores Johnston e Leja (1978) estudaram o efeito depressor do  $\text{H}_3\text{PO}_4$  na adsorção do oleato na apatita, pela técnica de espectrometria na região do infravermelho. Em presença de oleato de sódio,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e em  $\text{pH} = 9,5$  (ajustado com  $\text{NaOH}$ ), foi observada a adsorção do oleato de sódio e oleato de cálcio na superfície da apatita. Por outro lado, em  $\text{pH} = 5,5$ , os pesquisadores observaram uma diminuição significativa da adsorção do coletor, pela ausência do pico característico do íon oleato no espectro obtido para as amostras condicionada em  $\text{pH} = 5,5$ , ajustado com  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ .

Os ensaios de flotação dos minerais apatita e dolomita em presença de ácido oléico em  $\text{pH} = 6,0$  e utilizando-se  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mostraram que, na presença de ácido fosfórico, a dolomita apresentou uma alta recuperação, em torno de 85%, com  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de ácido oléico. A apatita, por sua vez, permaneceu deprimida em todas as concentrações do coletor estudadas, ou seja, no intervalo de 0 a  $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de ácido oléico. Por outro lado, na presença de ácido sulfúrico, as recuperações de dolomita e apatita foram altas, para concentrações de ácido oléico igual ou superiores a  $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (Johnston e Leja, 1978).

Conforme já mencionado, o amido de milho é um reagente que apresenta uma aplicação consolidada na depressão dos minerais de ganga, tais como: calcita, magnetita, diopsídio, silicatos e perovskita (Leal Filho, 2002). Para o caso do mineral dolomita, os resultados são inferiores.

Leal Filho (2002) investigou o desempenho do amido como depressor dos principais minerais de ganga de minérios de fosfato de Tapira, Catalão e Araxá. Nesse trabalho, verificou-se que os minerais de óxidos de ferro, hematita e magnetita são deprimidos pelo amido, na presença dos três coletores: ácido graxo, sulfossuccinato e sarcozinato de alquila.

Já, no caso dos minerais de titânio, a depressão com amido é deficiente na presença dos coletores ácidos graxos e sulfossuccinato de sódio.

A barita interfere na flotação seletiva da apatita com os coletores ácidos graxos e sulfossuccinamato de alquila, quando a barita apresenta-se em concentrações superiores a 5%, na composição do minério. A interferência da barita, em proporções significativas, resultou no aumento do circuito de flotação industrial, onde a flotação inicia-se com flotação da barita conduzida com sulfatos de alquila. A seguir, o rejeito deste estágio segue para o circuito de flotação da apatita. Esse processo é utilizado na usina da Vale, em Araxá, (Guimarães e Peres, 1999) e também, na usina da Mineração Catalão (Copebrás) e do Complexo de Mineração de Catalão (Vale), dependendo da tipologia do minério a ser flotado.

### **III.6- Técnicas de Análise de Superfície**

#### **III.6.1- Microscopia de força atômica**

A microscopia de varredura de força (SFM - *scanning force microscopy*) também conhecida como microscopia de força atômica (AFM - *atomic force microscopy*) tem sido utilizada largamente no estudo de polímeros (Jandt, 1998, Schneider & Herrmann, 2001 e Hodges, 2002), devido a sua capacidade de fornecer informações que não eram possíveis de se obter com o uso da microscopia eletrônica de varredura. Por obter imagens de superfície de materiais sob as diversas condições (ar, vácuo e em meio líquido), tornou-se um dos equipamentos mais completos para estudo de materiais em micro e nano escalas. A grande vantagem do AFM está relacionada à possibilidade de se realizar medidas diretas de altura e rugosidade, além da obtenção de imagens com resolução nanométrica ou atômica (Ralston *et al.*, 2005, Jandt, 1998).

Compreender o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é fundamental para entender suas aplicações. A imagem obtida no AFM é resultante da convolução da topografia real da amostra com a forma da agulha do *cantilever* (ponteira). Para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem utiliza-se a cerâmica piezoelétrica, capaz de realizar movimentos nas três direções (xyz), com precisão de angstroms (Å). Durante essa varredura, é utilizado um sistema de alinhamento, em que um feixe de laser incide sobre o *cantilever* e, refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle entre o sistema ótico e as cerâmicas piezoelétricas. Esse controle corrige a posição do *cantilever* de forma a manter o contato com a amostra

durante a varredura e permitir a obtenção da imagem (Ralston *et al.*, 2005; Pang *et al.*, 2000). A Figura III.6 mostra o diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica.

Durante a varredura da amostra podem atuar forças de atração ou repulsão, que variam em função da distância entre o *cantilever* e a amostra. As forças de atração podem ter origem física, como a capilaridade; ou química, proveniente da afinidade entre o *cantilever* e a amostra. A força de repulsão deve-se à interação coulombiana.

Há várias formas de se obter imagens com um microscópio de força atômica e sua compreensão é fundamental para entender as potencialidades de seu uso. Um conceito importante é que a distância agulha-amostra determina o modo de operação do microscópio: modo de contato (modo de detecção dc), modo de não-contato (detecção ac) e modo de contato intermitente (*tapping mode*<sup>TM</sup>).

Em modo de contato, a técnica é capaz de observar a topografia de superfície da amostra bem como obter imagens de força lateral. As diferenças de contraste em imagens de força lateral podem estar relacionadas com a presença de diferentes espécies químicas na superfície da amostra, já que estas podem apresentar coeficientes de atrito diferentes.

Em modo de contato intermitente, além da topografia, pode-se obter imagens de contraste de fase. Este contraste está relacionado também à presença de materiais diferentes na superfície da amostra, sendo que a diferença está relacionada à presença de propriedades mecânicas como resistência, dureza ou mesmo molhabilidade (Babcock *et al.*, 1995; Pang *et al.*, 2000).

O contraste de fase representa uma extensão do AFM, uma vez que revela detalhes em escala nanométrica da estrutura da superfície da amostra que não são facilmente detectáveis pela imagem topográfica. Como a imagem de fase ressalta as bordas e não é afetada por grandes diferenças de altura, ela proporciona uma observação clara de características finas da amostra, como contornos de grãos, que podem ser ocultados pela topografia rugosa da superfície. Por meio do mapeamento da fase da oscilação da haste, durante a varredura, o contraste de fase pode detectar variações na composição, adesão, atrito, viscoelasticidade, entre outras propriedades. Aplicações dessa técnica incluem identificação de contaminantes, mapeamento dos diferentes componentes em compósitos, diferenciação entre regiões de baixa e alta adesão superficial ou dureza (Babcock *et al.*, 1995; Pang *et al.*, 2000).

A aplicação do AFM tem revelado novos detalhes dos mecanismos de dissolução e crescimento dos sólidos iônicos (Higgins *et al.*, 1998). Os princípios da microscopia de força atômica aplicados a materiais geológicos são discutidos em detalhes por vários autores, entre eles, pode-se citar Eggleston (1994) e Pina *et al.* (2000).

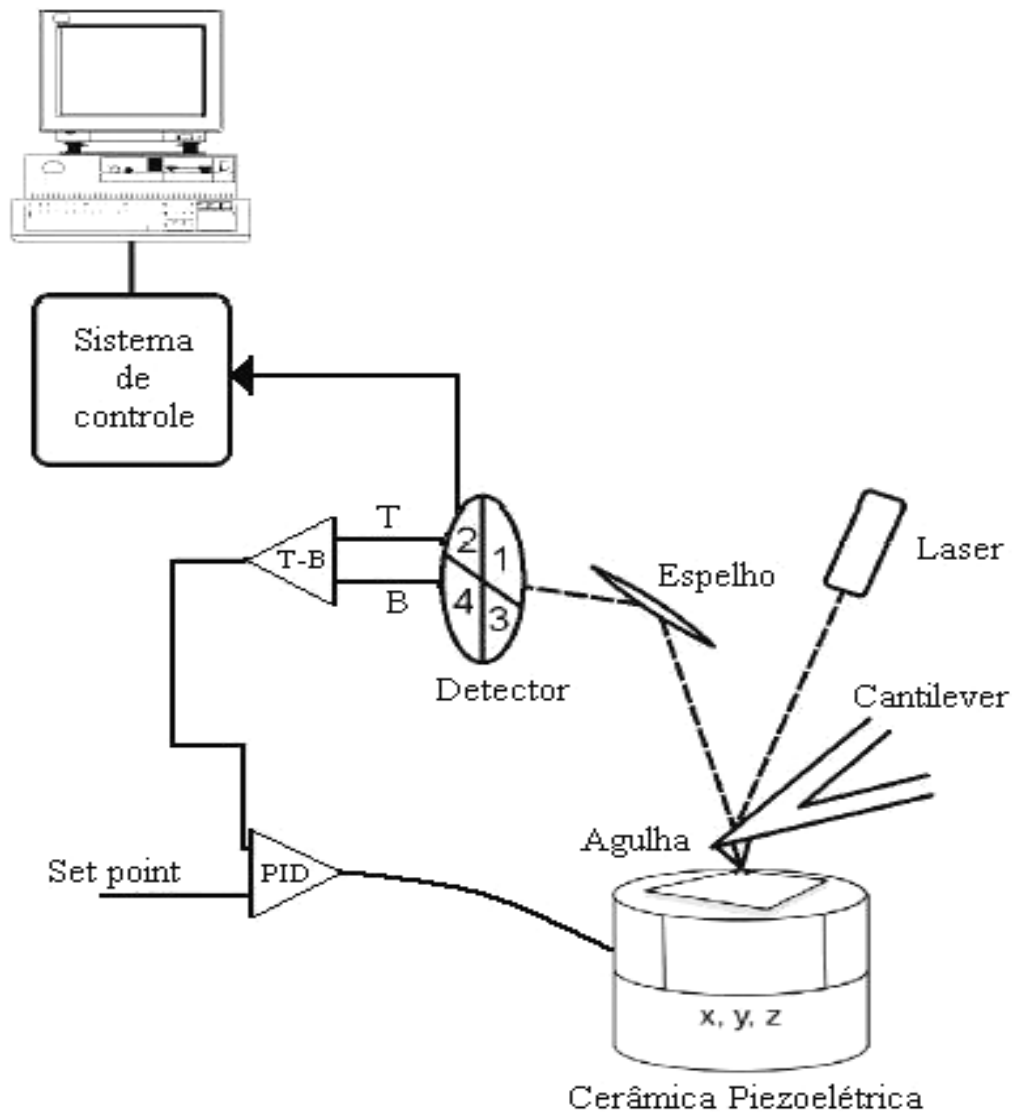


Figura III.6- Diagrama de funcionamento do microscópio de força atômica (Ralston *et al.*, 2005).

Entre outros trabalhos utilizando AFM, pode-se citar os realizados por Bisschop *et al.* (2006) que investigaram o comportamento *in situ* de dissolução da superfície polida da calcita. Esse estudo permitiu avaliar os efeitos de *stress* e da orientação cristalográfica na superfície de dissolução da calcita. Kamiya *et al.* (2004) pesquisaram a reação inicial entre a superfície da calcita e ácido fosfórico ou fosfato. Esse trabalho permitiu avaliar que a dissolução da calcita, após o contato com ácido fosfórico ou com fosfato, forma sulcos orientados em uma determinada direção.

Com relação aos trabalhos realizados com AFM em apatitas pode-se citar o estudo realizado por Costa Junior (2002) sobre a dissolução dos grãos de apatita ígnea de Jacupiranga, em que o autor mostra uma visão detalhada da estrutura e morfologia desse mineral. O autor observou que os vazios de dissolução na superfície da apatita têm forma

bipiramidais. Também foi observado ao longo do experimento que os vazios aumentam a medida que o tempo de dissolução aumenta. Ou seja, a desestabilização da apatita em um sistema quimicamente fechado deve se processar de maneira continuada até a dissolução total do mineral.

Torres (2008) utilizou a técnica de AFM para identificar os tipos de coberturas na superfície da apatita proveniente do protominério apatítico do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro. Segundo o autor, as imagens de contraste de fase obtidas no AFM identificaram dois tipos de coberturas na superfície do protominério apatítico. O primeiro tipo de película recobre a maior parte da superfície e que, provavelmente, esta é composta por dolomita, pois de acordo com os cálculos de porcentagem de superfície a dolomita recobre 22,78% da superfície da apatita. O segundo tipo ocorre sob a forma de linhas paralelas conectadas entre si por linhas perpendiculares menores, formando uma espécie de rede, não sendo possível definir a sua composição.

A aplicação da microscopia de força atômica (AFM) tem revelado novos detalhes dos mecanismos de dissolução de apatita e da adsorção de oleato. Fa *et al.* (2006) utilizaram a técnica de AFM para avaliar a interação entre os colóides do coletor dioleato de cálcio com a superfície da calcita e da fluorita. Os resultados obtidos foram analisados à luz da teoria clássica de DLVO (*Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek*), determinando o balanço entre as forças atrativas e repulsivas das partículas minerais com o dioleato de cálcio. Os autores constaram que há uma atração significativa entre os colóides do dioleato do cálcio e a superfície da fluorita, que poderia ser atribuída às forças de atração hidrofóbica, sem considerar o processo de quimissorção do oleato na superfície da fluorita. Por outro lado, as medidas de força de interação direta entre o colóide do dioleato e a superfície da calcita demonstraram que a interação era repulsiva. Dessa forma, a forte atração observada mostra que a fluorita tem uma resposta melhor à flotação.

Chennakesavulu *et al.* (2009) utilizaram o AFM para estudar a adsorção de oleato em cristais de fluorita natural. Nesse estudo os cristais de fluorita foram condicionados em soluções de oleato nas concentrações de  $10^{-3}$  a  $10^{-7}$  M e foram obtidas no AFM as imagens e os perfis de linha correspondentes para cada concentração. Esse estudo revelou, pelos perfis de linha, que a adsorção de oleato na superfície dos cristais de fluorita ocorreu na forma de monocamada e bicamada. Os autores observam a formação da bicamada antes mesmo da conclusão da cobertura da monocamada, indicando que a adsorção de oleato na superfície de cristais de fluorita procede da formação de micelas.

Vale ressaltar que, não existem estudos relacionados às características composicionais e morfológicas da superfície de apatita, quando dispersa em soluções contendo partículas de dolomita e calcita em diferentes condições de pH e concentração de íons cálcio e magnésio.

### III.6.2- Espectroscopia de raios-X por fotoelétrons

A Espectroscopia de raios-X por Fotoelétrons (XPS), também conhecida como ESCA (*electron-spectroscopy for chemical analysis*), é fundamentada no fenômeno fotoelétrico. Um feixe de fotoelétrons com energia de até 10 keV incide sobre um material e interage efetivamente com as camadas eletrônicas dos átomos da superfície. Essa interação se dá quando um fóton colide elasticamente com um elétron em estado estacionário de energia. Nesse caso, dois fenômenos são possíveis: absorção da radiação, quando o elétron atingido é apenas promovido a um nível superior de energia ainda dentro do átomo, ou os elétrons atingidos são promovidos a um estado livre fora do átomo. As fontes mais comuns de radiação usadas nessa técnica na obtenção dos espectros são do tipo Al  $k_{\alpha}$  e Mg  $k_{\alpha}$  (Briggs, 1998).

A emissão de fotoelétrons pela amostra é definida pela equação  $h\nu = E_{BE} + E_k$  (equação de Einstein), em que  $E_{BE}$  é a energia de ligação e  $E_k$  é a energia cinética do elétron liberado (Weibel & Santos, 2000). A Figura III.7 mostra o desenho esquemático sobre a excitação de átomos pela absorção de energia.

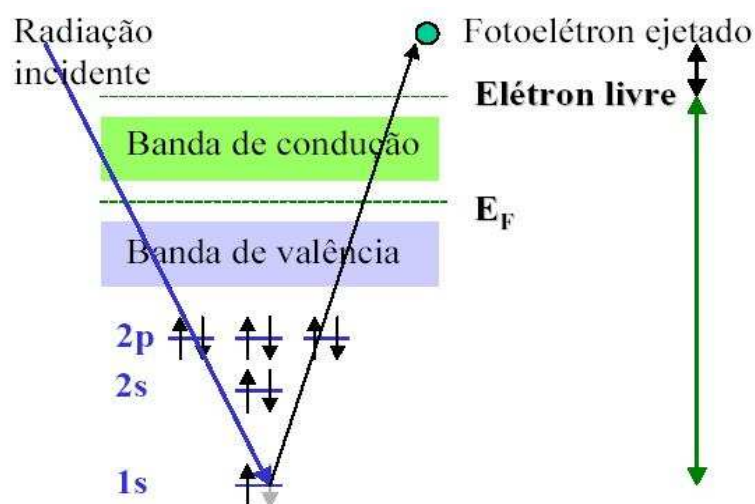


Figura III.7- Desenho esquemático sobre a excitação de átomos pela absorção de energia (Weibel & Santos, 2000).

Basicamente um equipamento de XPS é composto de uma câmara de ultra-alto vácuo (*ultra high vacuum*, UHV), uma fonte de raios X, um canhão de íons, um manipulador de



amostra, um espectrômetro, um detector de elétrons e um computador para aquisição e tratamento de dados. A configuração do equipamento utilizado pode mudar em função dos diferentes acessórios que podem compô-lo.

A Figura III.8 mostra o esquema de um equipamento de XPS onde a câmara primária é dedicada à transferência de amostras da atmosfera para a segunda câmara (câmara principal), praticamente sem alterar o vácuo desta última. Na parte inferior está o sistema de bombeamento composto por duas bombas turbo-moleculares com bombeamento primário realizado por bombas mecânicas. Esse bombeamento turbo-molecular permite obter pressões da ordem  $10^{-10}$  Pa. Por último, uma bomba iônica é utilizada para bombear isoladamente a câmara principal, que propicia uma pressão residual próxima de  $10^{-12}$  Pa. A câmara principal é dedicada exclusivamente a análise de amostras e é equipada com um tubo de raios X, um canhão de íons para gases inertes, um manipulador XYZ $\Theta$ , que permite um ajuste fino da posição da amostra, um sistema de aquecimento da amostra e um analisador CHA equipado com um detector de elétrons do tipo channeltron (Briggs, 1998).

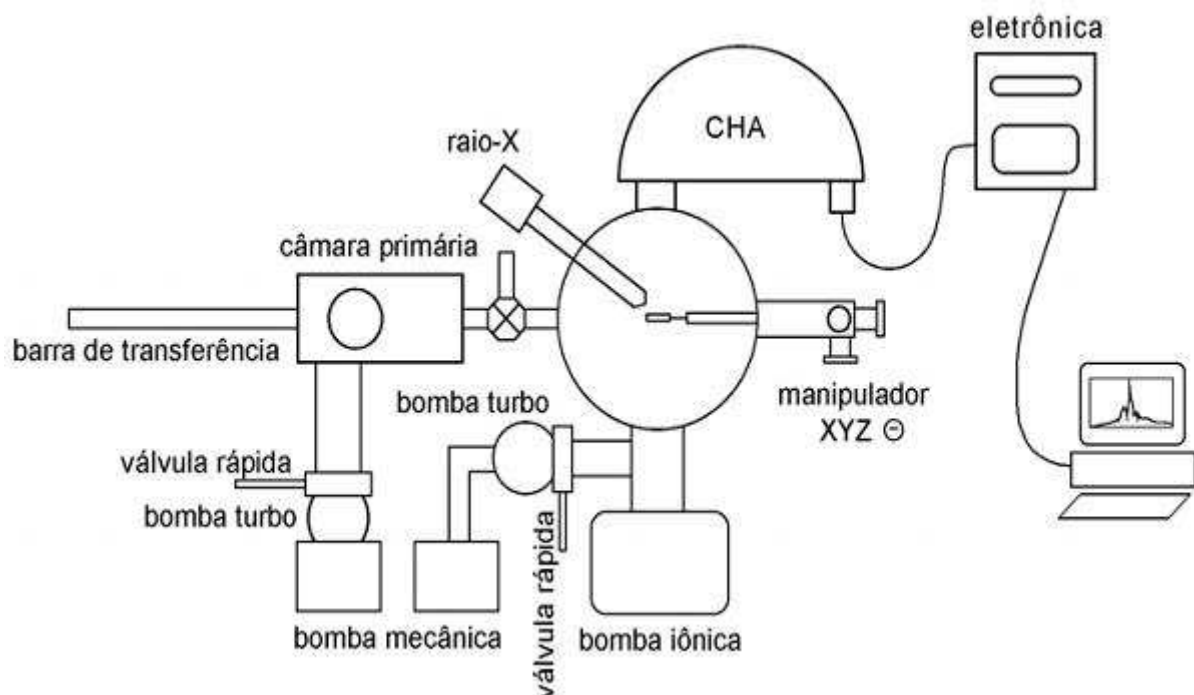


Figura III.8- Esquema de um equipamento de XPS (Briggs, 1998).

A técnica de XPS fornece a composição química de superfície (para uma profundidade entre 1 e 10 nm), a partir da energia de ligação dos elementos, exprimindo as eventuais diferenças composicionais na superfície dos diferentes grãos analisados. Essa técnica produz

análises quantitativas e se destaca por ser uma importante ferramenta no estudo da composição química de superfície de sólidos.

Costa Junior (2002) utilizou o XPS para estudar a composição química e a dissolução dos grãos de apatita ígnea de Jacupiranga, onde o autor mostra, de acordo com seus experimentos, que ocorreu a dissolução dos carbonatos e flogopita inclusos, além da desagregação de cristais prismáticos de um *coating* silicático de Ca e Mg.

Pode-se citar também o estudo realizado por Torres (2008), em que o autor utilizou a técnica de XPS para realizar caracterização física e química do protominério apatítico do Complexo Alcalino Carbonatítico do Barreiro, sendo que os resultados de química da superfície da apatita por XPS, e a reconstituição dos minerais a partir dessas análises, revelaram a presença de películas de dolomita, gipsita e sulfato de Mg.

O entendimento da interação entre a dolomita e a fase aquosa só foi possível a partir da utilização das técnicas de quantificação da composição química da superfície. Recentes estudos de XPS revelaram uma composição não estequiométrica, próxima à superfície de grãos de dolomita, após imersão em soluções subsaturadas e supersaturadas. A composição final da superfície apresentou-se rica em Ca, baseado na comparação das intensidades dos picos do espectro de XPS, atribuídos a Mg 2p e Ca 2p.

## **IV- EXPERIMENTAL**

### **IV.1- Caracterização Mineralógica**

#### **IV.1.1- Amostragem e preparação da amostra do minério**

A amostra do minério fosforítico (ROM) em estudo foi coletada no Complexo Carbonatítico Catalão I, localizado a 15 km do centro do município de Catalão, sudeste do Estado de Goiás e suas coordenadas são 18°07'11,63"S e 47°48'18,43"O (Figura IV.1).

A amostra, cerca de 200 kg, foi primeiramente classificada em uma peneira SWECO, revestida com tela de abertura de 2,0 mm. A fração retida em 2,0 mm foi britada, utilizando-se um britador de martelo com grelha de 1,7 mm, sendo o produto classificado novamente em peneira com tela de abertura de 2,0 mm. Essa metodologia foi seguida até que não houvesse mais partículas com tamanho superior a 2,0 mm.

Após a britagem, a amostra foi homogeneizada e quarteada em alíquotas de 5 kg, que foram usadas para as análises por difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS), análise

química por faixa granulométrica (granuloquímica), estudo de liberação e nos processos de beneficiamento. O fluxograma de blocos da Figura IV.2 ilustra o procedimento adotado para preparação inicial da amostra.

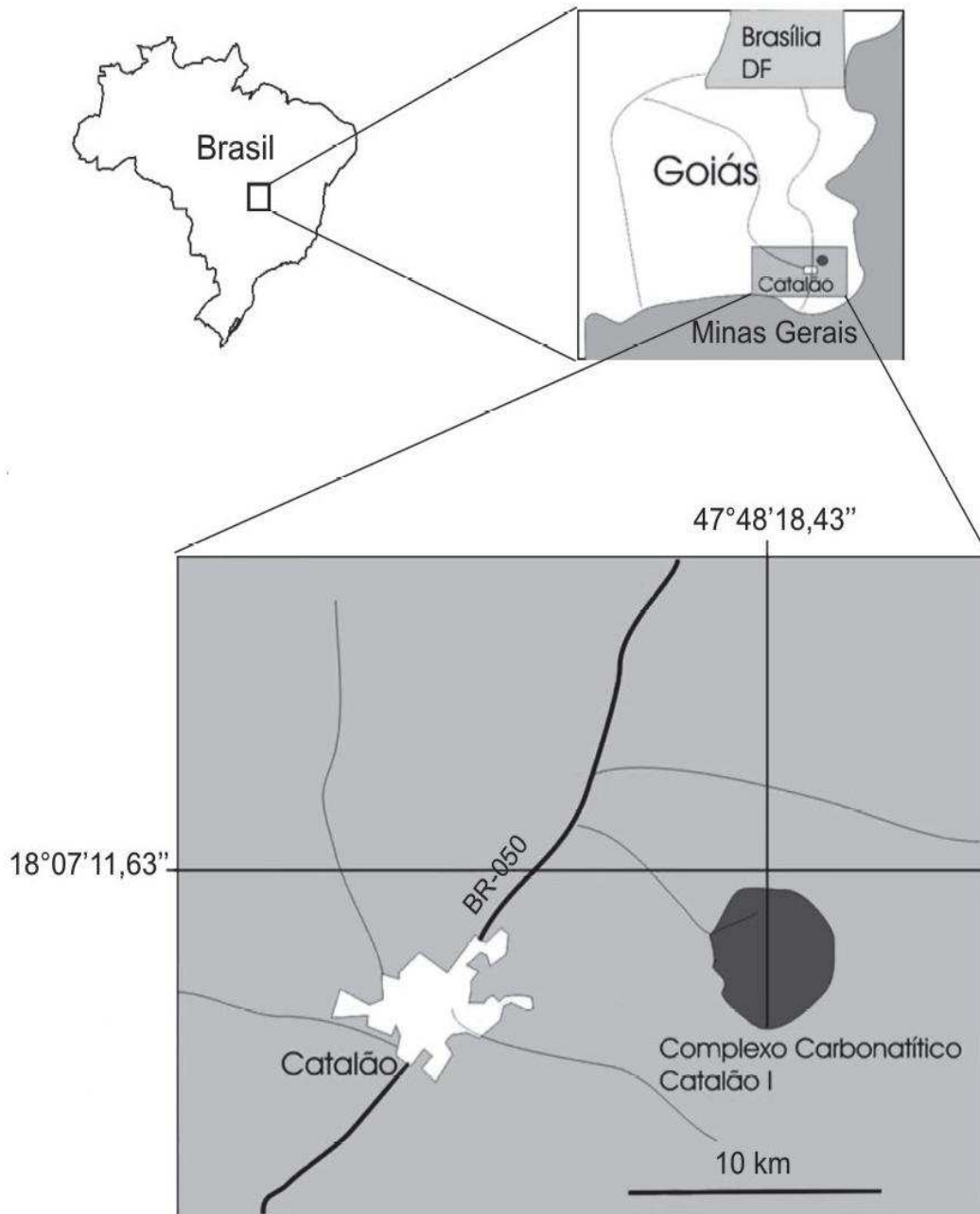


Figura IV.1- Mapa de localização do Complexo Carbonatítico Catalão I (Cardoso, 2007).

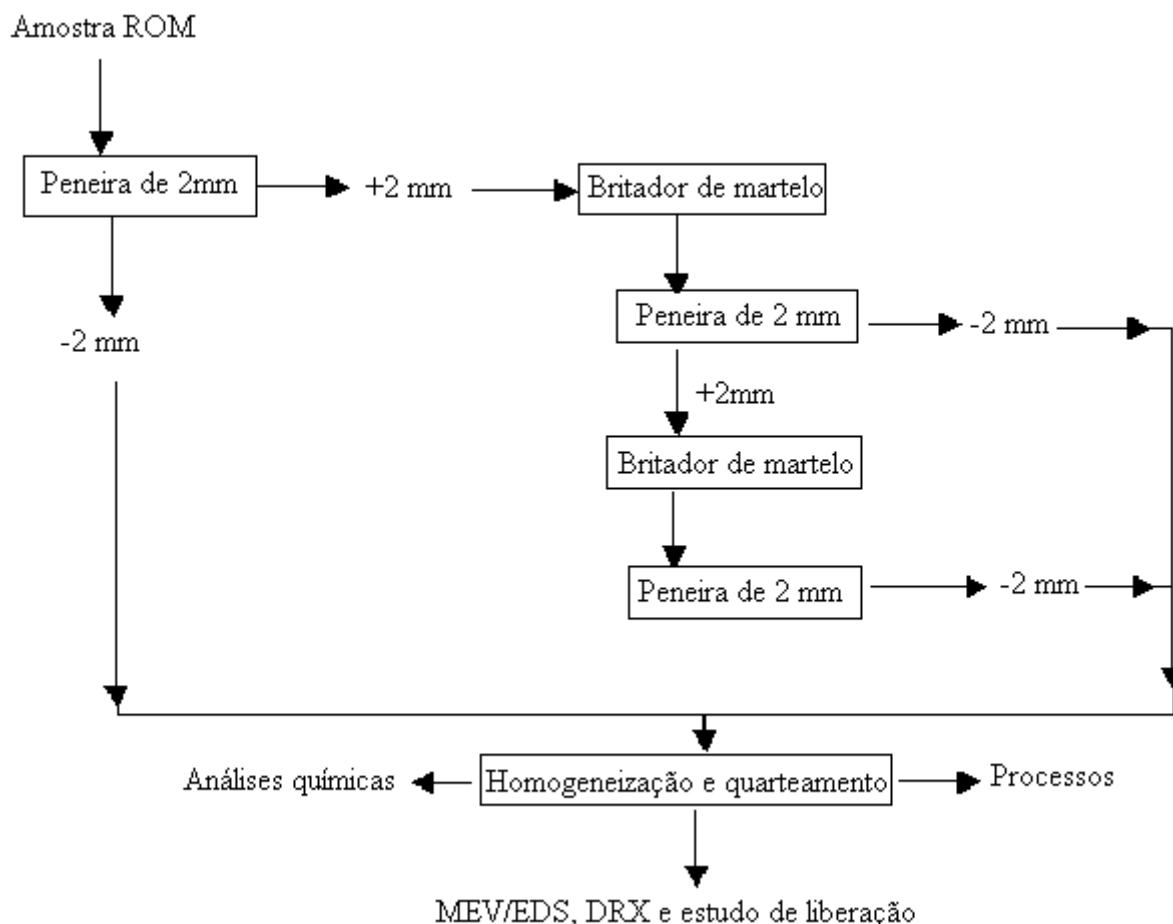


Figura IV.2- Fluxograma ilustrando o preparo inicial da amostra.

#### IV.1.2- Preparação das amostras do minério para as análises por DRX, MEV/EDS, granuloquímica e estudo de liberação

A preparação das amostras para as análises por MEV/EDS, DRX, granuloquímica e estudo de liberação consistia na homogeneização e quarteamento da amostra de 5 kg, obtida na etapa anterior (Figura IV.2), em alíquotas de 1 kg, como mostra o fluxograma de blocos da Figura IV.3.

Para as análises pelas técnicas instrumentais de DRX e MEV/EDS, a alíquota foi classificada a úmido nas peneiras de 297  $\mu\text{m}$ , 150  $\mu\text{m}$ , 74  $\mu\text{m}$  e 38  $\mu\text{m}$ . De cada fração, foi preparada uma secção polida para geração das imagens por MEV/EDS e obtida a análise por DRX.

Em relação à análise de liberação e granuloquímica, a alíquota foi classificada a úmido nas peneiras de 841  $\mu\text{m}$ , 595  $\mu\text{m}$ , 420  $\mu\text{m}$ , 297  $\mu\text{m}$ , 210  $\mu\text{m}$ , 149  $\mu\text{m}$ , 103  $\mu\text{m}$ , 74  $\mu\text{m}$ , 53  $\mu\text{m}$ , 44  $\mu\text{m}$ , 37  $\mu\text{m}$  e 20  $\mu\text{m}$ . Também foi preparada uma secção polida para geração das imagens por MEV/EDS e obtida a análise química por fluorescência de raios-X (FRX), de cada fração.

Para confecção das secções polidas, aproximadamente 6 g de amostra foram embutidas em resina epóxi em vácuo e, após sua cura, foram desbastadas e polidas utilizando-se exclusivamente diamante (125  $\mu\text{m}$  a 1  $\mu\text{m}$ ) como abrasivo. A face polida foi recoberta com carbono condutor.

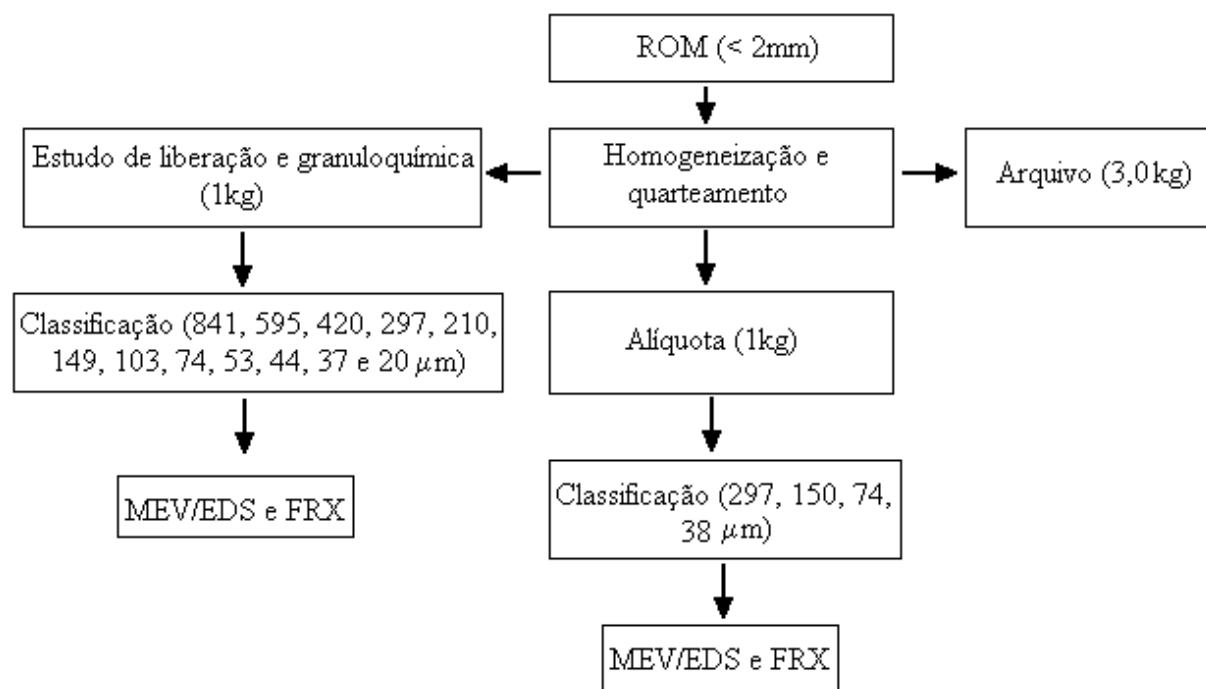


Figura IV.3- Fluxograma do procedimento de preparação da amostra para as análises por DRX, MEV/EDS, granuloquímica e estudo de liberação.

#### IV.1.3- Difração de raios-X

As análises por difração de raios-X (DRX) pelo método do pó foram executadas no equipamento Bruker-AXS D5005, equipado com espelho de Goebel para feixe paralelo de raios X, nas seguintes condições de operação: radiação  $\text{Co K}\alpha$  (35 kV/40 mA), velocidade do goniômetro de  $0,02^\circ 2\theta$  por passo, com tempo de contagem de 1,0 segundo por passo e coletados de  $5$  a  $80^\circ 2\theta$ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF02 (ICDD, 1996), em *software* Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>.

#### IV.1.4- Microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de dispersão de energia de raios-X

As análises por microscopia eletrônica de varredura acoplada à espectrometria de dispersão de energia de raios-X (MEV/EDS) foram efetuadas no equipamento LEO S440, equipado com detector de elétrons retroespalhados, gerando imagens onde os níveis de cinza

são proporcionais ao peso atômico médio do material analisado. As análises químicas pontuais foram obtidas pelo acoplamento de um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDS), Oxford Link L300, com detector de SiLi Pentfet e janela ultrafina ATW2, com resolução de 133 eV a 5,9 keV.

#### **IV.1.5- Fluorescência de raios-X**

A determinação química quantitativa das amostras por fluorescência de raios-X (FRX) foi realizada no equipamento Bruker S4 Explorer, a partir da fusão das amostras com mistura de tetraborato e metaborato de lítio. Além de padrões sintéticos, obtidos a partir de misturas de óxidos e carbonatos, foram geradas curvas de calibração com material padrão, previamente analisadas pela Fosfertil, em Catalão. A perda ao fogo foi obtida pela diferença da massa da amostra calcinada a 1000 °C e a 100 °C.

#### **IV.1.6- Estudo de liberação por análise de imagem**

Para o estudo de liberação foram geradas de 40 a 60 imagens de elétrons retroespalhados (BSE), com tensão de aceleração de 20 kV, corrente da amostra e configuração do detector (resultando na regulagem de brilho e contraste) adequado para manter os níveis de cinza da resina e da apatita, respectivamente, em 30 e 160. As imagens foram geradas automaticamente, a partir do controle programável do MEV, mantendo-se uma superposição de -10 a -50% entre as imagens, visando dar maior representatividade à amostragem da textura das amostras.

As imagens foram transferidas para uma estação de trabalho Linux para serem processadas pelo *software* especializado para análise de liberação (*MMIA – Mineral Metallurgical Image Analysis*) de King e Schneider (1993). Utilizaram-se, de maneira resumida, operações de delimitação de borda, segmentação da imagem em mineral de interesse e partículas totais, fechamento de buracos e eliminação de artefatos, recombinação em imagem ternária (resina, ganga e mineral de interesse), separação de partículas em contato e medição. Foram medidos diversos parâmetros, sendo o principal a distribuição de composição de interceptos lineares, condicional pelo seu comprimento.

As distribuições de composição de intercepto linear foram processadas no *software* Stereosoft™ para conversão estereológica a volume e recálculo para massa, aplicando-se densidades de 3,12 para a apatita e 2,90 para a ganga. As distribuições de tamanho de partícula adotadas para a liberação bivariada teor-tamanho foram obtidas na preparação das amostras, como descrito anteriormente.

#### **IV.1.7- Microsonda eletrônica**

As amostras foram misturadas com epoxy e colocadas em anéis circulares de PVC, de uma polegada. Depois de secos, os blocos foram polidos. A identificação dos grãos foi realizada com imagens de elétrons retroespalhados (*backscattered electrons* - BSD). Foram analisados cinquenta grãos do mineral (apatita e dolomita), em dois pontos de cada grão, resultando em cem análises pontuais por mineral.

Para realizar as análises de química por microsonda eletrônica (EPMA) foi utilizado a microsonda eletrônica do IG-UnB. O aparelho usado foi o modelo SX-50 da marca 35 Cameca. A voltagem utilizada foi de 15 KV e a corrente do feixe de 25 nA com diâmetro de 10 micrômetros. Para realização de análises por EPMA, as lâminas e seções petrográficas previamente polidas foram recobertas por carbono para haver condutividade na superfície da lâmina.

### **IV.2- Técnicas de Concentração**

#### **IV.2.1- Flotação direta da apatita**

##### **IV.2.1.1- Preparação da amostra**

O processamento das amostras para os ensaios de flotação direta consistiu das operações de moagem (para obtenção de um produto em  $P_{80} = 250 \mu\text{m}$ ), atrição em pH natural da polpa (pH = 8,8), separação magnética de baixa intensidade (1000 Gauss) e remoção das lamas em uma peneira de abertura igual a  $37 \mu\text{m}$ . A Figura IV.4 apresenta o fluxograma de blocos adotado nessa parte do trabalho experimental.

##### **IV.2.1.2- Reagentes**

Os coletores utilizados foram o sulfossuccinamato de sódio diluído a 1% p/v e o Hidrocol saponificado com hidróxido de sódio (NaOH), de grau analítico, a 5% p/v. Os depressores usados foram o amido gelatinizado com hidróxido de sódio a 4% p/v e o metasilicato de sódio (Flomax). Como regulador de pH foi utilizado o ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), de grau analítico, diluídos a 10% p/v.

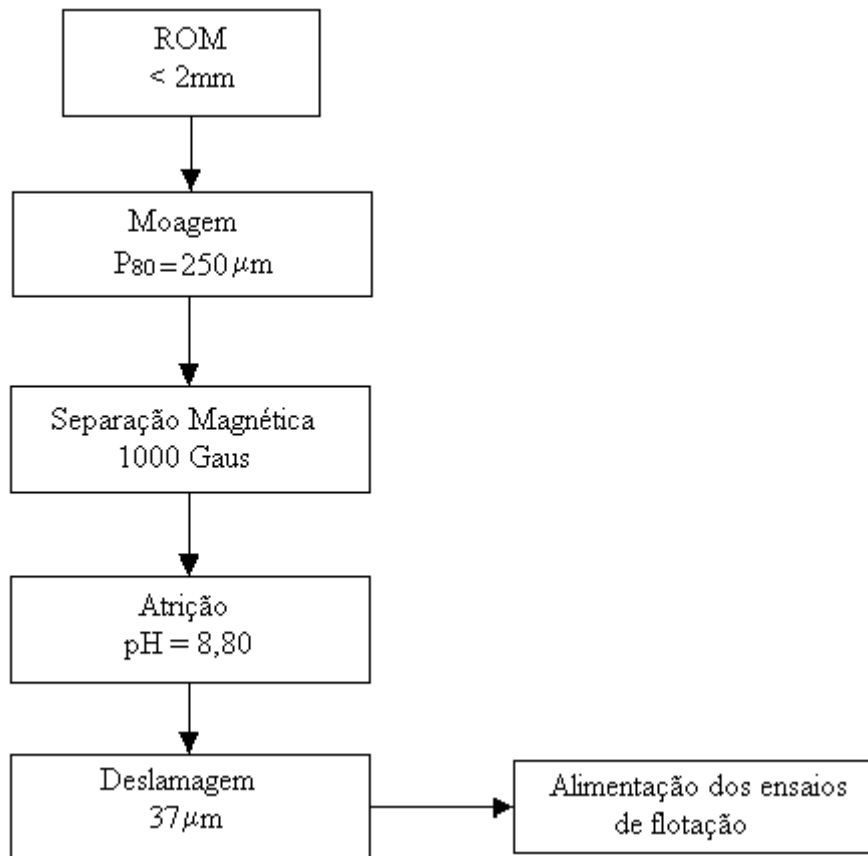


Figura IV.4- Fluxograma mostrando o preparo da amostra para a etapa de flotação direta.

#### IV.2.1.3- pH de flotação

Para definir o pH de flotação foi realizado um estudo sobre o efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) e magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) presentes no minério fosforítico. Para realizar o estudo foram utilizados percentuais de sólidos de 20%, 40% e 70%. Estes foram determinados de acordo com os percentuais de sólidos usados na moagem (70% de sólidos), na etapa de flotação *rougher* (40% de sólidos) e na etapa de flotação *cleaner* (20% de sólidos). De acordo com o percentual de sólidos requerido, pesava-se a quantidade de massa do minério (granulometria < 250  $\mu\text{m}$ ). A seguir, a amostra de minério era colocada num becker de 1000 ml com 200 ml de água deionizada e purificada (Milli-Q, 18,2 M $\Omega$  cm), procedendo-se a leitura da temperatura e do pH inicial da polpa. Esta então, era agitada a uma velocidade de rotação de 600 rpm, dando início à contagem do intervalo de tempo (3 minutos, 10 minutos, 20 minutos, 30 minutos, 40 minutos ou 50 minutos). Após atingir o intervalo de tempo desejado, a agitação era interrompida, iniciando o procedimento de filtração a vácuo da polpa em filtro Millipore (membrana de celulose de 0,45  $\mu\text{m}$  de poro). Após a filtração, procedia-se as leituras do pH final da solução



obtida. Estas foram analisadas, em termos das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , por espectrometria de absorção atômica.

A partir das concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  foram calculados os valores do logaritmo da atividade de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{kmol/m}^3$ ), em função do pH final. A seguir, os valores encontrados foram plotados no diagrama de estabilidade do sistema apatita-calcita-dolomita a  $25^\circ\text{C}$  (Figura IV.5) (Somasundaran *et al.*, 1985).

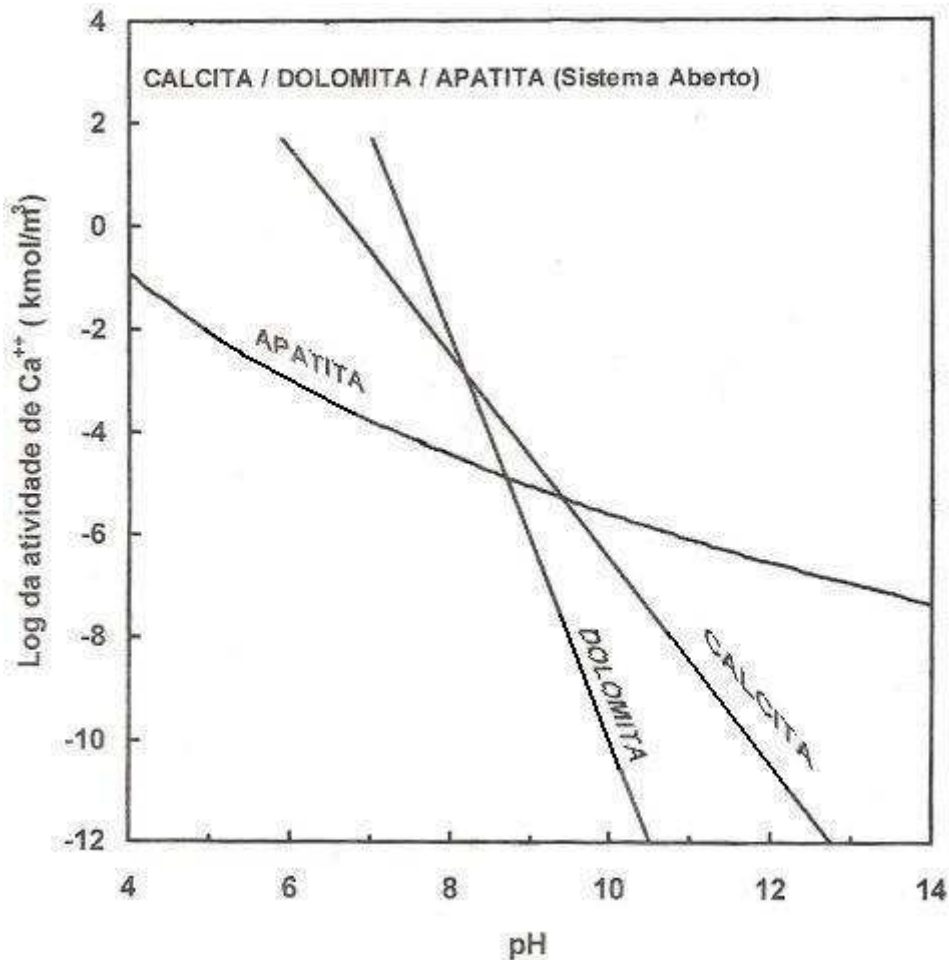


Figura IV.5- Relação de estabilidade no sistema apatita-calcita e dolomita, a  $25^\circ\text{C}$  (concentração de íons magnésio =  $5 \times 10^{-4} \text{ kmol/m}^3$ ) (Somasundaran *et al.*, 1985).

#### IV.2.1.4- Metodologia da flotação direta

Os ensaios de flotação direta foram realizados em célula de laboratório Denver subaerada utilizando-se uma cuba nominal de 3,0 L e amostras de 1.000 g. O controle do valor de pH foi efetuado por meio de um medidor digital marca Mettler. Inicialmente, procedeu-se à formação da polpa na própria célula, perfazendo uma concentração de sólidos em peso de 60%. O  $\text{H}_2\text{SO}_4$  foi usado como regulador de pH. Os depressores e os coletores

foram adicionados sequencialmente, para um tempo de condicionamento de 5 e 1 min, respectivamente. A seguir, adicionou-se água necessária à obtenção de uma concentração de sólidos de 33%. Após 1 min, o ar foi introduzido na célula para uma velocidade de agitação de 1200 rpm. Os produtos obtidos foram filtrados, secados e pesados. Alíquotas dessas amostras foram analisadas por FRX, para identificação dos teores dos principais elementos, na forma de  $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ . Os ensaios foram efetuados em um estágio (*rougher*) ou em dois estágios (*rougher e cleaner*). A Figura IV.6 apresenta o fluxograma de blocos adotado para os ensaios de flotação direta.

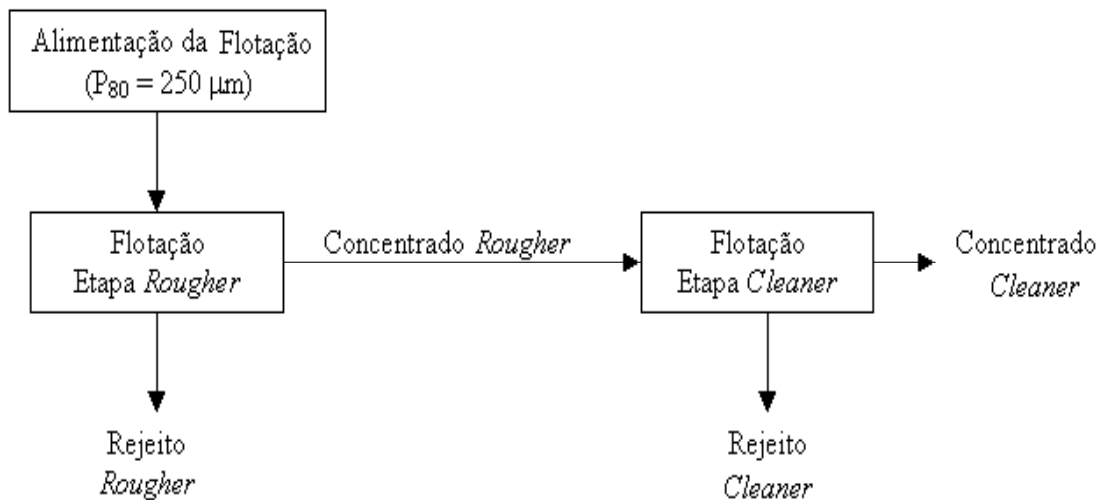


Figura IV.6- Fluxograma simplificado para o circuito de flotação direta.

Nesta etapa de estudo foi avaliada a influência da granulometria de alimentação na recuperação e na seletividade do processo de flotação da apatita, a influência do tipo de coletor de apatita e depressor/dispersante de silicatos na flotação e, por fim, foi realizada a otimização do circuito. Nesse estudo o pH de condicionamento e da flotação foi mantido em 8,0 e a flotação foi realizada em um único estágio (*rougher*).

Para avaliar a influência da granulometria de alimentação, as amostras foram cominuídas até atingirem os seguintes  $P_{80}$ : 250  $\mu m$ , 150  $\mu m$ , 142  $\mu m$ , 102  $\mu m$  e 72  $\mu m$ . Nesses ensaios, o amido foi utilizado na proporção de 500 g/t e uma mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio, numa proporção de 4:1. A proporção estabelecida desta mistura foi de 500 g/t.

Para avaliar a influência do depressor/dispersante de silicatos foi utilizado o Flomax, na proporção de 1000 g/t, que foi adicionado à polpa junto com o amido (500 g/t). Nesse ensaio também foi utilizada a mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio (4:1), na proporção de 500 g/t.

Para avaliar os tipos de coletores, os ensaios foram realizados com a mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio (4:1), com o sulfossuccinamato de sódio ou com o Hidrocol, na proporção de 500 g/t. As proporções dos depressores amido e Flomax foram de 500 g/t e 1000 g/t, respectivamente.

## IV.2.2- Flotação reversa da apatita

### IV.2.2.1- Amostra e preparação da amostra

A amostra que alimentou a flotação reversa foi o concentrado *cleaner* obtido nos ensaios de flotação direta do minério foscorítico.

A preparação da amostra consistiu da operação de remoagem do concentrado *cleaner*, para obtenção de um produto em  $P_{80} = 74 \mu\text{m}$  e deslamagem a  $20 \mu\text{m}$ . A Figura IV.7 apresenta o fluxograma de blocos adotado nesta parte do trabalho experimental.

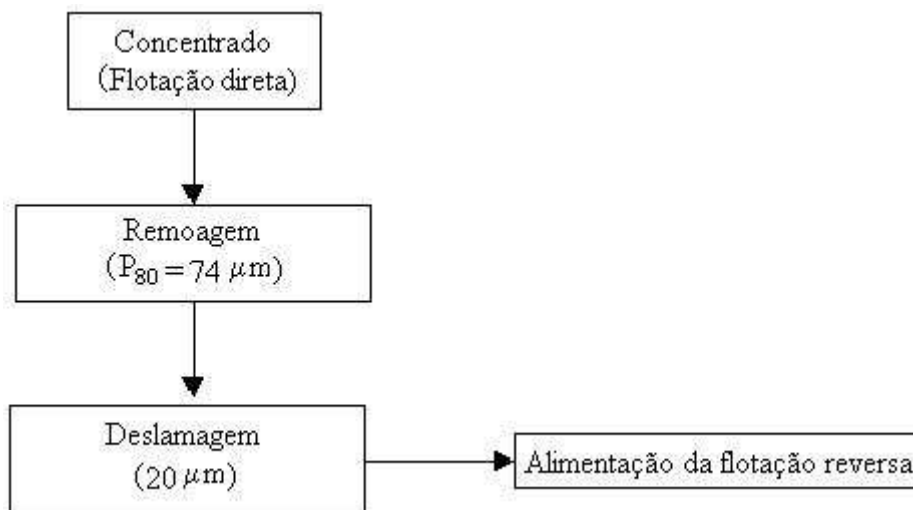


Figura IV.7- Fluxograma mostrando o preparo da amostra para a etapa de flotação reversa.

### IV.2.2.2- Reagentes

O coletor usado foi o Hidrocol saponificado com hidróxido de sódio (NaOH), de grau analítico, a 5% p/v. Como depressores e reguladores de pH foram utilizados o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>), o ácido fluorsilícico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) e o ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), com 98% de pureza da VETEC Company. Como espumante foi utilizado o Metil Isobutil Carbinol (MIBIC).

### IV.2.2.3- Metodologia da flotação reversa

Os ensaios de flotação reversa da apatita, também denominada de flotação direta dos carbonatos, também foram realizados em célula de laboratório *Denver* subaerada, utilizando-se uma cuba nominal de 1,5 L e amostras de 500 g. O pH da polpa, com 60% de sólidos em peso, foi ajustado e mantido em 5,0 por 3 minutos. Após este tempo adicionou-se o coletor e o espumante, tendo um tempo de condicionamento de 1 minuto (sempre mantendo o pH = 5,0). A proporção do coletor e do espumante (MIBIC) utilizada foi de 500 g/t e 100 g/t, respectivamente. Os ensaios foram efetuados em três estágios: *rougher*, *cleaner* e *scavenger*. Durante o estágio *cleaner* e *scavenger* o pH foi novamente ajustado e mantido em 5,0 e uma nova dosagem de coletor foi adicionada, numa proporção de 1000 g/t.

Os produtos obtidos foram filtrados, secados e pesados. Alíquotas dessas amostras foram analisadas por FRX, para identificação dos teores dos principais elementos, na forma de  $P_2O_5$ , CaO, MgO,  $Fe_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ .

A Figura IV.8 apresenta o fluxograma de blocos simplificado adotado para os ensaios de flotação reversa.

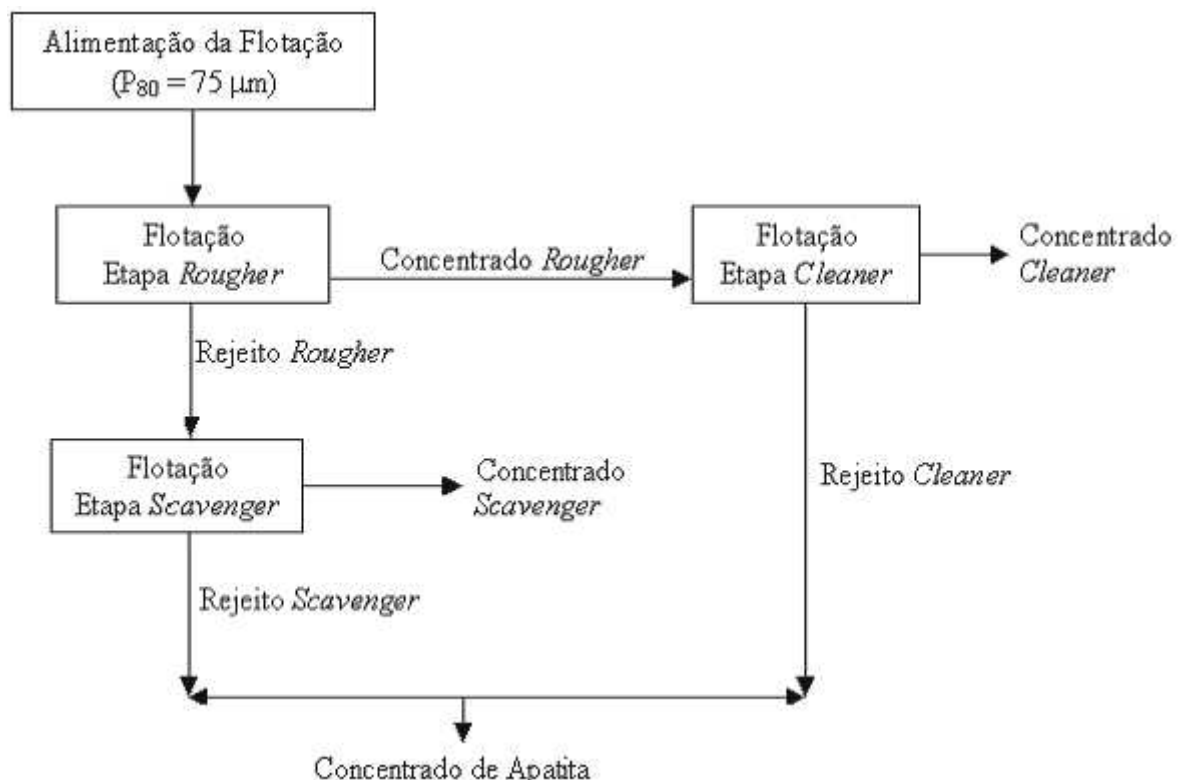


Figura IV.8- Fluxograma simplificado para o circuito de flotação reversa.

Nesta fase de estudo foi avaliado o efeito do pH de flotação na eficiência da flotação reversa, influência do tipo de ácido na depressão de apatita, influência da remoagem do

concentrado *cleaner*, obtido na flotação direta, no desempenho da flotação reversa e, por fim, foi realizada a otimização do circuito.

Para avaliar o efeito do pH da flotação na eficiência da flotação reversa o valor de pH da polpa foi ajustado em 5,0, 6,0 e 7,0 utilizando-se ácido fosfórico. Para avaliar a influência do tipo de ácido na depressão de apatita, o valor de pH da polpa foi ajustado e mantido em 5,0, utilizando-se ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido fluorsilícico. Para avaliar a influência da remoagem no desempenho da flotação reversa foi utilizado o concentrado *cleaner* sem remoagem. O valor de pH da polpa foi ajustado e mantido em 5,0 com o ácido fosfórico.

### **IV.3- Técnicas de Análises de Superfície**

#### **IV.3.1- Espectroscopia de raios-X por fotoelétrons**

##### **IV.3.1.1- Amostras**

Para realizar o estudo da superfície por espectroscopia de raios-X por fotoelétrons (XPS) foram utilizadas duas amostras distintas: i) partículas de apatita e de dolomita, provenientes do concentrado da flotação direta do minério foscorítico; e ii) partículas de apatita e de dolomita, provenientes do rejeito da flotação direta do minério foscorítico.

##### **IV.3.1.2- Obtenção e preparação das amostras**

Para a obtenção das partículas de apatita e de dolomita, a partir do concentrado e do rejeito obtido na flotação direta, as amostras do concentrado e do rejeito foram classificadas em peneiras. A fração  $-210 \mu\text{m} +150 \mu\text{m}$  foi selecionada e submetida aos métodos físicos de separação densitária e magnética. As fases minerais, apatita ( $d = 3,15 \text{ g/cm}^3$ ), calcita e dolomita ( $d = 2,85 \text{ g/cm}^3$  e  $2,64 \text{ g/cm}^3$ , respectivamente), presentes na fração selecionada foram separadas por diferença de densidades com auxílio dos líquidos densos bromofórmio ( $d = 2,81 \text{ g/cm}^3$ ) e iodeto de metileno ( $d = 3,00 \text{ g/cm}^3$ ). A fração afundada, obtida pelo uso de iodeto de metileno, foi separada magneticamente a seco em um equipamento modelo L-1 da marca Frantz, operando com inclinação de  $15^\circ$ , nível de vibração 7 e intensidade de corrente entre 1 e 1,9A. O fluxograma de blocos, Figura IV.9, ilustra o procedimento adotado.

Após a obtenção das fases, as partículas de apatita e dolomita foram lavadas exaustivamente com álcool etílico e com água deionizada e purificada (Milli-Q,  $18,2 \text{ M}\Omega$

cm). A seguir, as partículas selecionadas foram secadas em estufa a 60 °C e submetidas a análise por FRX e EPMA.

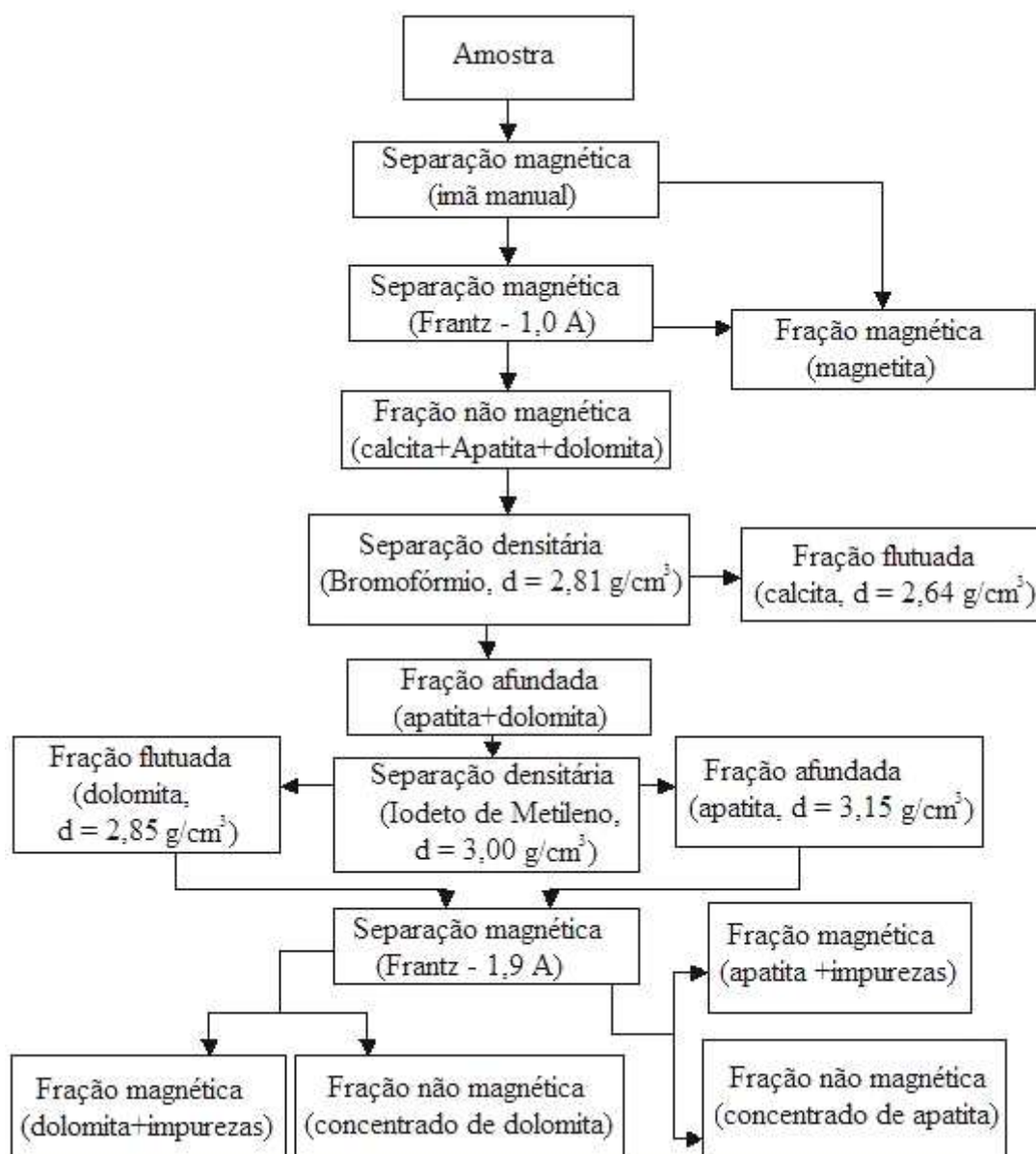


Figura IV.9- Fluxograma ilustrando o procedimento adotado para a obtenção das partículas de apatita e dolomita.

#### IV.3.1.3- Caracterização das partículas de apatita e dolomita por MEV/EDS

Nesse estudo foram realizadas imagens da morfologia, da topografia e de feições superficiais encontradas nas partículas de apatita e dolomita, provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta. Essas partículas, obtidas a partir do procedimento apresentado no fluxograma da Figura IV.9, foram montadas sobre um suporte condutivo, metalizadas com ouro e levadas ao MEV/EDS (IV.1.4).

#### **IV.3.1.4- Metodologia**

Para realizar as análises por XPS foi utilizada uma alíquota de 5g de partículas de apatita e de dolomita. As análises foram realizadas no espectrômetro de fotoelétrons marca PHI, modelo 1257, com tubo dual de raios-X Mg/Al e analisador de energia dos elétrons marca PHI, modelo 10-360, utilizando radiação Al  $K\alpha$  na obtenção dos espectros.

Inicialmente, foi executada uma varredura num amplo intervalo de energia (espectro geral), 0 a 1100 eV. Posteriormente, executou-se uma análise mais detalhada dos elementos identificados nas análises anteriores, realizando-se varreduras nas linhas principais desses elementos. Os dados obtidos nesses espectros foram utilizados para determinar a concentração atômica dos elementos e as espécies presentes, após a devida deconvolução das curvas com o *software* XPSPEAK41, na superfície das amostras. A base de dados pública utilizada para se inferir as espécies presentes pode ser encontrada em: [www.nist.gov](http://www.nist.gov).

#### **IV.3.2- Microscopia de força atômica**

##### **IV.3.2.1- Amostras**

Para realizar o estudo da superfície por microscopia de força atômica (AFM) foram utilizadas três amostras distintas: i) partículas apatita e de dolomita, provenientes do concentrado da flotação direta do minério foscorítico; ii) partículas apatita e de dolomita, provenientes do rejeito da flotação direta do minério foscorítico e; iii) partículas de apatita natural, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US).

##### **IV.3.2.2- Obtenção e preparação das amostras**

A metodologia utilizada para obtenção das partículas de apatita e dolomita, provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta do minério foscorítico, foi descrita no item IV.3.1.2.

As partículas de apatita proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), foram obtidas pelo fracionamento da amostra com auxílio de martelo. Nesse caso, a análise foi realizada em partículas com diâmetros entre 10  $\mu$ m a 20  $\mu$ m.

##### **IV.3.2.3- Reagentes e preparação das soluções**

Os reagentes de grau analítico utilizados, obtidos da VETEC Company, foram o ácido oléico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), nitrato de potássio ( $KNO_3$ ), nitrato de cálcio ( $Ca(NO_3)_2$ ) e nitrato de magnésio ( $Mg(NO_3)_2$ ).

A solução de oleato de potássio, com a concentração de  $4 \times 10^{-3} \text{M}$ , foi preparada em  $\text{KNO}_3$ , na concentração de  $10^{-4} \text{M}$ . As soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  foram preparadas na concentração de  $2 \times 10^{-4} \text{M}$ . A solução de oleato de potássio foi preparada em  $\text{pH} = 8,0$  e as soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  foram preparadas em  $\text{pH} = 8,0$  e  $\text{pH} = 5,0$ , de acordo com a metodologia adotada em cada análise. Ressaltando-se que as soluções foram preparadas usando água deionizada e purificada (Milli-Q,  $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

#### IV.3.2.4- Metodologia

A análise por AFM foi realizada em duas etapas distintas. A primeira etapa consistiu na avaliação das partículas de apatita e dolomita provenientes do concentrado e do rejeito da flotação do minério foscorítico. Nesse caso, as análises foram realizadas no AFM accurexIII da Topometrix, equipado com *scanner* tipo tripot de varredura de  $100 \mu\text{m}$ , do laboratório da COPPE/UFRJ. A operação no equipamento foi realizada em modo de contato intermitente.

A segunda etapa consistiu da análise das partículas de apatita natural proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US). Nessa etapa as partículas de apatita foram submetidas a uma simulação do ambiente químico da polpa de flotação e analisadas no AFM. Para realizar as análises foi utilizado o AFM da JPK Instruments, modelo Nanowizard®, do laboratório da COPPE/UFRJ. A operação no equipamento foi realizada em modo de contato e modo de contato intermitente, utilizando ponteiros NCR-10 (AIBS) ou CSC11 (AIBS) fabricadas pela Nanoworld®.

As partículas de apatita foram limpas com auxílio de ultra-som, fixadas em uma placa de vidro e condicionadas *in situ* e *ex situ* com os reagentes específicos, por 60 minutos e 30 minutos, respectivamente. Para realizar a análise das partículas condicionadas *in situ* foi utilizado o método de análise em líquido, denominada de análise *in situ*. Para a avaliação das partículas condicionadas *ex situ* foi utilizado o método de análise em ar, denominada de análise *ex situ*.

Na análise *in situ* (em  $\text{pH} = 8,0$ ) foi avaliada a adsorção do oleato de potássio, a interação do íon  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  e a interação do íon  $\text{Ca}^{2+}$  na presença do oleato de potássio, na superfície da partícula de apatita. A concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  de  $2 \times 10^{-4} \text{M}$  foi utilizada por ser próximo ao valor limite para a obtenção dos colóides de dioleato de cálcio (Fa *et al.* 2006). Primeiramente, a placa de vidro contendo a partícula de apatita foi fixada no porta amostra do AFM. A seguir, com auxílio de uma micropipeta, foi adicionada uma gota ou duas gotas (quantidade suficiente para recobrir a partícula) do eletrólito  $\text{KNO}_3$ , para manter a força iônica constante. Após a adição do eletrólito foi realizada a primeira análise. Posteriormente,



a partícula foi condicionada com os reagentes específicos, e mantendo a mesma posição da ponteira sobre a partícula foi realizada a segunda análise.

Na análise *ex situ*, as partículas de apatita limpas foram submetidas à primeira avaliação por AFM. Após a primeira análise, as mesmas partículas foram condicionadas em um béquer em pH = 8,0 ou pH = 5,0, com os respectivos reagentes sob agitação de 200 rpm. Nesse caso, foi avaliada a interação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na presença de oleato de potássio.

As imagens foram analisadas utilizando os softwares WSxM 5.0 e SPIP<sup>TM</sup> 5.1.3. O software WSxM 5.0 foi desenvolvido pela Nanotec Electrónica S.L (Horcas *et al.*, 2007) e o software SPIP<sup>TM</sup> 5.1.3 pela Company Image Metrology A/S (<http://www.imagemet.com>). Os softwares WSxM 5.0 e SPIP<sup>TM</sup> 5.1.3 também foram utilizados para avaliar o histograma em função da altura média, rugosidade média, volume de material e de vazios.

## V- RESULTADOS E DISCUSSÕES

### V.1- Análises Químicas e Porcentagem dos Minerais Presentes no Minério

A Tabela V.1 apresenta as análises químicas das frações geradas da amostra do minério foscorítico e a porcentagem dos minerais presentes no minério, estimada a partir dos teores obtidos por FRX (a metodologia do cálculo está apresentada no Anexo 1).

Tabela V.1- Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes, para a amostra do minério foscorítico (*run of mine* - ROM).

Fração ( $\mu\text{m}$ )	Teores (%)									
	BaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	SrO
841	0,55	0,21	19,8	41,6	6,07	0,38	4,5	2,9	3,2	0,65
595	0,6	0,27	21,6	39,3	6,17	0,37	7,3	3,6	3,1	0,66
420	0,49	0,28	24,6	34,5	6,68	0,34	9,1	3,4	2,79	0,79
297	0,34	0,38	28,3	24,5	8,16	0,29	10,2	4,6	2,17	0,98
210	0,39	0,42	29,1	21,6	8,86	0,28	10	4,4	2,02	1,11
149	0,36	0,46	30,3	17,2	10,08	0,27	10,1	5,4	1,85	1,19
105	0,39	0,55	28,5	16,2	10,92	0,29	9,5	7	2,12	1,08
74	0,44	0,75	25,5	16	12,35	0,31	8,3	9,9	2,4	0,87
53	0,45	1,39	23,5	15,1	14,91	0,32	7,3	14,4	2,4	0,66
44	0,52	1,11	20,5	15,4	15,04	0,31	6,1	15,5	2,35	0,57
37	0,55	1,16	20,9	15	16,73	0,33	5,5	16,2	1,99	0,63
20	0,62	1,09	17,4	15	15,64	0,34	4,3	16	1,59	0,52
-20	0,79	1,18	15	16,4	16,08	0,44	3,5	18,8	1,01	0,41
ROM	0,59	0,64	23,70	22,60	10,85	0,33	7,70	9,10	2,25	0,79
Porcentagem dos minerais presentes (%)										
Filossilicatos	Apatita	Dolomita	Calcita	Ilmenita	Magnetita	Estroncianita				
20,67	16,48	20,20	11,58	3,85	27,03	0,19				

De acordo com os resultados da análise química em função da faixa granulométrica pode-se observar que o minério foscorítico contém 7,7% de  $P_2O_5$  e um elevado teor de 22,60 % de  $Fe_2O_3$ , 10,85% de  $MgO$  e 23,70% de  $CaO$  (a análise química completa do ROM está apresentada na Tabela A1 no Anexo 2). Observa-se também que o  $SiO_2$  e o  $Al_2O_3$  têm a maior variação no teor, concentrando-se fortemente nas frações abaixo de 74  $\mu m$ .

Em termos da porcentagem dos minerais presentes observa-se, na Tabela V.1, que o minério foscorítico apresenta 16,48% de apatita e uma elevada quantidade dos contaminantes dolomita (20,20%), calcita (11,58%), filossilicatos (20,67%) e magnetita (27,03%).

## V.2- Caracterização Mineralógica

A análise por DRX mostrou que o minério foscorítico é composto basicamente pelo mineral de interesse apatita (fluorapatita) e minerais de ganga, em particular, dolomita, calcita, filossilicatos, magnetita e ilmenita. Além desses, outros minerais ocorrem em menor quantidade e podem ser comuns em alguns produtos, como a barita, hematita e goethita.

Tabela V.2- Distribuição dos minerais presentes no minério foscorítico por faixa granulométrica.

Fração ( $\mu m$ )	Produto
+297 -150	Vermiculita, dolomita, calcita, fluorapatita, magnetita, ilmenita, barita, goethita
+150 -74	Vermiculita, dolomita, calcita, gibbsita, fluorapatita, magnetita, ilmenita, barita
+74 -38	Clinocloro, dolomita, calcita, fluorapatita, calcita, vermiculita, quartzo, barita, magnetita, ilmenita, goethita
-38	Dolomita, calcita, esmectita, fluorapatita

A análise por MEV/EDS comprova os resultados obtidos por DRX, pois foi possível identificar a presença de apatita, calcita, dolomita e vermiculita, presentes no minério em estudo, como mostram as Figuras V.1a, V.1b, V.1c e V.1d e V.2a, V.2b, V.2c e V.2d. O pico do Au (ouro) nessas Figuras representa a metalização.

A forma de ocorrência mais comum da apatita contida nesse minério é, relativamente, xenomórfica (sem forma definida), mas muito fraturada, considerando que a observação foi realizada em material particulado. Essas fraturas podem ser observadas na imagem da Figura V.3. Uma explicação plausível para o aparecimento dessas fraturas pode ser devido ao comportamento de quebra da apatita no processamento da amostra. Mas como as partículas de apatita nas frações finas (-74  $\mu m$  +38  $\mu m$ ) apresentaram um fraturamento expressivo (Figura V.4), também é possível que este seja consequência do processo de intemperismo.

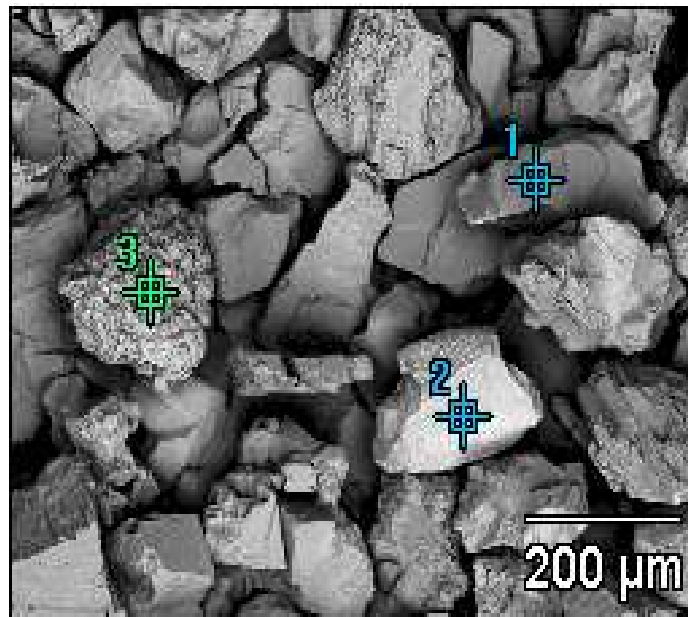


Figura V.1a- Imagem (BSE) da amostra de minério fosforítico, destacando os pontos 1, 2 e 3.

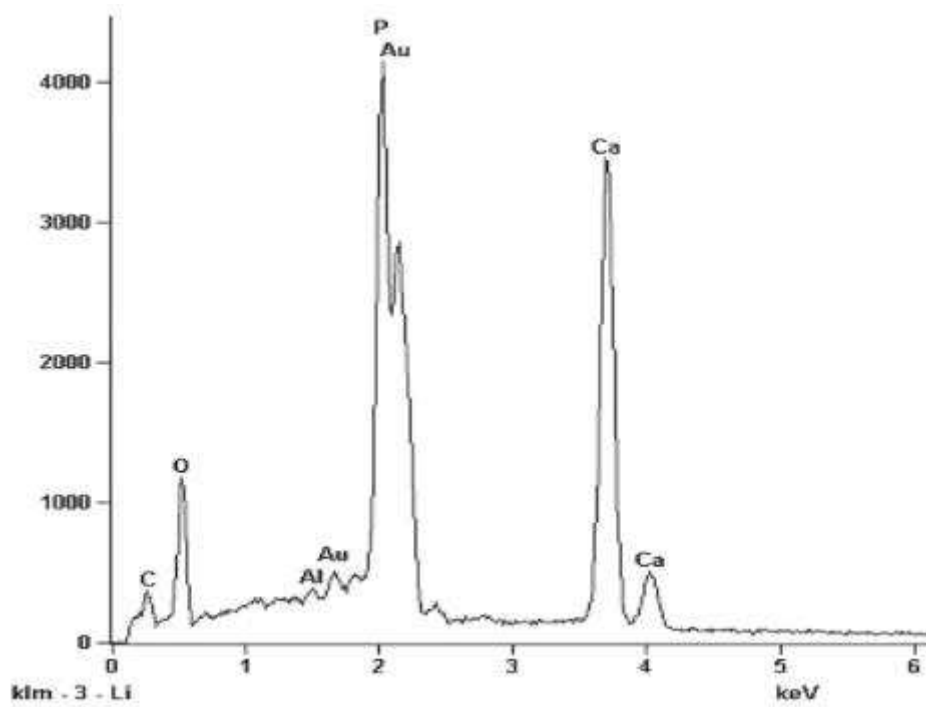


Figura V.1b- Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral de interesse apatita.

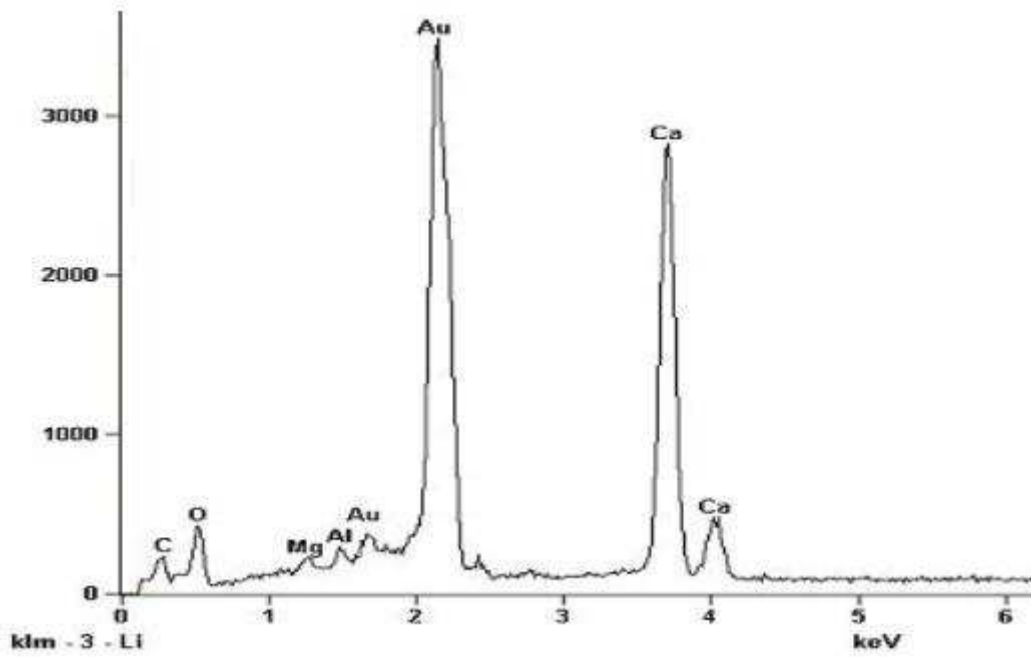


Figura V.1c- Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral de ganga calcita.

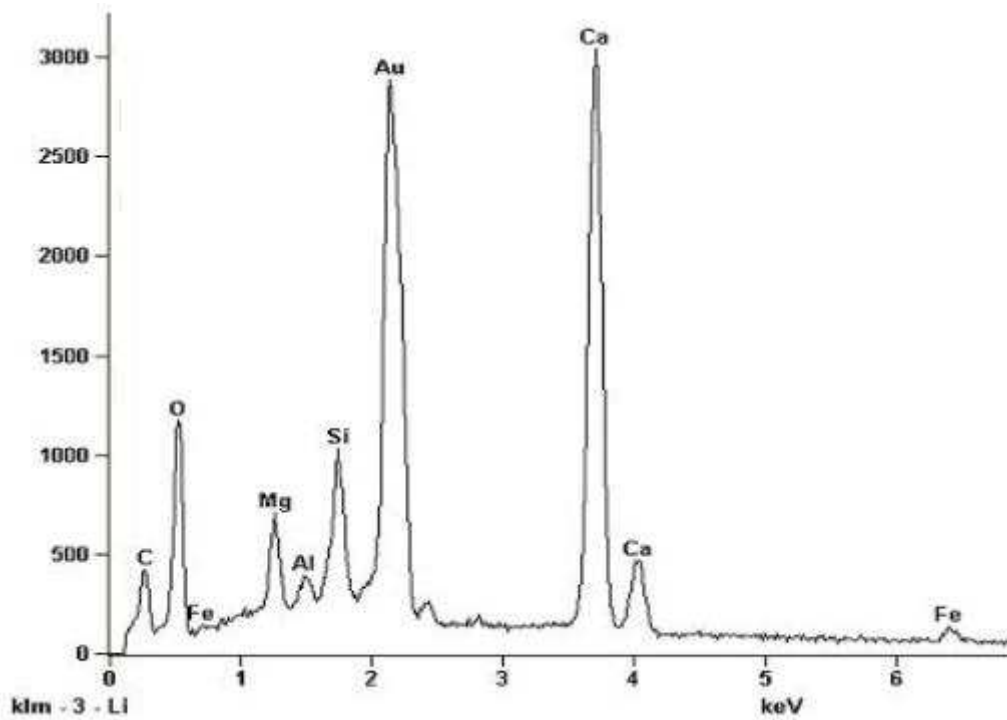


Figura V.1d- Espectro de EDS do ponto 3 mostrando os minerais de ganga calcita e vermiculita.

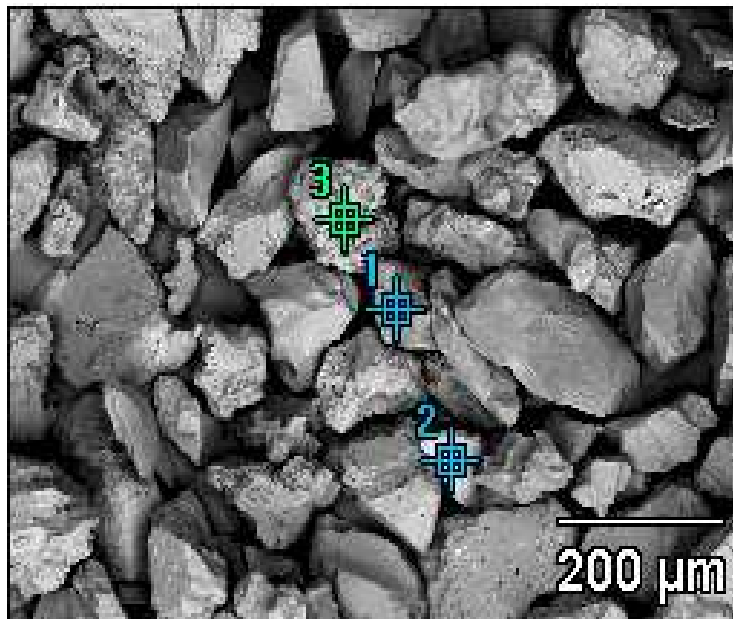


Figura V.2a- Imagem (BSE) da amostra de minério fosforítico, destacando os pontos 1, 2 e 3.

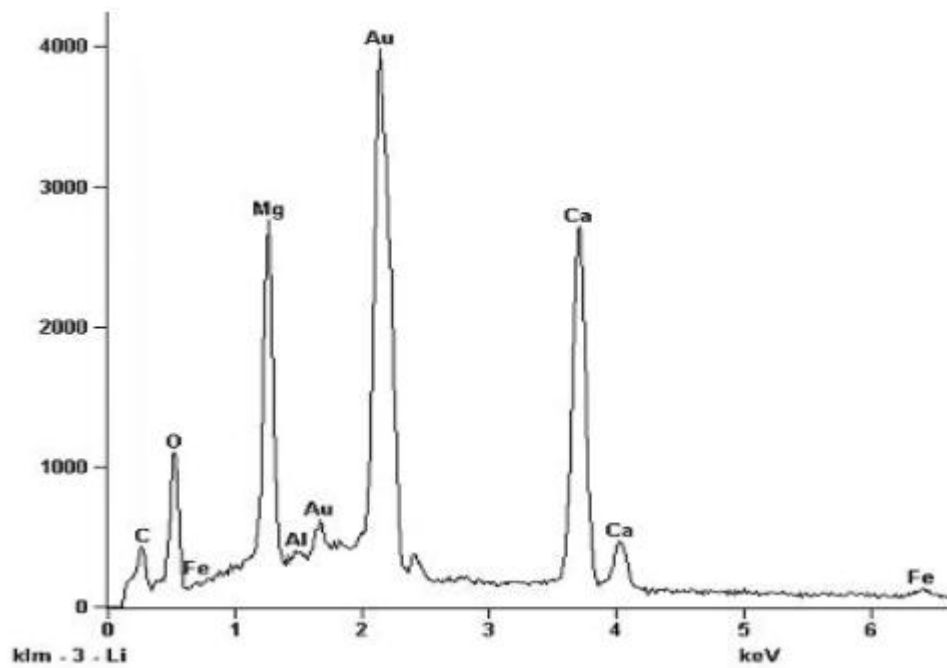


Figura V.2b- Espectro de EDS do ponto 1 mostrando o mineral de ganga dolomita.

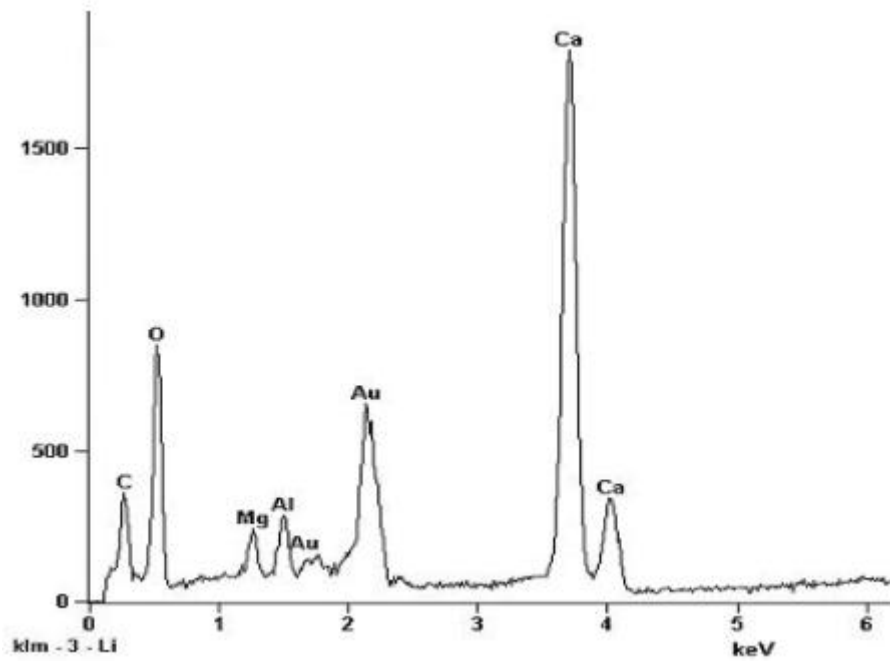


Figura V.2c- Espectro de EDS do ponto 2 mostrando o mineral de ganga calcita.

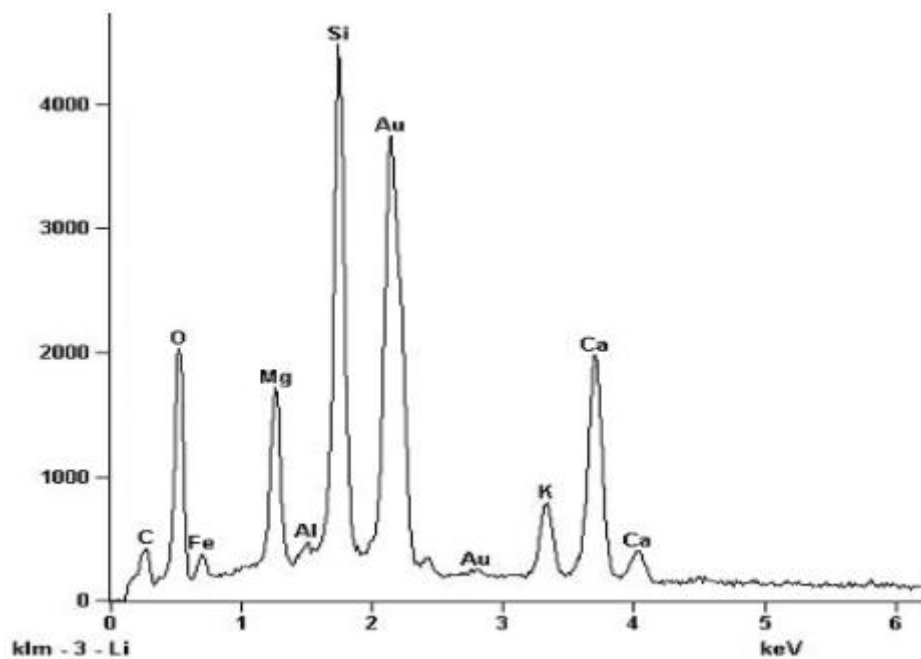


Figura V.2d- Espectro de EDS do ponto 3 mostrando os minerais de ganga dolomita e vermiculita.

Os carbonatos são os minerais de ganga mais relevantes neste minério. A dolomita pode se apresentar associada com a apatita (Figuras V.3, V.5 e V.6), podendo também estar associada com a calcita. A Figura V.6 mostra a apatita flanqueada por um manto relativamente fino de dolomita, sendo que, estas bordas também podem ser de calcita.

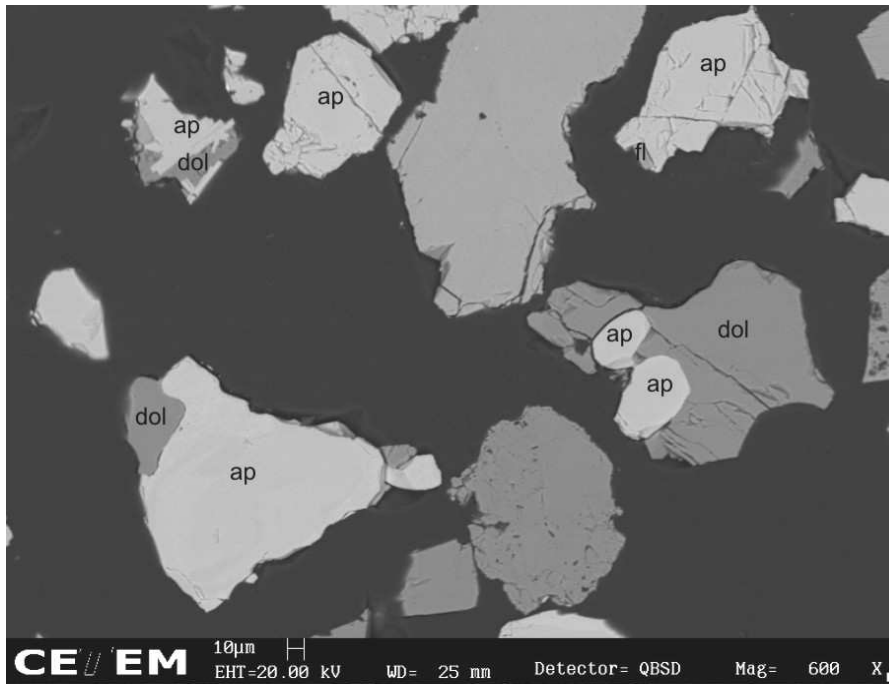


Figura V.3- Imagem (BSE) das partículas de apatita (ap) e das partículas de apatita mistas com dolomita (dol).

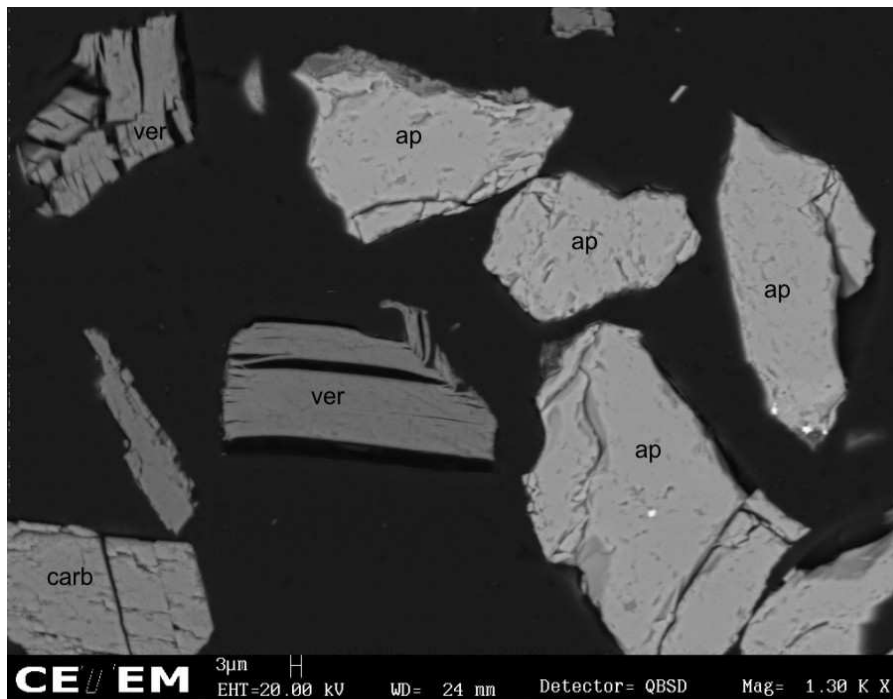


Figura V.4- Imagem (BSE) mostrando a partícula de apatita (ap) com finas inclusões (pequenos pontos claros) e forte fraturamento e os minerais de ganga presentes, carbonatos (carb) e vermiculita (ver).

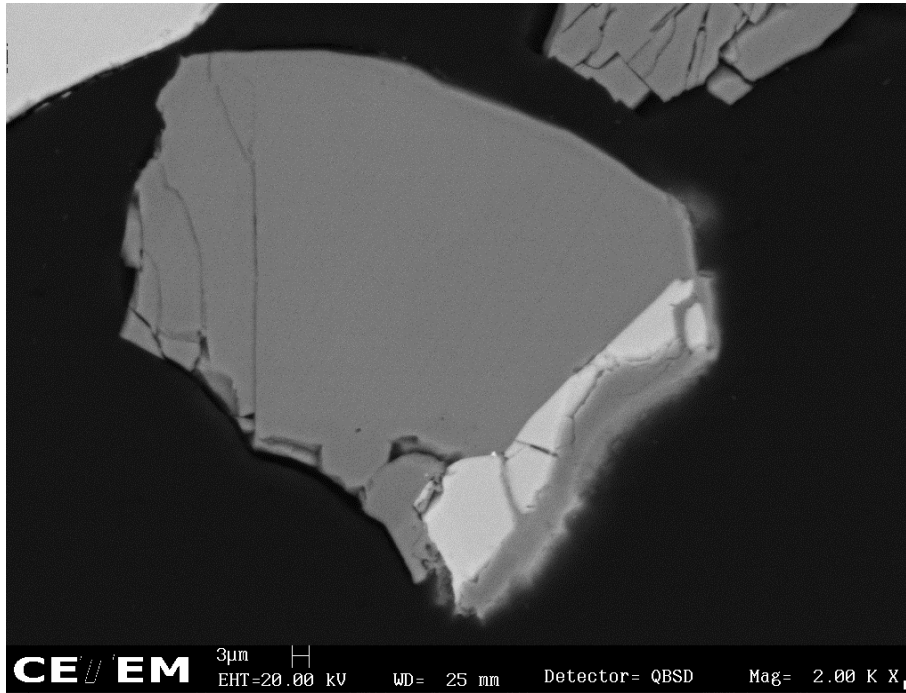


Figura V.5- Imagem (BSE) da partícula de apatita mista (clara) com dolomita (escura).

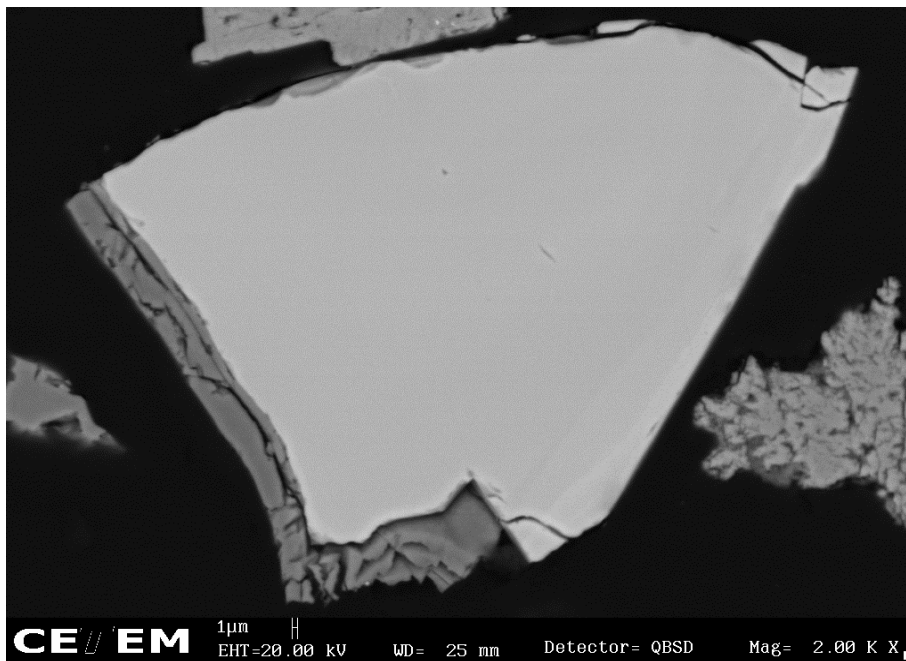


Figura V.6- Imagem (BSE) da partícula de apatita (clara) apresentando uma fina borda de dolomita (escura).

A Figura V.4 mostra a presença dos minerais de ganga presentes, carbonatos e vermiculita. Neste estudo os filossilicatos foram genericamente denominados de vermiculita. A apatita também pode ocorrer associada a calcita, ao pirocloro e a zirconolita (Figura V.7). Além desses minerais, também foi identificada a presença de ilmenita e hematita, como mostra a Figura V.8



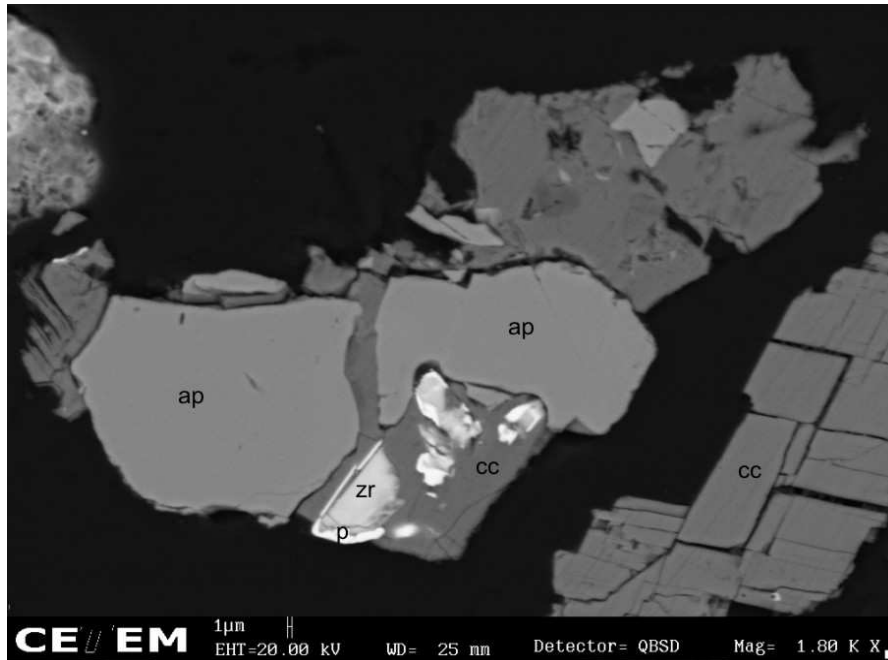


Figura V.7- Imagem (BSE) das partículas de apatita (ap) associada à calcita (cc), pirocloro (p) e zirconolita (zr).

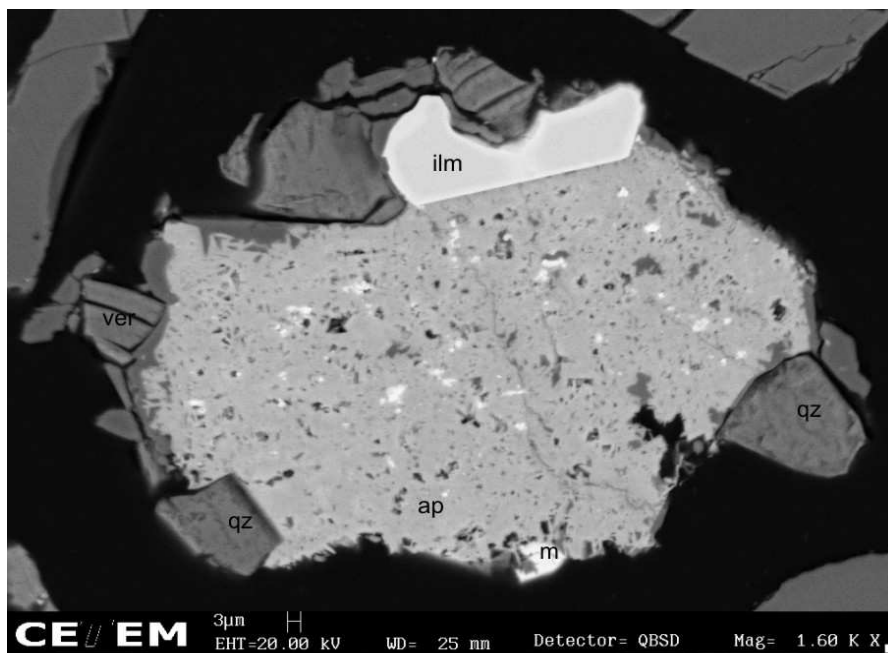


Figura V.8- Imagem (BSE) da partícula de apatita mista (ap), porosa com inclusões (pequenos pontos claros) e presença de dolomita (pequenos pontos escuros), com ilmenita (ilm), magnetita (m), vermiculita (ver) e borda de quartzo (qz).

### V.3- Estudo de Liberação por Análise de Imagem

O espectro de liberação natural da apatita em relação à ganga, condicional por tamanho, está representado graficamente na Figura V.9. Observa-se que a liberação da ganga atinge valores acima de 65 % das partículas, desde os 297 μm onde se iniciou a análise e que melhora gradativamente até 20 μm. Quantitativamente, a classe de teor de 0% de apatita passa

de 64,6 a 79,6%, enquanto a classe de 0-10% de apatita muda pouco, passando de 3,7 a 3,4%. Por outro lado, a apatita 100% liberada não atinge 12% das partículas.

As partículas de ganga liberadas ou contendo pouca apatita, que correspondem a até 70% da massa do minério, podem ser removidas para o rejeito, sem implicar em perdas significantes de apatita, como mostra a curva de separação ideal entre as populações de partículas (Figura V.10).

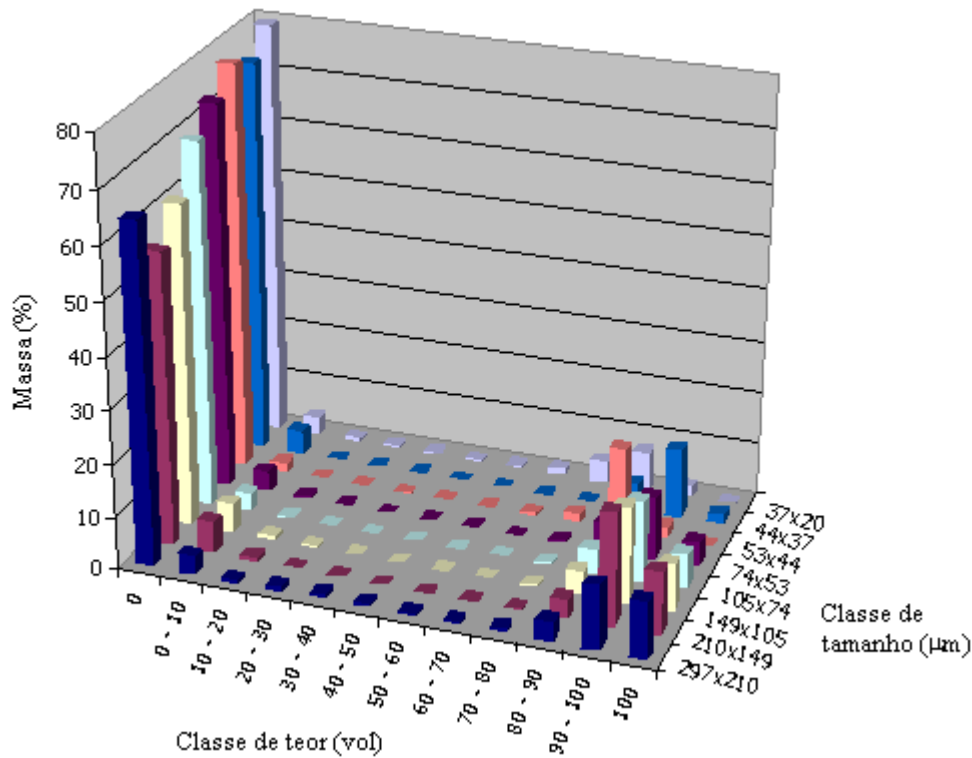


Figura V.9- Espectro de liberação da apatita, condicional por tamanho.

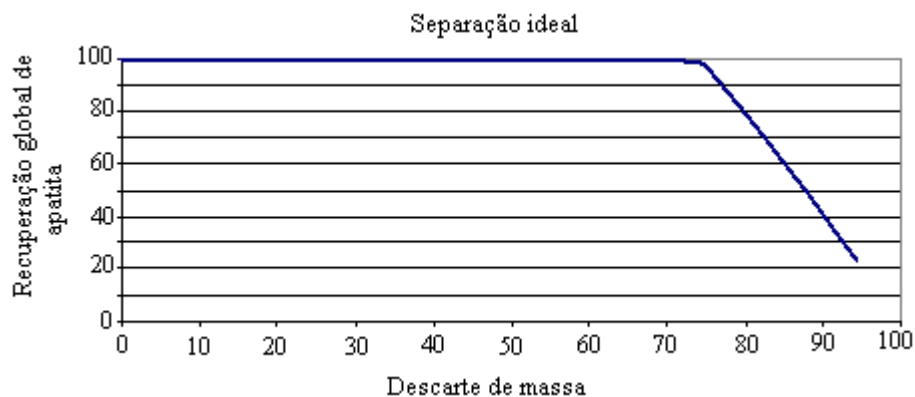


Figura V.10- Curva de projeção de recuperação global da apatita *versus* descarte de massa, calculada a partir dos dados de liberação.

Uma particularidade que ocorre com a liberação é que após um discreto aumento entre as granulações de 297  $\mu\text{m}$  e 74  $\mu\text{m}$ , verificada principalmente pela redução das partículas de

composição intermediária, a liberação volta a diminuir nas granulações mais finas (44  $\mu\text{m}$  a 20  $\mu\text{m}$ ). Esta diminuição pode estar relacionada com a presença de finas inclusões de minerais de ganga na apatita, como mostra as Figuras V.4, V.11 e V.12. Tratam-se de inclusões finas nas granulações mais grossas e estas inclusões deslocariam a liberação da apatita em direção a uma classe de menor teor. A presença de inclusões gera planos e/ou linhas de fraqueza favorecendo a quebra e, conseqüentemente, tornando-as expostas.

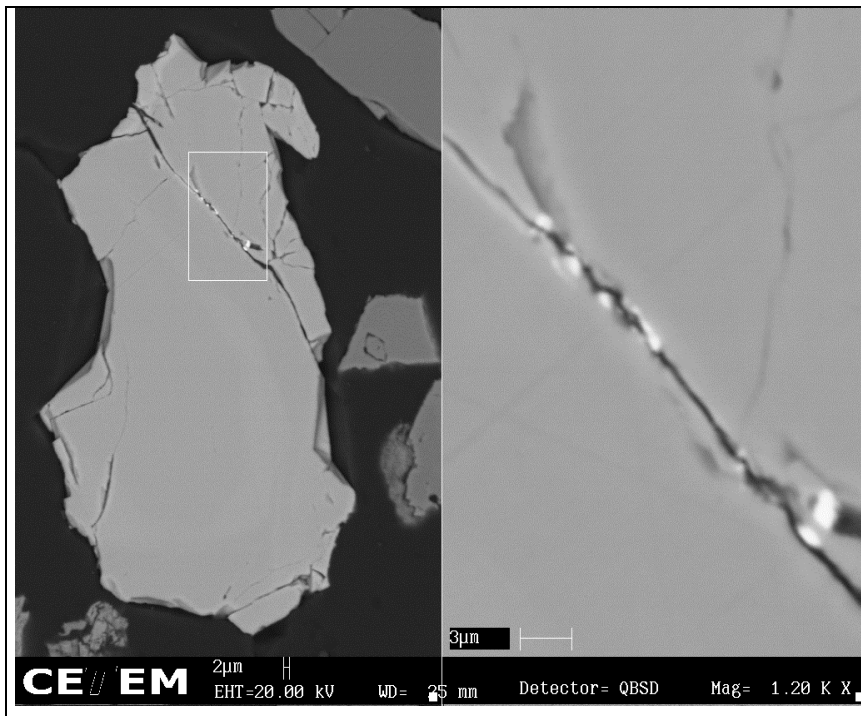


Figura V.11- Imagens (BSE) mostrando os detalhes das inclusões finas nas granulações mais grossas.

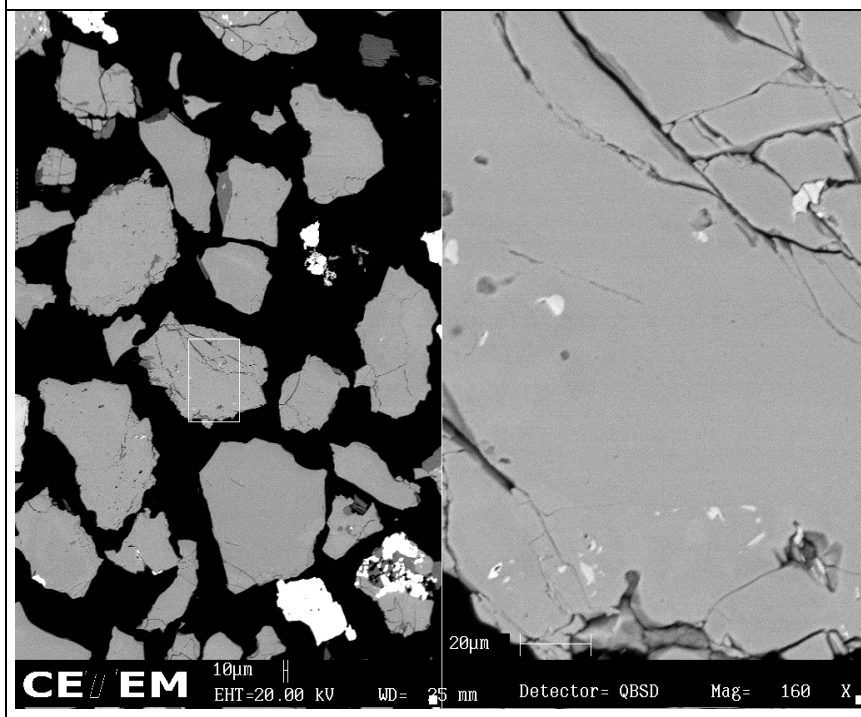


Figura V.12- Imagens (BSE) mostrando os detalhes das inclusões finas nas granulações mais grossas

Com intuito de melhor avaliar a liberação da apatita, os espectros de liberação foram analisados para as amostras cominuídas em diferentes  $P_{80}$  ( $P_{80} = 150 \mu\text{m}$ ,  $P_{80} = 105 \mu\text{m}$  e  $P_{80} = 75 \mu\text{m}$ ), como mostra as Figuras V.13, V.14 e V.15.

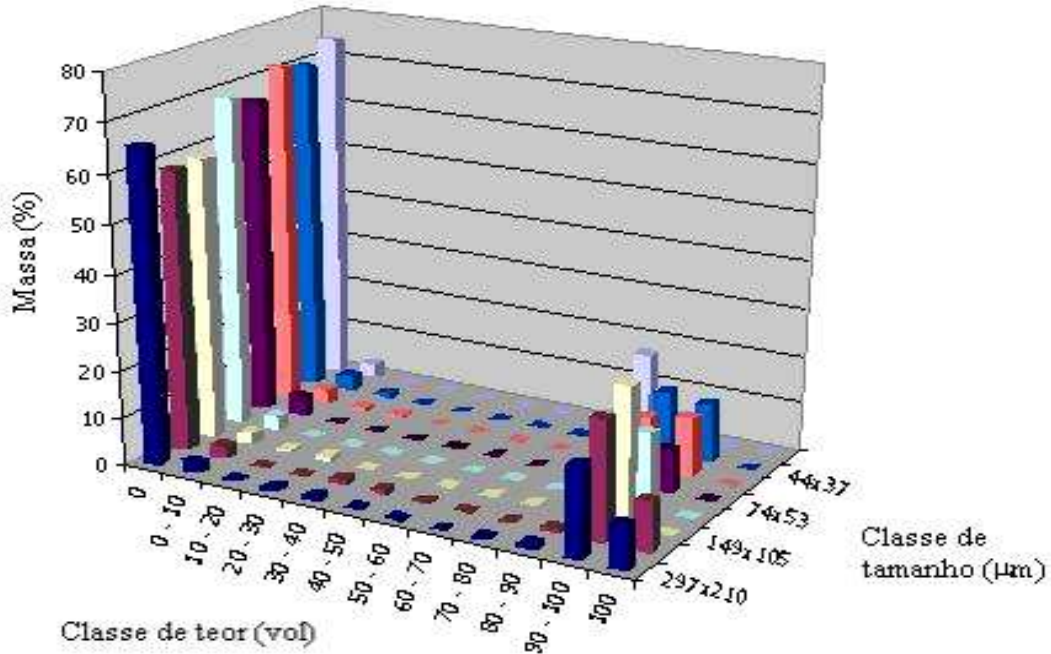


Figura V.13- Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em  $P_{80} = 150 \mu\text{m}$ .

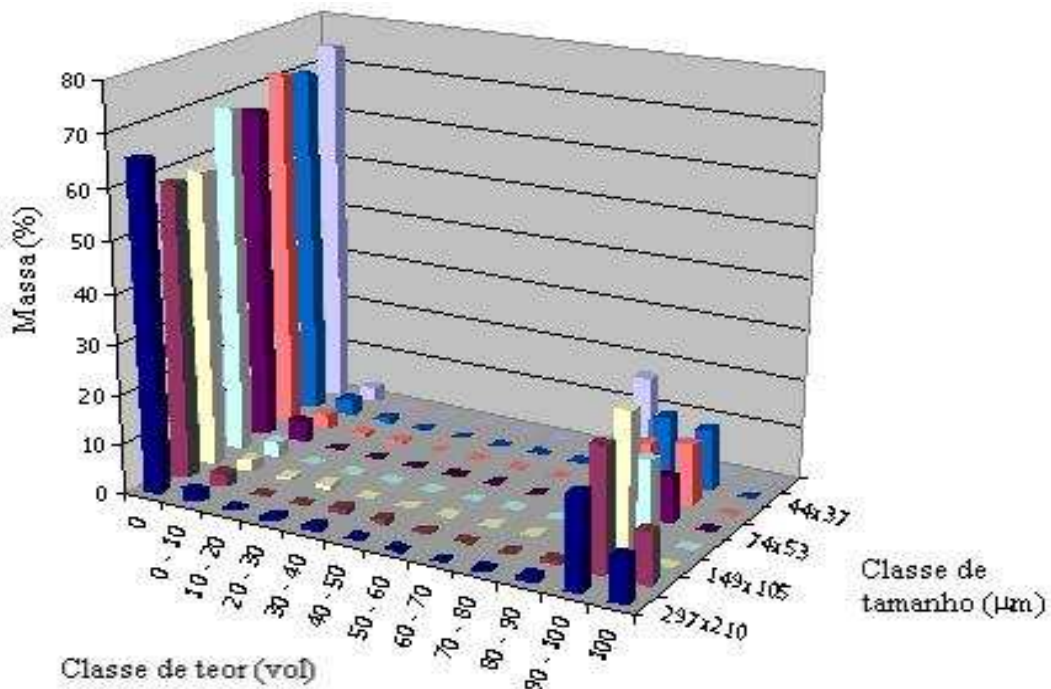


Figura V.14- Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em  $P_{80} = 105 \mu\text{m}$ .

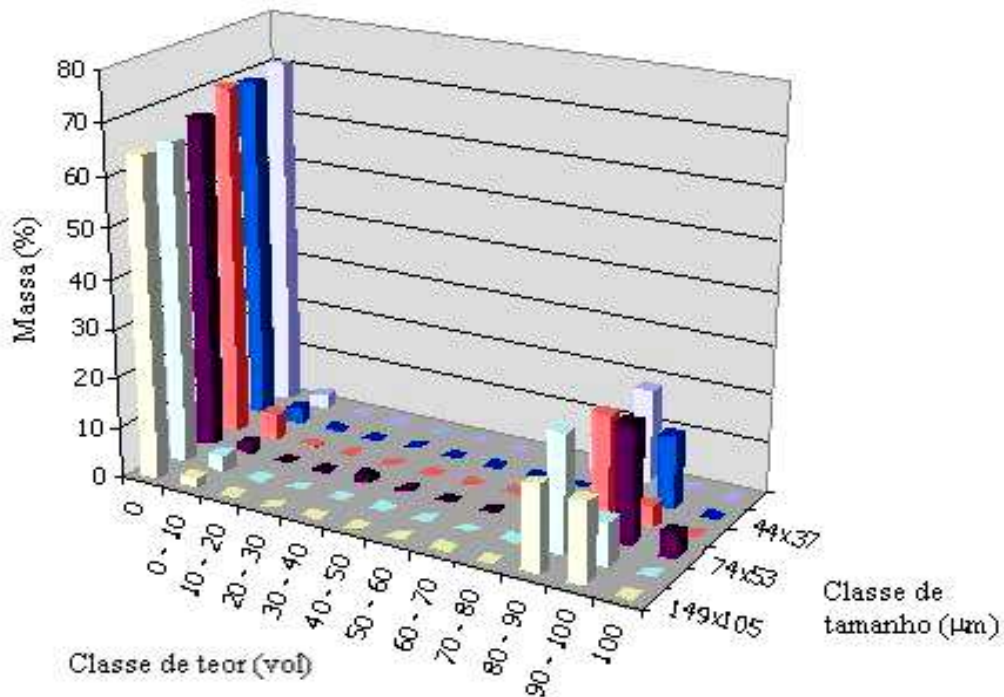


Figura V.15- Espectro de liberação, condicional por tamanho, após moagem em  $P_{80} = 75 \mu\text{m}$ .

Verifica-se que não há variações importantes entre os espectros gerados pelas amostras, mas observa-se que a fração mais grossa contém uma maior quantidade de partículas liberadas, que tendem a desaparecer com cominuição mais intensa. De forma geral, a moagem mais intensa pouco afeta a distribuição de composição das partículas, com uma pequena tendência a reduzir o teor em apatita das partículas mais ricas, que passam do predomínio daquelas contendo entre 90 % e 100 % da amostra com  $P_{80} = 150 \mu\text{m}$ , para o predomínio das que contêm de 80 % a 90 % de apatita, na amostra com  $P_{80} = 74 \mu\text{m}$ .

Como a liberação está estreitamente relacionada à complexidade textural da rocha mineralizada (King, 1982) espera-se que a textura, definida aqui como a geometria da interface entre as fases de interesse, se comporte de forma fractal do ponto de vista da análise de imagens. Isso implica que partículas compostas apresentem a mesma textura em qualquer magnificação. Na prática, e em relação à apatita do minério sílico-carbonatado, quanto maior a magnificação utilizada, maiores os detalhes da estrutura interna da fase e pior a liberação medida. Isso é, muito provavelmente o efeito responsável pela menor liberação medida nos tamanhos menores, como mostram as Figuras V.9 e V.13, V.14 e V.15.

Sem dúvida, pode-se concluir que os dados mais importantes advindos do processo de liberação da apatita neste minério é que a granulação mais grossa gera partículas liberadas da ganga e partículas de alto teor de apatita. Este tamanho de liberação é importante, pois favorece a separação da ganga silicática, das magnetitas e de parte dos carbonatos, em

tamanhos que podem ser produzidos facilmente por moagem convencional. Além disso, sabendo-se que a liberação incompleta impõe limites no teor e na recuperação, a análise do espectro de liberação foi de extrema importância para o conhecimento da proporção de partículas liberadas e a distribuição completa de composição de partículas, que incluem as partículas mistas e as de ganga liberada.

#### V.4- Flotação Direta da Apatita

##### V.4.1- Preparação das amostras para alimentação da flotação direta

As Tabelas V.3a e V.3b mostram a recuperação, o teor e a distribuição em massa dos principais elementos contidos nos produtos obtidos para as diferentes operações unitárias adotadas durante a preparação das amostras para os ensaios de flotação. O produto obtido, após a deslamagem, consistiu da alimentação dos circuitos de flotação.

Conforme os resultados mostrados nas Tabelas V.3a e V.3b pode-se observar que após a separação magnética, deslamagem e atrição ocorreram mudanças significativas nos teores de  $P_2O_5$ , CaO e MgO. Observa-se um incremento no teor de  $P_2O_5$  de 7,7% para 11,30%. A deslamagem removeu 44,79% do MgO, 50,05% de  $SiO_2$  e 18,59% do  $Fe_2O_3$  contido no minério *run of mine* (ROM), mas em contrapartida, acarretou uma perda significativa de fósforo, 27,14% do  $P_2O_5$  presente no ROM. A separação magnética de baixa intensidade removeu 53,05% do  $Fe_2O_3$ . A análise química completa da alimentação do circuito de flotação está apresentada na Tabela A2 no Anexo 2.

As diferentes operações unitárias resultaram em um produto, que foi alimentado no circuito de flotação coletiva com teor e recuperação de  $P_2O_5$  na faixa de 11,30% de 67,21%, respectivamente, como mostram as Tabelas V.3a e V.3b.

Tabela V.3a- Determinação quantitativa dos principais elementos contidos nos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias.

Operações Unitárias	Produtos	Teor (%)					
		$P_2O_5$	CaO	MgO	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$SiO_2$
	Alimentação	7,70	23,70	10,85	0,64	22,60	9,10
Separação Magnética	Produto não magnético	9,58	29,12	13,23	0,77	13,99	11,39
	Produto magnético	1,80	6,70	3,37	0,22	49,60	1,90
Atrição	Produto após atrição	9,58	29,12	13,23	0,77	13,99	11,39
Remoção da fração <37 $\mu$ m	Finos	6,40	23,80	14,83	1,02	12,80	13,90
	Alimentação do Circuito de flotação	11,30	32,90	11,47	0,59	9,10	6,60

Tabela V.3b - Recuperações em massa e metalúrgica dos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias.

Operações Unitárias	Produtos	Peso (%)	Distribuição (%)					
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
	Alimentação	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Separação Magnética	Produto não magnético	75,83	94,35	93,17	92,49	91,69	43,95	94,95
	Produto magnético	24,17	5,65	6,83	7,51	8,31	53,05	5,05
Atrição	Produto após atrição	75,83	94,35	93,17	92,49	91,69	43,95	94,95
Remoção da fração <37µm	Finos	32,77	27,23	32,90	44,79	52,2	18,56	50,05
	Alimentação do Circuito de flotação	43,07	67,21	60,27	47,68	39,1	25,36	44,91

#### V.4.2- pH de flotação

Os resultados obtidos sobre o efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, presentes no minério foscorítico, estão apresentados nas Tabelas V.4, V.5 e V.6.

De acordo com os resultados apresentados nas Tabelas V.4 e V.5 (ensaios efetuados respectivamente com 20 e 40% de sólidos), pode se observar que o aumento do tempo de residência faz com que as concentrações de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup> em solução aumentem, passando de 2,8 a 7,8 ppm de Ca<sup>2+</sup> e de 2,7 a 5,9 ppm de Mg<sup>2+</sup>, para um percentual de sólidos de 20% (Tabela V.4). Para uma polpa contendo 40% de sólidos, as concentrações aumentam de 9,5 para 13,7 ppm de Ca<sup>2+</sup> e de 4,4 para 6,4 ppm de Mg<sup>2+</sup> (Tabela V.5).

A Tabela V.6 apresenta os dados obtidos para um percentual de sólido de 70%. Observa-se que as concentrações dos íons de Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>, obtidas em solução, não sofreram aumento significativo com o aumento do tempo de residência, passando de 21,1 ppm a 22,0 ppm de Ca<sup>2+</sup> e de 6,7 ppm a 8,3 ppm de Mg<sup>2+</sup> para os tempos de 3 e 50 min, respectivamente.

Os resultados indicam que, para concentrações de sólidos na polpa de 20% e 40%, ocorreu um aumento da taxa de dissolução do minério com o aumento do tempo de residência e que para concentrações de sólidos na polpa de 70%, a taxa de dissolução do Ca<sup>2+</sup> permaneceu praticamente constante com o aumento da taxa de dissolução do minério e do tempo de residência (Figuras V.16 e V.17).

É importante notar que os valores das concentrações do Ca<sup>2+</sup> e do Mg<sup>2+</sup> são mais elevados para a polpa contendo 70% de sólidos (Figuras V.16 e V.17). Isso demonstra que



quanto maior a porcentagem de sólidos na polpa, maior será a concentração dos íons cálcio e magnésio em solução.

Outro fato a ser considerado é que os valores obtidos para o logaritmo da atividade do  $\text{Ca}^{2+}$  ( $\text{Log Ca}^{2+}$ ) tendem a crescer com o aumento do tempo de residência e com o percentual de sólidos, passando de  $-4,16 \text{ kmol/m}^3$  ( $t = 3 \text{ min}$ ) a  $-3,71 \text{ kmol/m}^3$  ( $t = 50 \text{ min}$ ) para a polpa contendo um teor de 20% de sólidos, e de  $-3,63 \text{ kmol/m}^3$  ( $t = 3 \text{ min}$ ) a  $-3,47 \text{ kmol/m}^3$  ( $t = 50 \text{ min}$ ) para polpa contendo 40% de sólidos. Isso indica que haveria uma maior concentração de cálcio em solução para um tempo de processamento mais longo do minério no circuito industrial. Para um percentual de sólidos de 70% constatou-se que o  $\text{Log Ca}^{2+}$  mantém-se constante e independe do tempo de condicionamento da polpa.

Tabela V.4- Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 20% de sólidos.

Tempo (min)	pH		Elementos (ppm)		Cálcio	
	Inicial	Final	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} (\text{kmol/m}^3)$	$\text{Log Ca}^{2+} (\text{kmol/m}^3)$
3	8,77	8,02	2,8	2,7	6,98E-05	-4,16
10	8,77	7,8	3,4	3,4	8,48E-05	-4,07
20	8,72	7,84	4,2	3,8	1,05E-04	-3,98
30	8,74	7,76	4,5	4,0	1,12E-04	-3,95
40	8,69	7,82	7,5	5,5	1,87E-04	-3,73
50	8,69	7,84	7,8	5,9	1,95E-04	-3,71

Tabela V.5- Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 40% de sólidos.

Tempo (min)	pH		Elementos (ppm)		Cálcio	
	Inicial	Final	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ca}^{2+} (\text{kmol/m}^3)$	$\text{Log Ca}^{2+} (\text{kmol/m}^3)$
3	8,07	7,83	9,5	4,4	2,37E-04	-3,63
10	8,22	7,86	10,0	4,8	2,49E-04	-3,60
20	8,17	7,94	10,2	4,9	2,54E-04	-3,59
30	8,17	7,92	11,5	5,8	2,87E-04	-3,54
40	8,01	7,92	12,1	6,1	3,02E-04	-3,52
50	7,95	7,87	13,7	6,4	3,42E-04	-3,47

Tabela V.6- Dados obtidos para as soluções filtradas, oriundas das polpas do minério com 70% de sólidos.

Tempo (min)	pH		Elementos (ppm)		Cálcio	
	Inicial	Final	Ca	Mg	Ca ( $\text{kmol/m}^3$ )	$\text{Log Ca}^{2+} (\text{kmol/m}^3)$
3	8,23	7,88	21,1	6,7	5,26E-04	-3,28
10	8,24	7,82	21,5	7,1	5,36E-04	-3,27
20	8,10	7,85	22,0	7,1	5,49E-04	-3,26
30	8,18	7,93	22,0	7,4	5,49E-04	-3,26
40	8,25	7,91	22,7	7,7	5,66E-04	-3,25
50	8,13	7,84	22,0	8,3	5,49E-04	-3,26



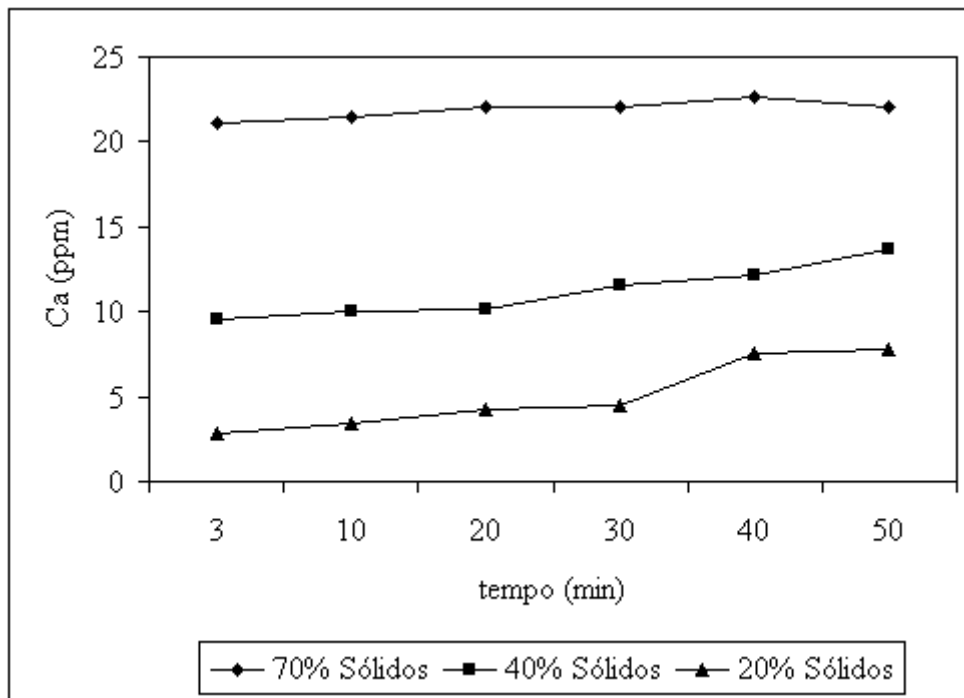


Figura V.16- Efeito do tempo de residência e do teor de sólidos sobre a concentração final de íons cálcio.

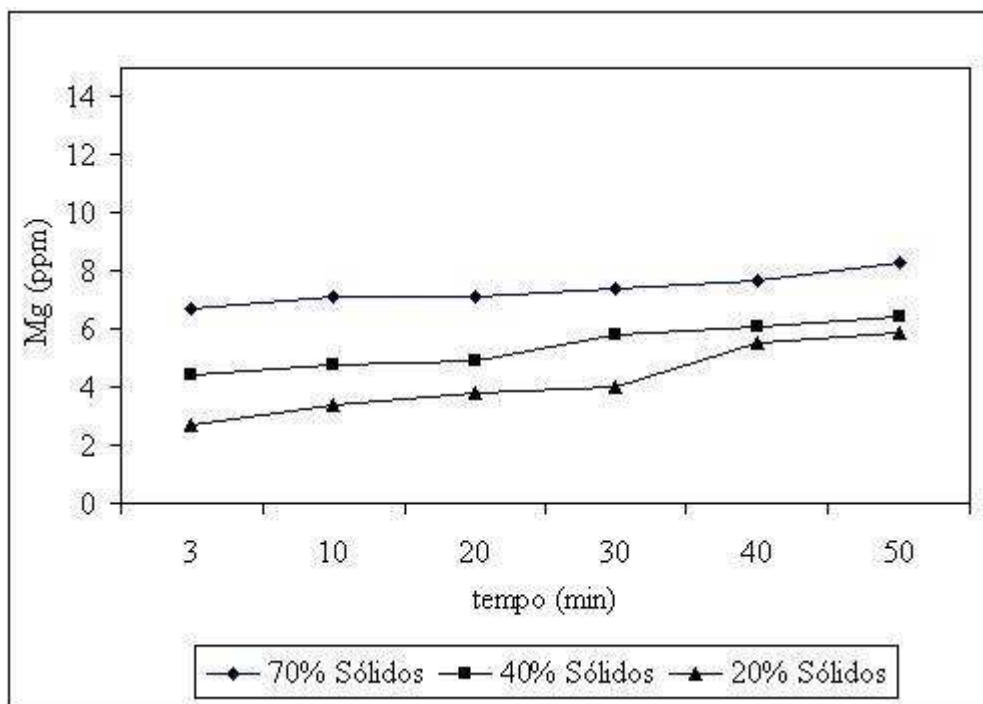


Figura V.17- Efeito do tempo de residência e do teor de sólidos sobre a concentração final de íons magnésio.

A partir dos dados apresentados nas Tabelas V.4, V.5 e V.6, os  $\text{Log Ca}^{2+}$  ( $\text{kmol/m}^3$ ) em função do pH final foram plotados no diagrama de estabilidade do sistema apatita-calcita-dolomita a  $25^\circ\text{C}$ , como mostram as Figuras V.18, V.19 e V.20.

Observando-se as Figuras V.18, V.19 e V.20 constata-se que os pontos plotados encontram-se no campo de estabilidade da apatita, não interceptando as curvas de estabilidade da dolomita e da calcita na faixa de pH final observado. Isso indica que a faixa de pH estudada, em torno de 8,0, seria o melhor pH de flotação, desde que as concentrações de cálcio em solução ficassem próximos dos valores apresentados nas Tabelas V.4, V.5 e V.6.

Por outro lado, os dados apresentados nas Figuras V.18, V.19 e V.20 indicam que com o aumento da concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  em solução, nessa faixa de pH, poderia ocorrer a precipitação da calcita sobre a superfície da apatita. Pode-se observar ainda que o aumento do pH na faixa do  $\text{Log Ca}^{2+}$  monitorada ( $-4,16 \text{ kmol/m}^3$  a  $-3,71 \text{ kmol/m}^3$  para 20% de sólidos;  $-3,63 \text{ kmol/m}^3$  a  $3,47 \text{ kmol/m}^3$  para 40% de sólidos e  $-3,28 \text{ kmol/m}^3$  a  $-3,26 \text{ kmol/m}^3$  para 70% de sólidos) seria prejudicial ao processo, uma vez que os pontos estariam próximos ao campo de estabilidade dos carbonatos, podendo ocasionar precipitações dessas espécies na superfície da apatita, vindo a interferir negativamente na etapa de flotação.

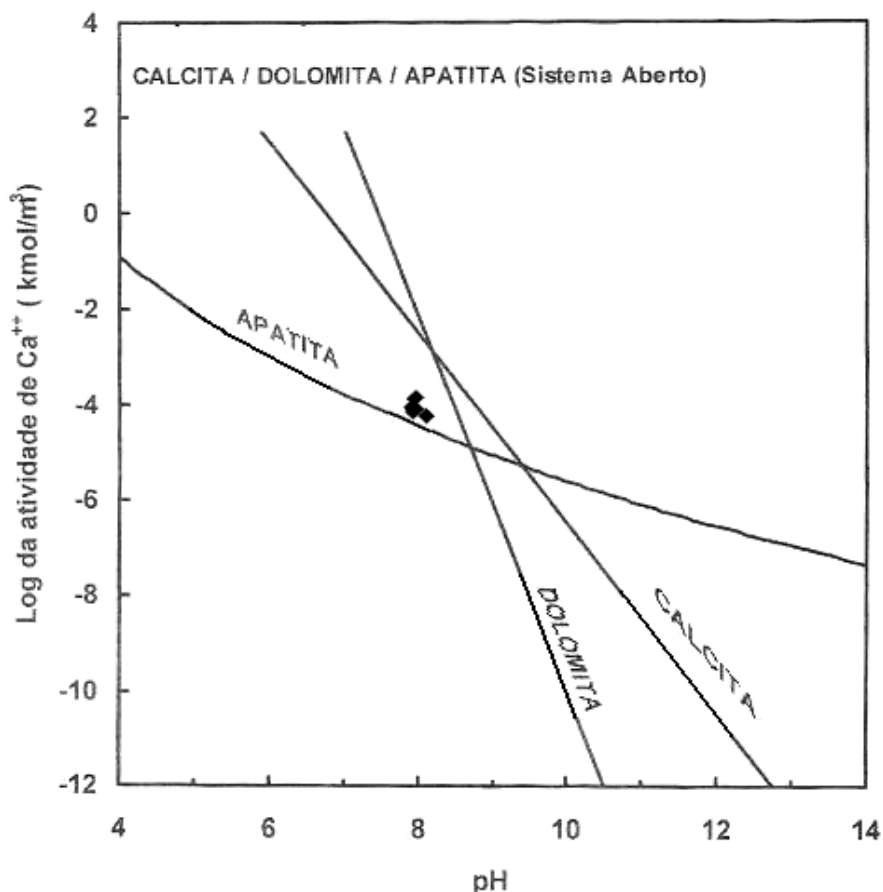


Figura V.18- Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os  $\text{Log Ca}^{2+}$  ( $\text{kmol/m}^3$ ) plotados, para o ensaio com 20% de sólidos.

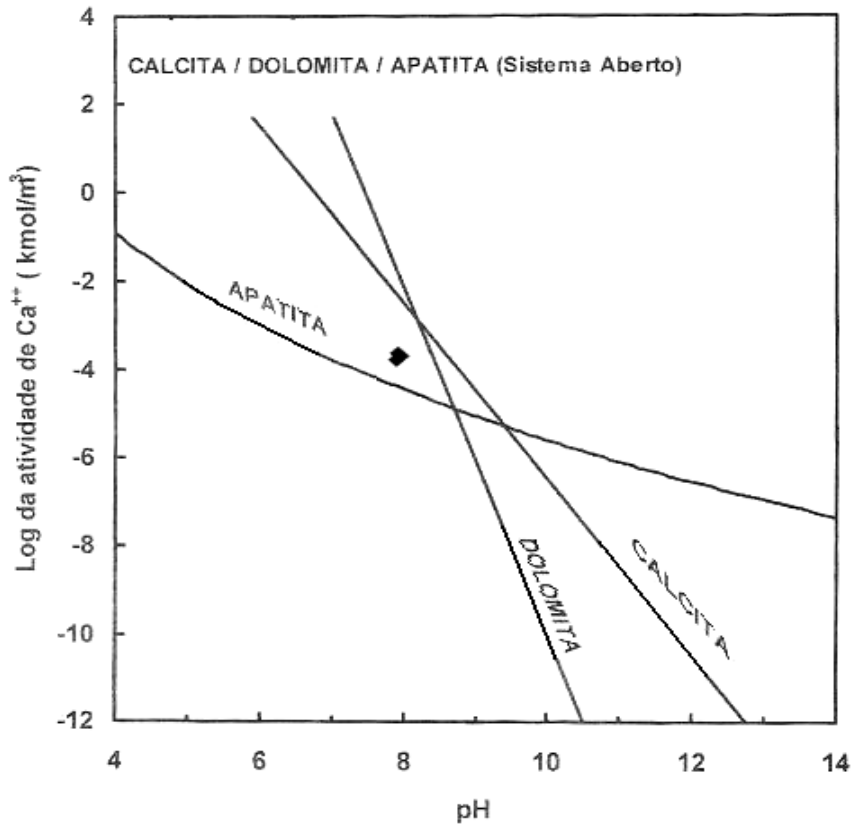


Figura V.19 - Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os Log  $\text{Ca}^{2+}$  (kmol/m<sup>3</sup>) plotados, para o ensaio com 40% de sólidos.

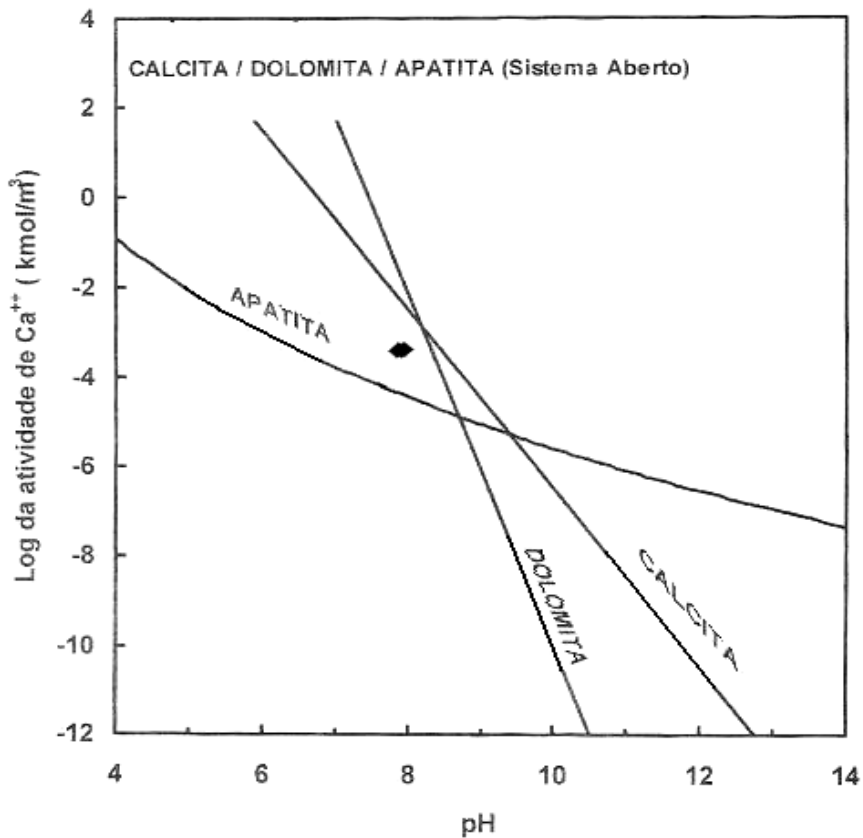


Figura V.20- Diagrama estabilidade apatita-dolomita-calcita mostrando os Log  $\text{Ca}^{2+}$  (kmol/m<sup>3</sup>) plotados, para o ensaio com 70% de sólidos.

#### V.4.3- Influência da granulometria de alimentação na recuperação e na seletividade do processo de flotação direta da apatita

Os resultados apresentados no histograma da Figura V.21 são relativos aos valores obtidos para o  $P_2O_5$ . Observa-se que o teor e a recuperação decrescem em função da diminuição da granulometria de alimentação, pois o resultado obtido para a amostra cominuída em  $P_{80}=250\ \mu\text{m}$  apresenta um teor de 14,07% e uma recuperação de 79,70%.

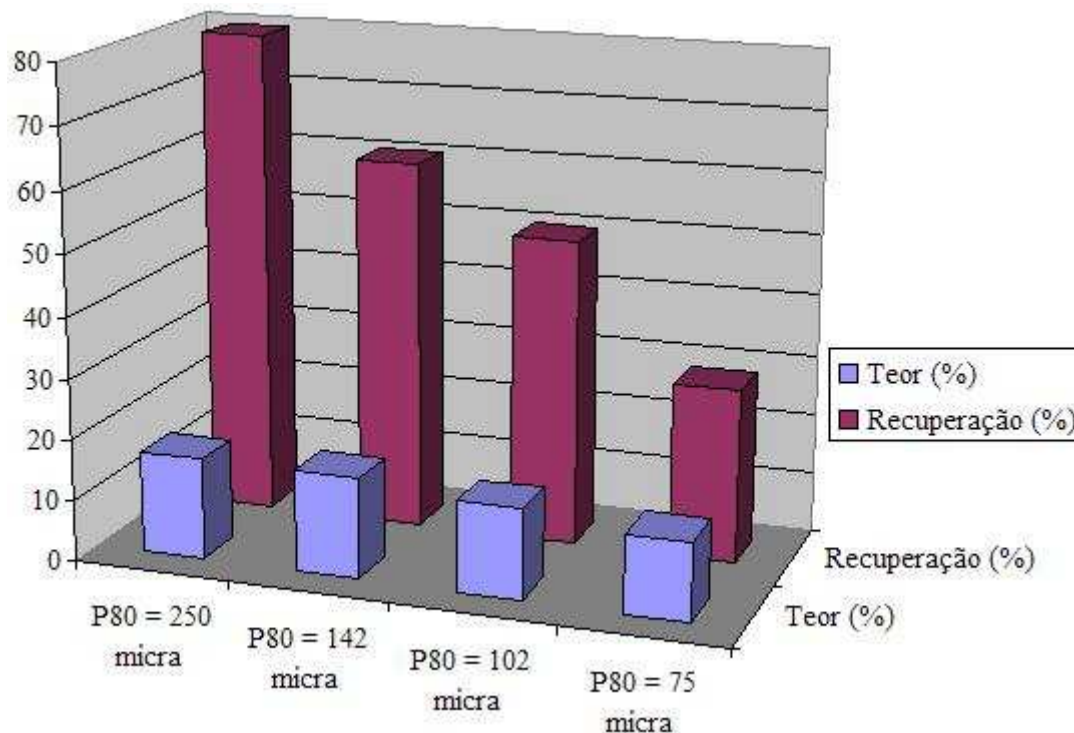


Figura V.21- Histograma apresentando os resultados da influência da granulometria de alimentação no processo de concentração da apatita por flotação direta, em termos de recuperação e teor de  $P_2O_5$ .

Com base nos resultados, pode-se afirmar que a diminuição da granulometria afetou a recuperação da apatita. Esse resultado já era esperado, pois de acordo com estudo de liberação (Figuras V.9, V.13, V.14 e V.15) ocorre uma diminuição da apatita liberada nas granulações mais finas.

Esses resultados corroboram os estudos realizados por Li *et. al.* (1993), Ahmed e Jameson (1985) e Hernániz & Calero (2001). Neles, os autores demonstraram que, no caso da flotação de minério de fosfato, o efeito do tamanho das partículas minerais envolvidas no processo de flotação pode ser mais acentuado, interferindo nos resultados de recuperação da apatita.

Além disso, outros fatores podem influenciar a seletividade do sistema. São eles: i) a medida que se diminui a granulometria, aumenta a relação área superficial/massa, ou seja, aumentam os sítios expostos da interface mineral/solução aptos para a adsorção de reagentes. Esse comportamento torna a adsorção muito pouco seletiva, ocasionando a hidrofobização das partículas de minerais de ganga; ii) quanto mais finas as partículas de ganga, mais facilmente elas são arrastadas para a camada de espuma que acompanha a trajetória das bolhas ascendentes, o que aumenta a contaminação do concentrado e; iii) a flotabilidade das partículas finas de apatita diminuem devido a dificuldade no contato com as bolhas de ar, motivadas pelo seu pequeno volume e a energia de colisão necessária para vencer a barreira energética, formada pela camada de hidratação que circunda partículas e bolhas (menor probabilidade de adesão).

#### V.4.4- Influência da adição do depressor/dispersante de silicatos na flotação direta da apatita

O histograma da Figura V.22 apresenta os resultados de flotação conduzidos na ausência e na presença do depressor/dispersante (Flomax).

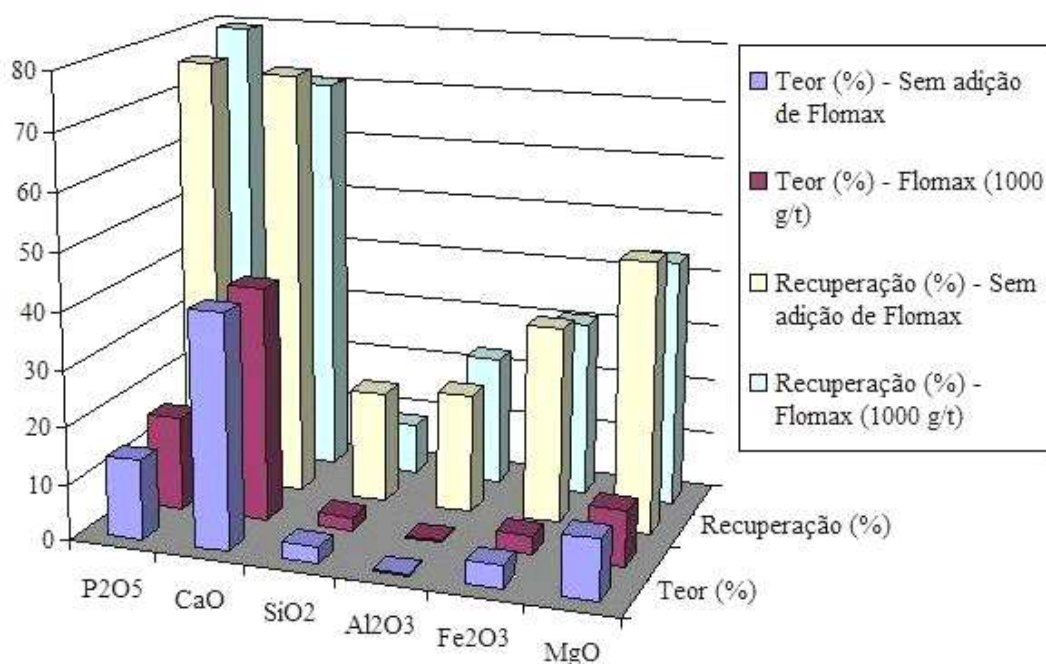


Figura V.22- Histograma mostrando os resultados da flotação direta da apatita, obtidos na ausência e na presença de Flomax.

Conforme pode ser observado na Figura V.22, a adição de Flomax acarreta no enriquecimento do concentrado de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que passa de 14,07% para 16,54%, e na diminuição do teor de sílica (0,44%), quando comparado ao teor obtido sem adição de Flomax (2,86%).

Esses resultados indicam que só a utilização do amido como depressor, não é eficaz na depressão dos filossilicatos e argilominerais, ainda remanescentes na alimentação da flotação.

A adição do Flomax minimiza a aderência de partículas ultrafinas na superfície de partículas grossas (este fenômeno é denominado de *slime coating*). Conforme já mencionado, a interação entre as partículas ultrafinas e grossas afeta a seletividade. Nesse caso, o Flomax atuou como dispersante e depressor da sílica, aumentando a recuperação da apatita.

Esses resultados corroboram a experiência vivida pela Vale, onde os *slimes*, derivados da decomposição da vermiculita, depositam na superfície da apatita, fazendo com que a mesma seja deprimida pelo amido (Guimarães e Peres, 1999).

#### V.4.5- Influência do tipo de coletor de apatita na flotação direta

De acordo com os resultados apresentados no histograma da Figura V.23 pode-se observar que a adição do coletor sulfossuccinamato de sódio permitiu um aumento significativo do teor de  $P_2O_5$  (18,37%), quando comparado aos teores alcançados com a adição de Hidrocol (14,64%) e com a mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio (16,54%). A melhor seletividade do sulfossuccinamato de sódio no processo pode ser explicada pelo fato dele possuir em sua fórmula química dois radicais catiônicos formadores de sais, diminuindo a competição entre apatita, calcita e dolomita pelo coletor presente na solução.

A Tabela V.7 apresenta a porcentagem dos minerais presentes na alimentação da flotação e nos concentrados provenientes da flotação direta, estimada a partir dos teores obtidos por FRX. Pode-se verificar que ocorre um aumento de 4,86% na porcentagem da apatita e uma diminuição de 4,91% na porcentagem da dolomita, quando o ensaio foi realizado com sulfossuccinamato de sódio.

Tabela V.7- Porcentagem dos minerais presentes na alimentação da flotação e nos concentrados provenientes da flotação direta com os coletores Hidrocol e sulfossuccinamato de sódio.

Produtos	Apatita (%)	Dolomita (%)	Calcita (%)	Minerais de Ferro (%)	Filossilicatos (%)
Alimentação da flotação	25,46	31,38	15,02	12,36	15,78
Flotação com Hidrocol	38,00	37,00	16,10	2,05	6,22
Flotação com sulfossuccinamato de sódio	42,86	32,09	16,83	2,27	4,75

O sulfossuccinamato de sódio é utilizado industrialmente como coletor no processo de concentração de minérios fosfáticos, misturados aos sais de ácidos graxos em proporções bem

menores, porque possuem um custo elevado. É importante ressaltar que a escolha do coletor mais adequado para determinado minério ainda é de natureza empírica, quer baseando-se em dados oferecidos pela literatura especializada ou baseando-se em experimentação intensiva com os coletores disponíveis.

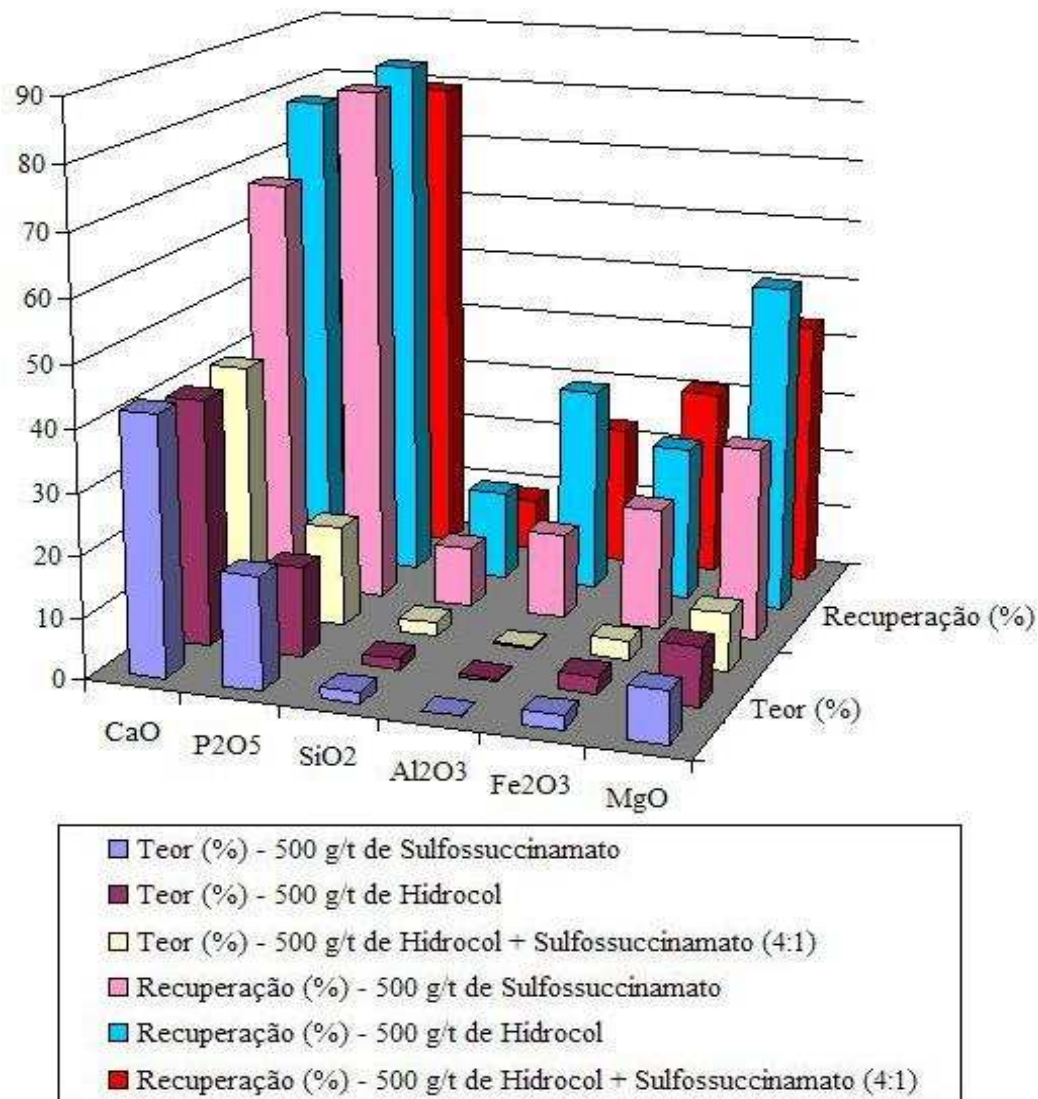


Figura V.23- Histograma mostrando os resultados da flotação direta da apatita como os coletores sulfossuccinamato de sódio, Hidrocol e mistura de Hidrocol com sulfossuccinamato de sódio na proporção 4:1.

#### V.4.6- Otimização do circuito de flotação direta da apatita

Como foi observado, o Flomax e o sulfossuccinamato de sódio melhoram a seletividade do processo de flotação (Figuras V.22 e V.23, respectivamente). É importante ressaltar que não foi obtido um resultado satisfatório, ou seja, um concentrado dentro das especificações para a indústria de ácido fosfórico. De modo geral, para o minério foscorítico a

seletividade foi pouco incrementada pelo uso dos depressores e coletores conhecidos. Nesse caso, o estudo da flotação de carbonatos ou flotação reversa da apatita seria recomendável.

Mas os resultados obtidos nas etapas anteriores (itens V.4.1, V.4.2 e V.4.3) foram de extrema importância para definir o pH (8,0), o  $P_{80}$  (250  $\mu\text{m}$ ) e o melhor sistema de reagentes para a flotação direta da apatita. De acordo, com esse sistema de reagente foi realizada a otimização do circuito de flotação direta com o objetivo de obter um produto constituído basicamente de apatita, calcita e dolomita, com uma recuperação de  $P_2O_5$  satisfatória, para ser alimentado no circuito de flotação reversa.

A otimização da flotação direta foi realizada em dois estágios de flotação (*rougher* e *cleaner*). O sistema de reagentes utilizado foi composto pelo depressor/dispersante Flomax (1000 g/t), o depressor amido (500 g/t) e o coletor sulfossuccinamato de sódio (700 g/t).

A Figura V.24 mostra que a flotação direta atingiu um teor máximo no concentrado *cleaner*, de  $P_2O_5$  de 17,90%, com uma recuperação no circuito de flotação de 85,87%. Observa-se também que o produto obtido é constituído essencialmente por apatita, calcita e dolomita. A análise química completa do concentrado *cleaner* obtido está apresentada na Tabela A3 no Anexo 2.

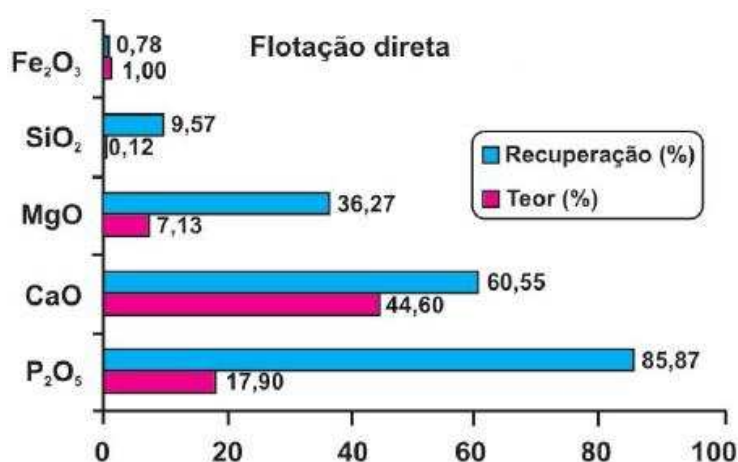


Figura V.24- Histograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa de flotação direta da apatita.

## V.5- Flotação Reversa da Apatita

### V.5.1- Preparação da amostra para alimentação da flotação reversa

A amostra utilizada na alimentação da flotação reversa (flotação dos carbonatos com depressão da apatita) foi o concentrado *cleaner* proveniente da flotação direta da apatita com



a seguinte especificação, em termo de seus principais constituintes: 17,90% de  $P_2O_5$ , 44,60% de CaO, 0,12% de  $SiO_2$ , 1,00% de  $Fe_2O_3$  e 7,13% de MgO (Figura V.24).

As Tabelas V.8a e V.8b apresentam as distribuições em massa e teor, bem como os percentuais dos elementos principais contidos nos produtos, respectivamente, para as diferentes operações adotadas. O material obtido, após a deslamagem, é alimentado no circuito de flotação reversa.

Conforme os resultados mostrados nas Tabelas V.8a e V.8b pode-se observar que após a deslamagem ocorreram mudanças nos teores de  $P_2O_5$ , CaO e MgO. Observa-se um incremento no teor de  $P_2O_5$  de 17,90% para 19,20% (a análise química completa da alimentação do circuito de flotação está apresentada na Tabela A4 no Anexo 2), mas em contrapartida, acarretou uma perda significativa de fósforo, 24,28% do  $P_2O_5$ , presente no concentrado da flotação direta.

A remoagem e a deslamagem do concentrado obtido na flotação direta resultou em um produto, que foi alimentado no circuito de flotação reversa, com teor e recuperação de  $P_2O_5$  de 19,20% e 75,73%, respectivamente, como mostram as Tabelas V.8a e V.8b.

Tabela V.8a- Recuperações em massa e metalúrgica dos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias.

Operações Unitárias	Produtos	Peso (%)	Distribuição (%)				
			$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$
Remoagem ( $P_{80} = 74 \mu m$ )	Produto remoído	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Remoção da fração $<20 \mu m$	Finos	29,40	24,28	28,45	33,86	25,16	29,40
	Alimentação do Circuito de flotação	70,60	75,73	71,55	66,14	74,84	76,48

Tabela V.8b- Determinação quantitativa dos principais elementos contidos nos produtos obtidos nas diferentes operações unitárias.

Operações Unitárias	Produtos	Teor (%)				
		$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$
Remoagem ( $P_{80} = 74 \mu m$ )	Produto remoído	17,90	44,60	7,13	1,00	0,12
Remoção da fração $<20 \mu m$	Finos	14,78	43,16	8,21	0,86	0,10
	Alimentação do circuito de flotação	19,20	45,20	6,68	1,06	0,13

### V.5.2- Efeito do pH da flotação na eficiência da flotação reversa

A Figura V.25 apresenta um histograma comparativo entre os resultados da flotação reversa, variando o pH da flotação. O valor de pH avaliado foi mantido desde o primeiro período de condicionamento com os reagentes coletores. Conforme pode ser observado, a

recuperação de  $P_2O_5$  diminui significativamente, em torno de 62,91%, quando a flotação foi realizada em  $pH = 6,0$  e 78,82% em  $pH = 7,0$ , em relação ao valor de recuperação de  $P_2O_5$  obtido em  $pH = 5,0$  (85,02%).

A flotação reversa em  $pH = 5,0$  apresenta um melhor resultado devido ao fato de ocorrer a minimização/precipitação dos íons  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  na superfície da apatita, aumentando a eficiência do processo. Isso pode ser observado na relação de estabilidade do sistema apatita-calcita e dolomita (Figura IV.5) (Somasundaran *et al.*, 1985). Essa relação mostra que para valores de  $pH$  menores que 8,2 a apatita é a espécie mais estável, quando comparada com os carbonatos. Dessa forma, é possível presumir que, se a apatita estiver em contato com um  $pH = 5,0$ , a fase mais instável (calcita e dolomita) não precipitariam na superfície da apatita ou provavelmente não ocorreria uma carbonatação.

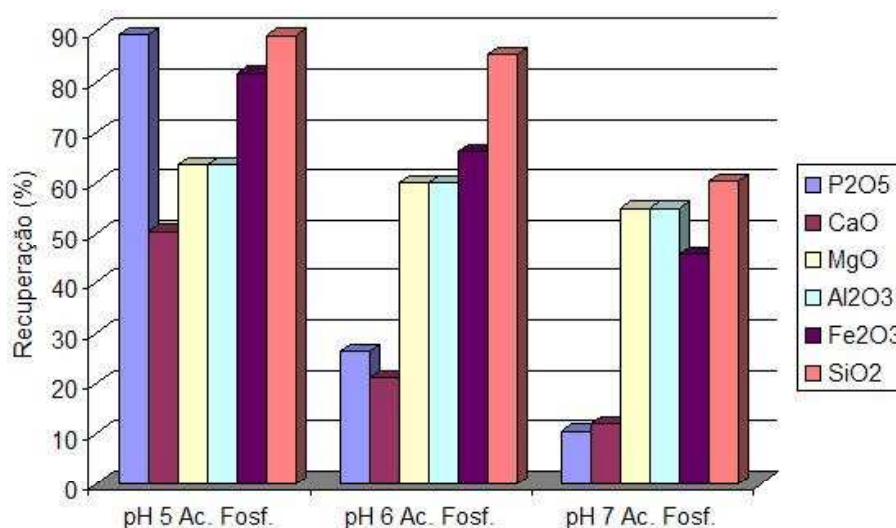


Figura V.25- Histograma comparativo entre os resultados da flotação reversa, variando o  $pH$  de flotação.

### V.5.3- Influência do tipo de ácido na depressão da apatita

O histograma, Figura V.26, apresenta os resultados da flotação reversa na presença do  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$  e  $H_2SiF_6$ . Observa-se que os experimentos realizados com  $H_3PO_4$  indicaram a melhor recuperação de fósforo (85,02%), quando comparados com os ensaios conduzidos com  $H_2SO_4$  (51,86%) e com  $H_2SiF_6$  (37%). Além disso, o consumo dos ácidos fluorsilícico e sulfúrico foi muito elevado, em torno de 41,07 kg/t e 35,50 kg/t, respectivamente, como mostra a Tabela V.9.

Acredita-se que a flotação reversa da apatita com  $H_3PO_4$  alcançou bons resultados, porque em  $pH = 5,0$  a espécie do ácido fosfórico predominante em solução é o íon  $H_2PO_4^-$  e este é provavelmente responsável pela depressão da apatita. Esse íon adsorve na superfície da

apatita e forma pontes de hidrogênio com moléculas de água, tornando-a hidrofílica, como foi demonstrado por Louzada *et al.* (2010). As ligações por pontes de hidrogênio são fortes no caso da apatita, mas em relação à dolomita, forma-se  $\text{CO}_2$  na superfície do mineral na faixa ácida de pH, de modo que a evolução do gás interfere nessas ligações por pontes de hidrogênio, tornando-as fracas. Desse modo, ocorre a adsorção do coletor e a flotação seletiva da dolomita, pois não há formação de  $\text{CO}_2$  na superfície da apatita (Tanaka *et al.*, 1988).

O uso de ácido sulfúrico e do ácido fluorsilícico não propiciaram a obtenção de concentrados com teores mais elevados de fósforo. Além disso, o uso do ácido sulfúrico favorece a taxa de dissolução dos carbonatos, pelo fato de ser um ácido mais forte. O aumento da dissolução proporcionaria o crescimento da presença de bolhas aderidas na superfície das partículas de carbonatos e também na apatita, diminuindo significativamente a seletividade do sistema.

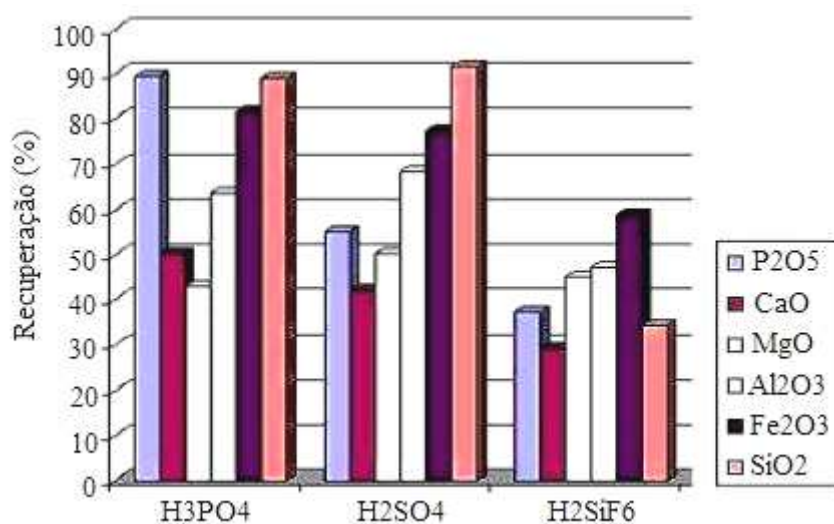


Figura V.26- Histograma comparativo entre os resultados da flotação reversa, variando os tipos de ácidos utilizados como depressores de apatita e reguladores de pH .

Tabela V.9- Consumo de ácido no processo de flotação reversa em pH = 5,0.

Tipo de ácido e proporção das misturas	Consumo
$\text{H}_3\text{PO}_4$	12,38 kg/t
$\text{H}_2\text{SO}_4$	35,50 kg/t
$\text{H}_2\text{SiF}_6$	41,07 kg/t

#### V.5.4- Influência da remoagem do concentrado *cleaner* no desempenho da flotação reversa

Conforme esperado, ocorreu uma recuperação muito baixa de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em torno de 9,30%, como mostra os resultados apresentados na Tabela V.10. A baixa seletividade se deve ao fato de que a superfície da apatita sem remoagem apresenta contaminantes, provenientes

da etapa de flotação direta, interferindo na interação do ácido fosfórico com a superfície da apatita, impedindo com que ele atue como depressor da apatita. Portanto, a remoagem é uma etapa essencial ao processo, pois se criaram superfícies isentas de contaminações.

Tabela V.10- Resultados dos ensaios de flotação reversa sem a etapa de remoagem.

Produtos	Massas (%)	Recuperação (%)					
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>
Concentrado de apatita	22,41	9,30	12,06	34,57	53,49	52,45	68,41
Rejeito	77,59	90,7	87,94	65,43	46,51	47,55	31,59

### V.5.5- Otimização do processo da flotação reversa

A otimização do processo foi realizada nas melhores condições definida pelos ensaios apresentados nos itens V.5.2, V.5.3 e V.5.4, ou seja, concentrado remoído a um P<sub>80</sub> = 75 µm e pH da polpa ajustado em 5,0 utilizando-se ácido fosfórico.

O resultado obtido no ensaio de flotação reversa proporcionou a obtenção de um concentrado de apatita com teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 38,11% (a análise química completa do concentrado de apatita obtido está apresentada na Tabela A5 no Anexo 2), com uma recuperação no circuito de flotação de 62,84%, como mostra a Figura V.27. A relação CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida no concentrado foi de 1,34. De acordo com os resultados obtidos na análise por FRX foi possível estimar que o concentrado obtido era constituído por: 89,77% de apatita, 2,33% de dolomita, 5,48% de calcita, 1,80% de minerais de ferro e 0,62% de filossilicatos.

Os critérios de escolha dos reagentes foram baseados em dados oferecidos pela literatura especializada (Johnston e Leja, 1978; Aquino *et al.*, 1985; Abramov *et al.*, 1993; Guimarães *et al.*, 2005; Louzada *et al.*, 2010) e pela experimentação intensiva.

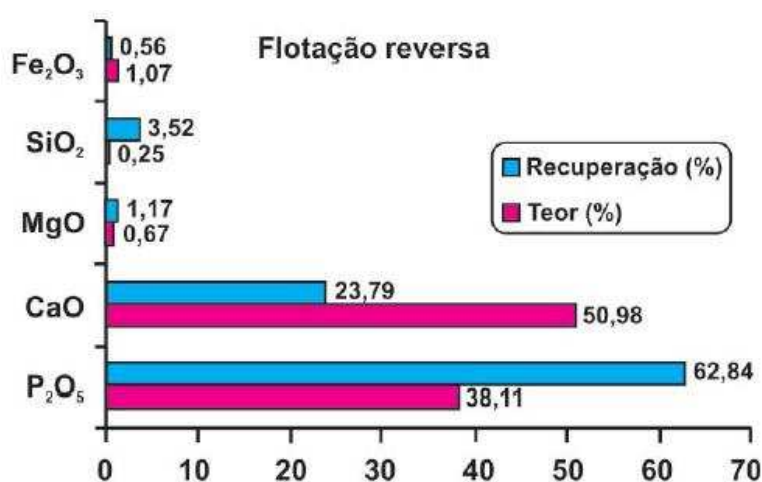


Figura V.27- Histograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa de flotação reversa da apatita.

## V.6- Apresentação do fluxograma definido para o processamento do minério foscorítico por flotação

O fluxograma, Figura V.28, apresenta as etapas de processo que foram utilizadas neste estudo.

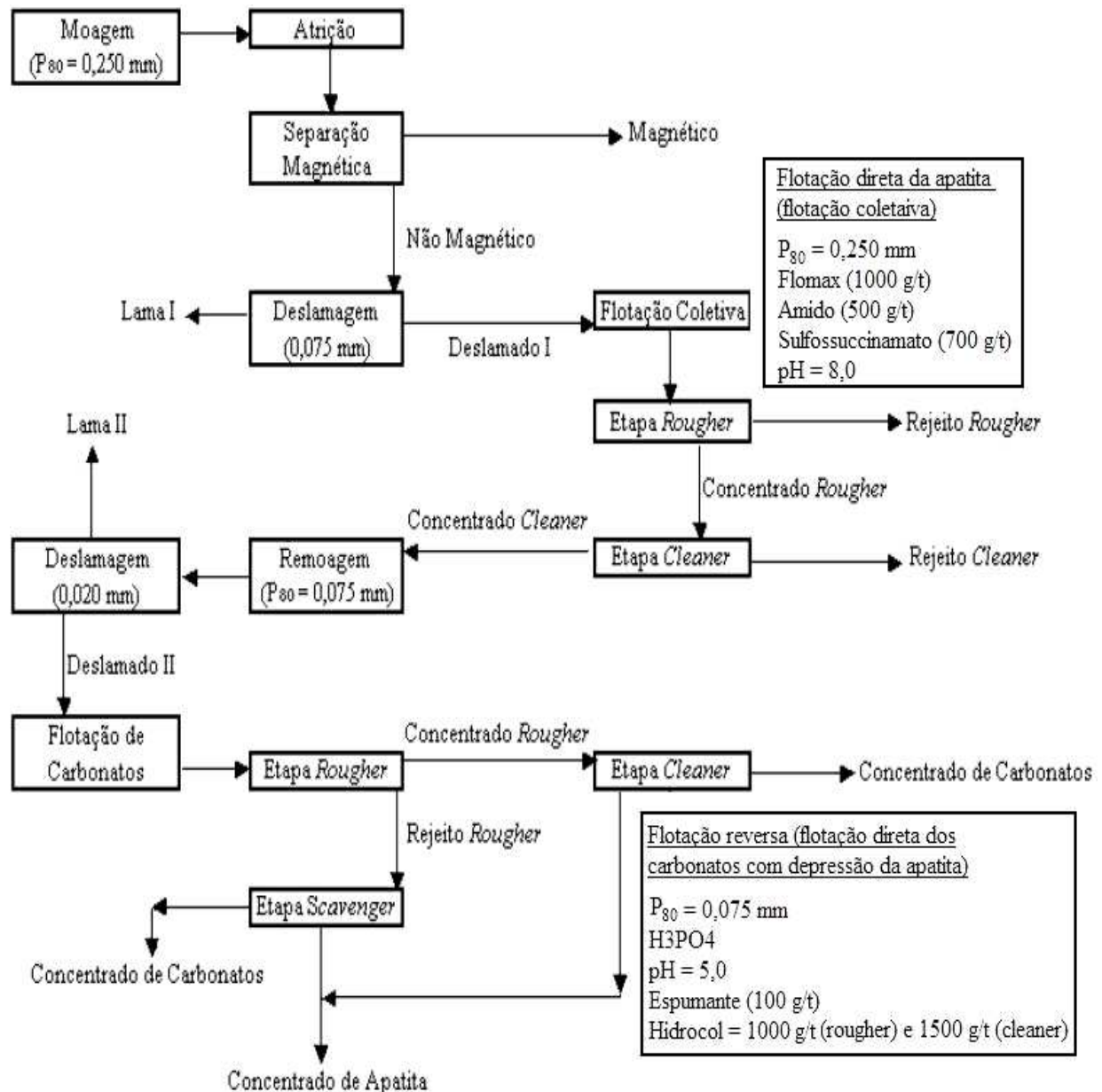


Figura V.28- Fluxograma final definido para o processamento do minério foscorítico por flotação.

Em termos de recuperação global, utilizando essa rota de processamento, é possível obter uma recuperação de 50,23% do  $P_2O_5$ , para um teor de 38,11% desse elemento no concentrado final de apatita. É importante ressaltar que as recuperações aumentarão quando o circuito de finos ou ultrafinos for incorporado ao processo de beneficiamento, uma vez que, as

lamas (Lama I + Lama II) do minério contêm aproximadamente 23% do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> global. Se for considerada uma recuperação metalúrgica conservadora de 35% do fósforo contido nas lamas, a recuperação atingirá 58%. A recuperação metalúrgica global do concentrado de apatita obtido na flotação reversa está apresentada na Tabela A6 no Anexo 2.

Considerando os resultados obtidos pode-se afirmar que a metodologia aplicada nesse estudo foi pertinente, ou seja, a flotação direta da apatita seguida da flotação direta de carbonatos pode ser considerada uma rota viável para a obtenção de um concentrado de apatita dentro da especificação da indústria de ácido fosfórico. Além disso, a metodologia aplicada nesse estudo pode ser estendida a outros depósitos de rocha fosfática e minérios relacionados a complexos carbonatíticos, em que os teores de fósforo são economicamente compatíveis, mas a presença da dolomita e/ou calcita e suas associações não permitem seu processamento e aplicação, sendo considerados como estéreis.

## V.7- Técnicas de Análises de Superfície

### V.7.1- Resultado da obtenção e preparação das amostras

As Tabelas V.11 e V.12 mostram a análise da composição química das partículas de apatita e dolomita, provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta, realizada por EPMA. De acordo com as Tabelas V.11 e V.12 pode-se observar que a composição total da partícula mostrou que tanto para apatita, quanto para a dolomita, não existem parâmetros de discriminação entre as duas amostras de partículas resultantes da flotação do minério em bancada. Isto indica que a metodologia adotada para obtenção das partículas de apatita e dolomita é consistente.

Tabela V.11- Composição média das apatitas obtidas por EPMA, em porcentagem (%).

Elementos	SiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SrO	MgO	FeO	BaO	Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	Cl
Concentrado	0,13	42,11	52,36	1,22	0,02	0,02	0,04	0,41	0,18	0,02	0,01
Rejeito	0,09	41,85	51,84	1,33	0,04	0,09	0,05	0,37	0,15	0,02	0,01

Tabela V.12- Composição média das dolomitas obtidas por EPMA, em porcentagem (%).

Elementos	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>
Concentrado	52,16	45,61	0,96	0,07	1,62	0,55
Rejeito	52,96	44,25	1,35	0,07	1,62	0,58

De acordo com o método utilizado para obtenção das partículas de apatita e dolomita foi possível obter partículas com purezas elevadas, atingindo 87,56% para as partículas de

apatita provenientes do concentrado de flotação, e 91,78% para as partículas de dolomita provenientes do concentrado de flotação, como mostra a Tabela V.13. A pureza foi calculada a partir da análise da composição química, das partículas de apatita e dolomita, realizada por EPMA (tabelas V.11 e V.12) e por FRX (Tabela V.13).

Tabela V.13- Composição química por FRX e a pureza calculada, para as partículas de apatita e dolomita obtidas do concentrado e do rejeito da flotação direta, em termos de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MgO.

Composição química	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	MgO	Pureza da Apatita	Pureza da Dolomita
Concentrado	36,87	20,01	87,56%	91,78%
Rejeito	34,50	18,65	82,44%	88,015

### V.7.2- Caracterização das partículas de apatita e dolomita por MEV/EDS

O objetivo desta análise foi investigar a morfologia, a topografia e outras feições superficiais presentes nas partículas que pudessem interferir no comportamento desses minerais durante o processo de flotação e consequentemente auxiliar na interpretação das análises de superfície por XPS e AFM.

As Figuras V.29 e V.30 mostram as imagens (BSE) das partículas de apatita proveniente do concentrado da flotação direta (apatita do concentrado) e as Figuras V.31 a V.33 mostram as imagens (BSE) das partículas de apatita proveniente do rejeito da flotação direta (apatita do rejeito).

A Figura V.29 mostra uma inclusão de clinopiroxênio em uma partícula de apatita do concentrado. As inclusões de clinopiroxênio indicariam a presença dos silicatos de cálcio, magnésio e ferro nas partículas de apatita.

A observação mais importante relativa ao estudo por MEV da superfície das partículas de apatita foi a questão dos recobrimentos. O principal mineral que ocorre como recobrimento é o silicato de cálcio, magnésio e ferro, como mostra as Figuras V.30 e V.31. A ocorrência desses recobrimentos é maior nas partículas de apatita do rejeito (Figura V.31) do que nas partículas de apatita do concentrado (Figura V.30). O espectro de EDS (Figura V.32) mostra uma mistura de minerais (carbonatos e apatita). A presença de um elevado pico de sílica neste EDS (Figura V.32) provavelmente é devido a contaminação com Flomax (metasilicato de sódio) ocorrida durante a etapa de flotação. A maior presença dos recobrimentos na superfície da apatita do rejeito indica que estes devem estar afetando sua flotabilidade.

Outro fato importante observado nas partículas de apatita do rejeito foi a presença de partícula com alta rugosidade, como mostra a Figura V.33. A rugosidade pode ser proveniente do recobrimento com silicato de cálcio, magnésio e ferro ou da dissolução incongruente da

apatita ou devido à precipitação de compostos provenientes da etapa de flotação. Provavelmente o aumento da rugosidade afeta a probabilidade de adesão das partículas de apatita às bolhas de ar (Parsonage & Watson, 1982) e, conseqüentemente, diminuiria a sua flotabilidade.

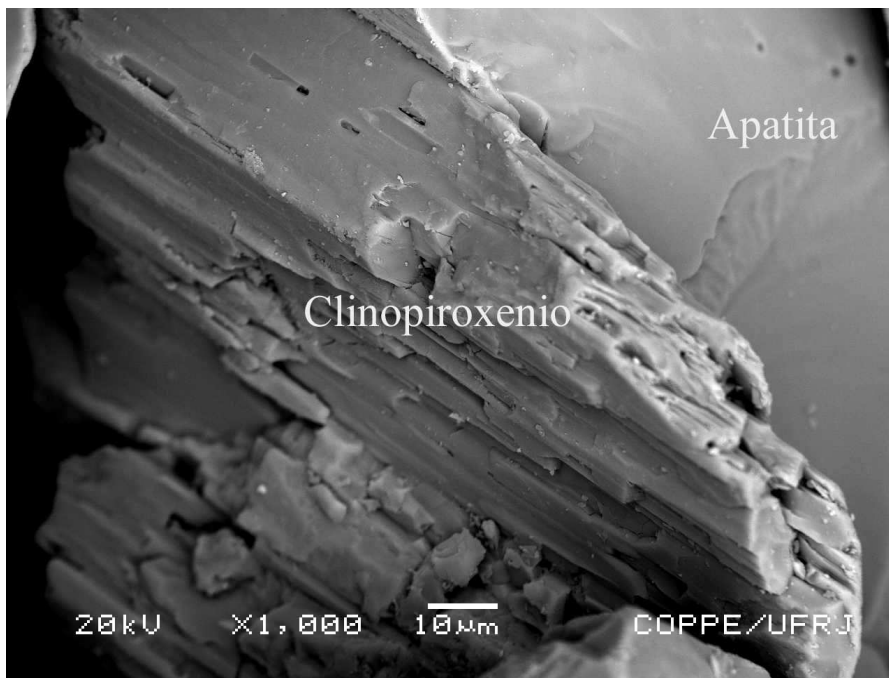


Figura V.29- Imagem (BSE) mostrando uma inclusão de clinopiroxênio na partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta.

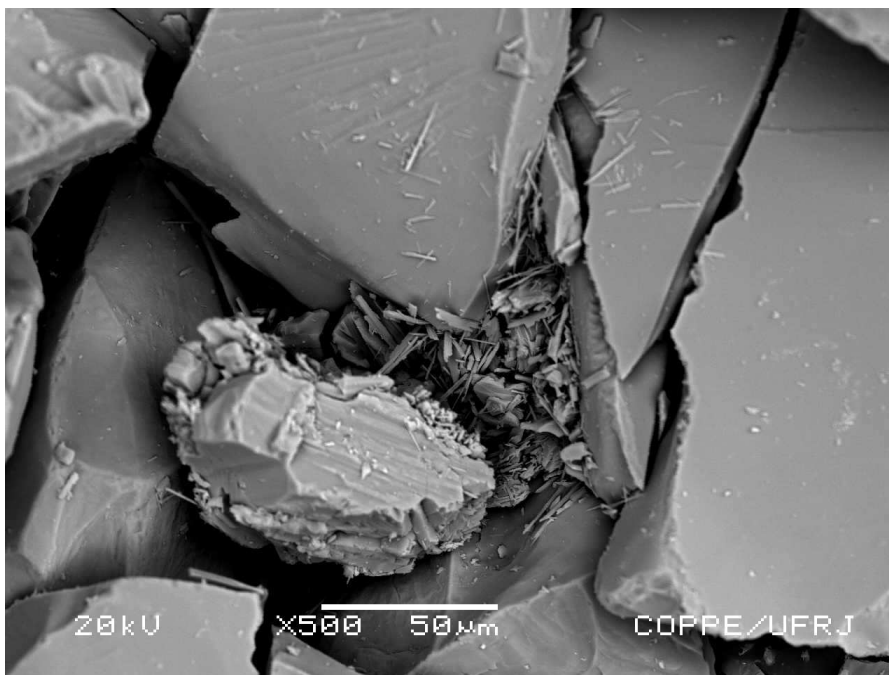


Figura V.30- Imagem (BSE) mostrando a partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, com recobrimento de silicato de cálcio, magnésio e ferro.



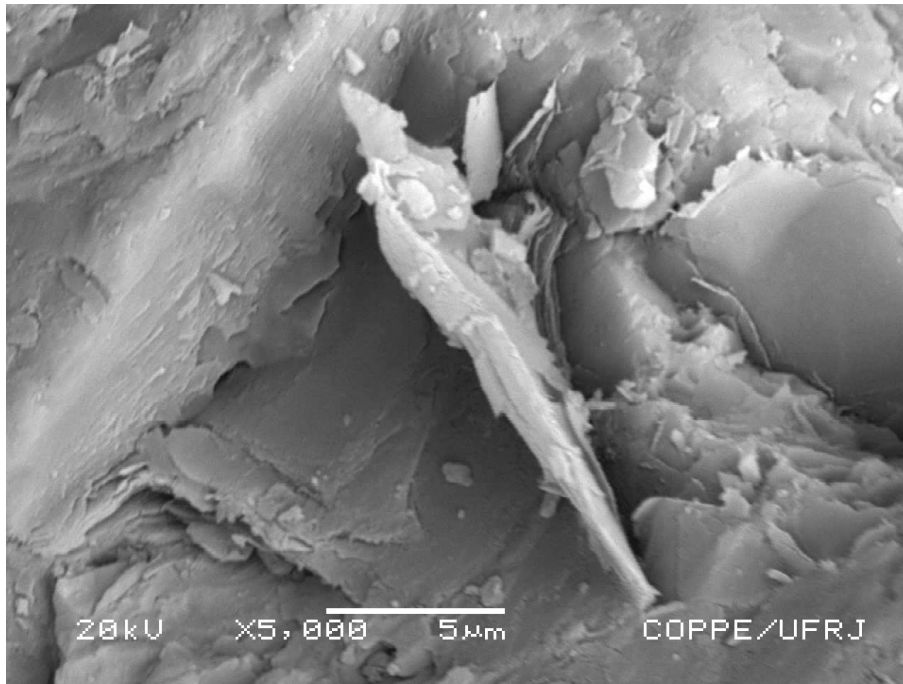


Figura V.31- Imagem (BSE) mostrando uma placa de silicato de cálcio, magnésio e ferro na superfície da partícula de apatita proveniente do rejeito da flotação direta.

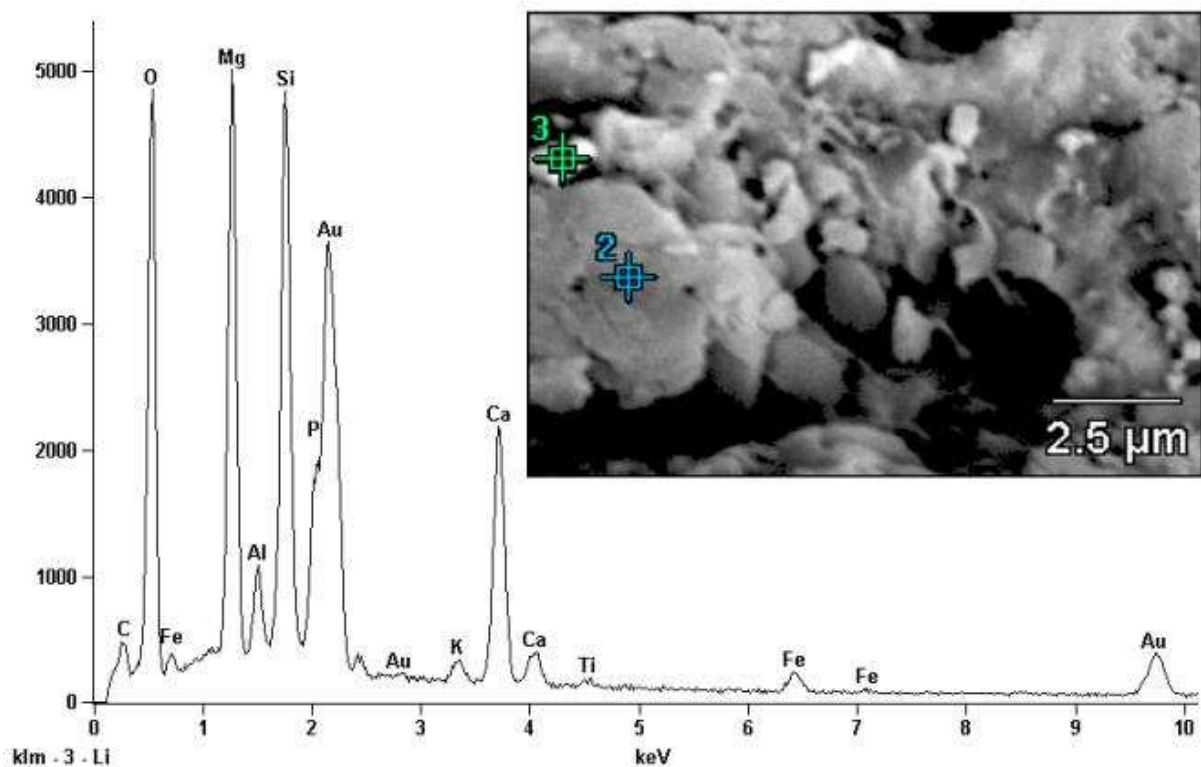


Figura V.32- Imagem (BSE) e espectro de EDS (ponto 3) de uma partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando a presença de uma mistura de minerais (carbonatos e apatita) e a contaminação com Flomax (metasilicato de sódio), indicada pelo elevado pico de silício.

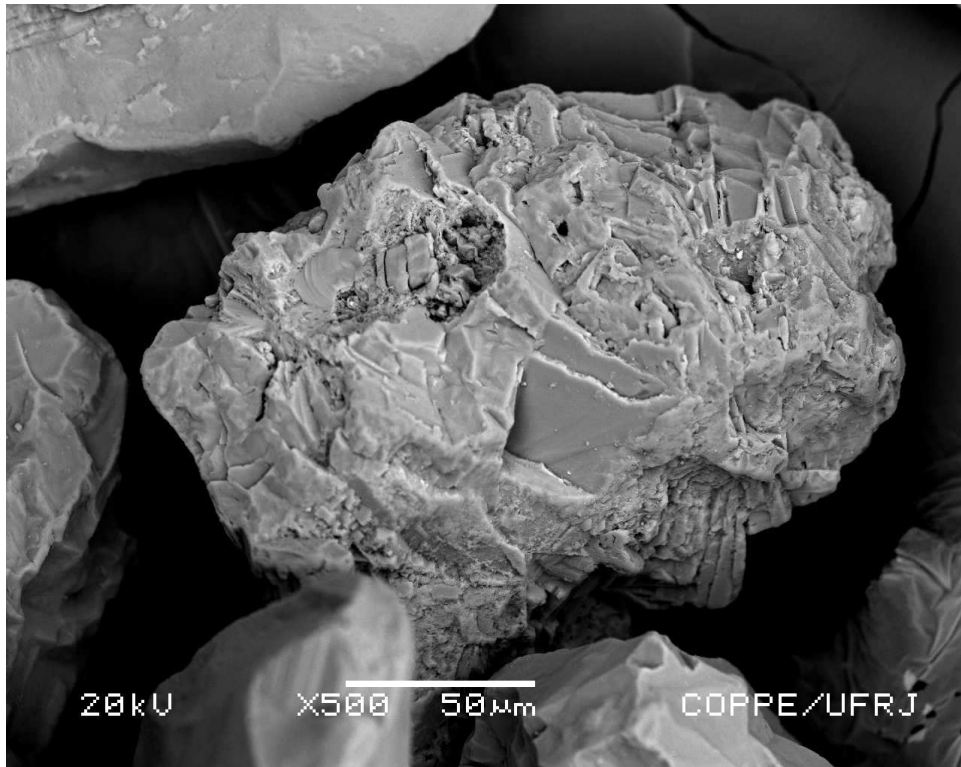


Figura V.33- Imagem (BSE) mostrando a superfície da partícula da apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, com alta rugosidade.

A Figura V.34 mostra as imagens (BSE) das partículas de dolomita provenientes do concentrado de flotação (dolomita do concentrado) e as Figuras V.35 a V.37 mostram as imagens (BSE) das partículas de dolomita provenientes do rejeito de flotação (dolomita do rejeito).

A feição mais importante observada na superfície das dolomitas do concentrado foi a presença de inclusões parcialmente expostas de apatita, como mostra a Figura V.34. Em muitas partículas há mais de uma inclusão visível (Figura V.34).

É importante destacar que as partículas de dolomita com as inclusões de apatita são mais comuns nas partículas do concentrado do que nas partículas do rejeito (Figura V.35). A maior frequência de inclusões de apatita na dolomita do concentrado, em relação ao rejeito, sugere que essas apatitas parcialmente expostas estejam aumentando a flotabilidade da dolomita, apesar das pequenas áreas representadas pelas inclusões.

Outra característica observada foi a presença de feições de dissolução na superfície das partículas de dolomita e de calcita, provenientes do rejeito. Algumas dessas partículas tiveram sua superfície significativamente modificada, como mostra as Figuras V.36 e V.37. As dissoluções da dolomita e da calcita aumentam a concentração dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na

solução que podem ser adsorvidos pela apatita alterando sua flotabilidade (Barros, 1997; Guimarães *et al.*, 2005).

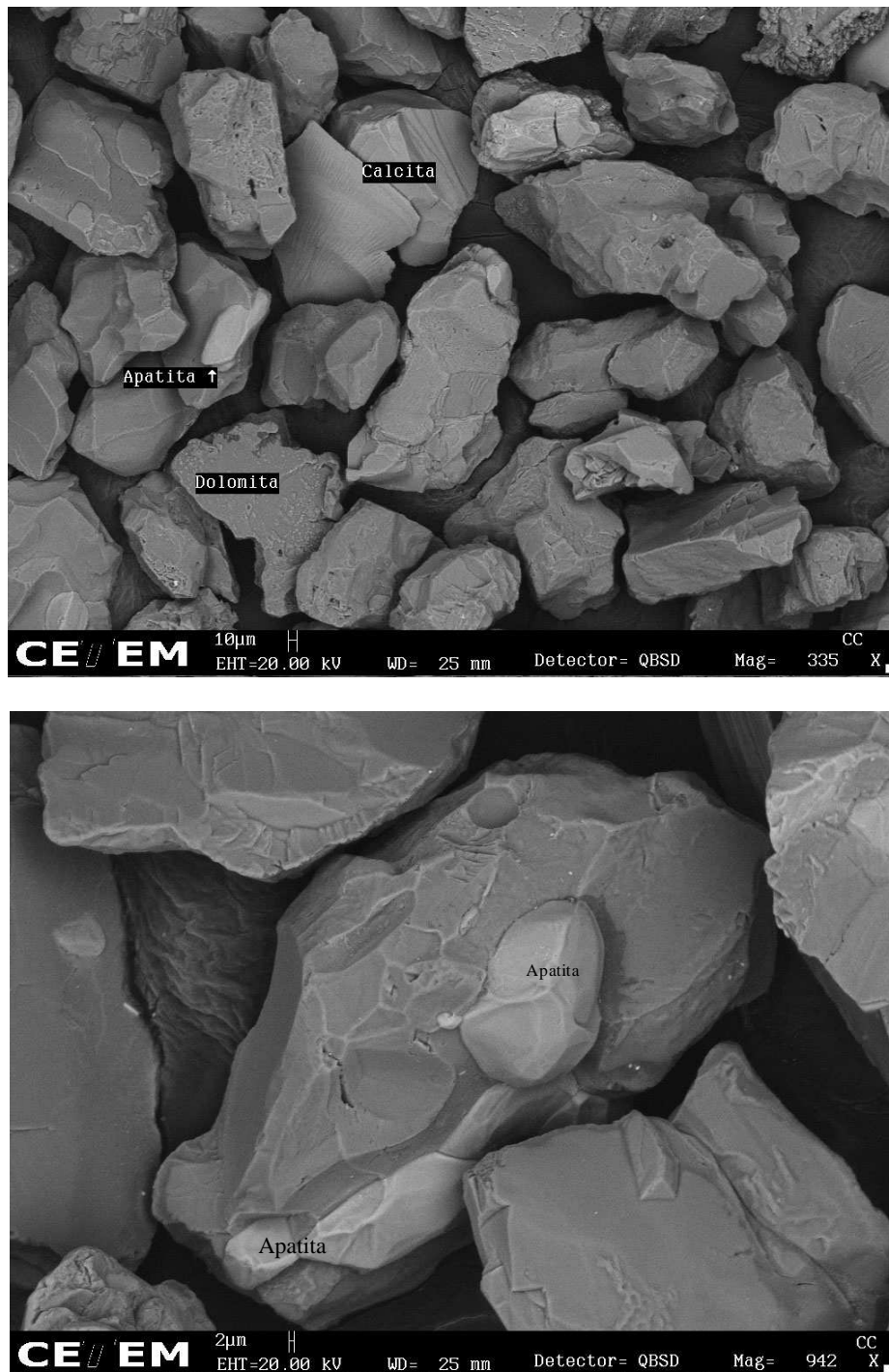


Figura V.34- Imagem (BSE) mostrando a visão geral das partículas de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando as inclusões expostas de apatita.

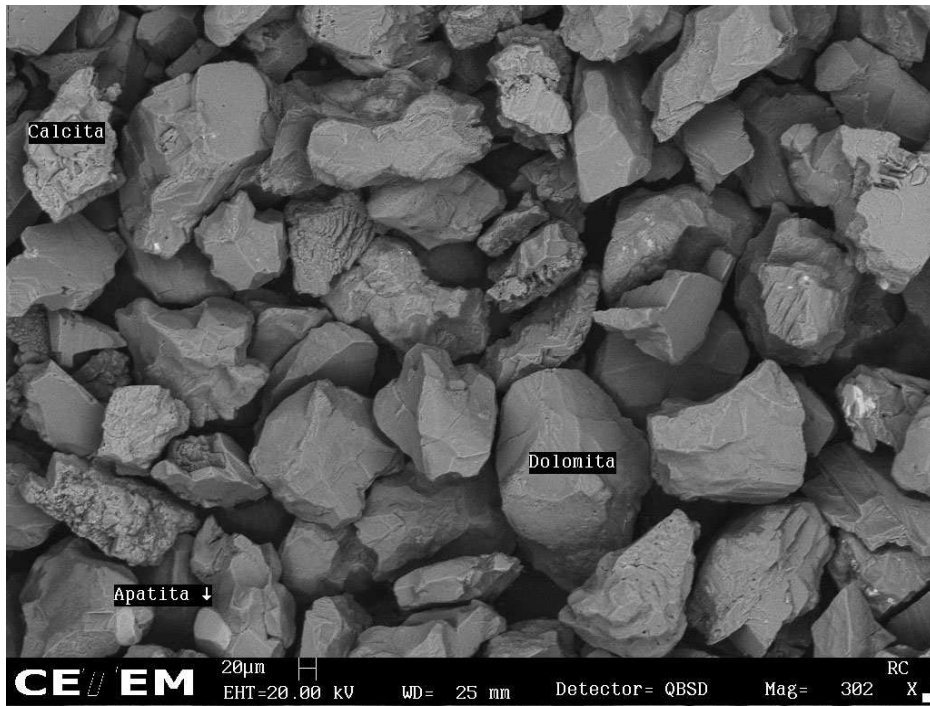


Figura V.35- Imagem (BSE) mostrando a visão geral das partículas de dolomita, provenientes do rejeito da flotação direta, mostrando uma inclusão exposta de apatita.

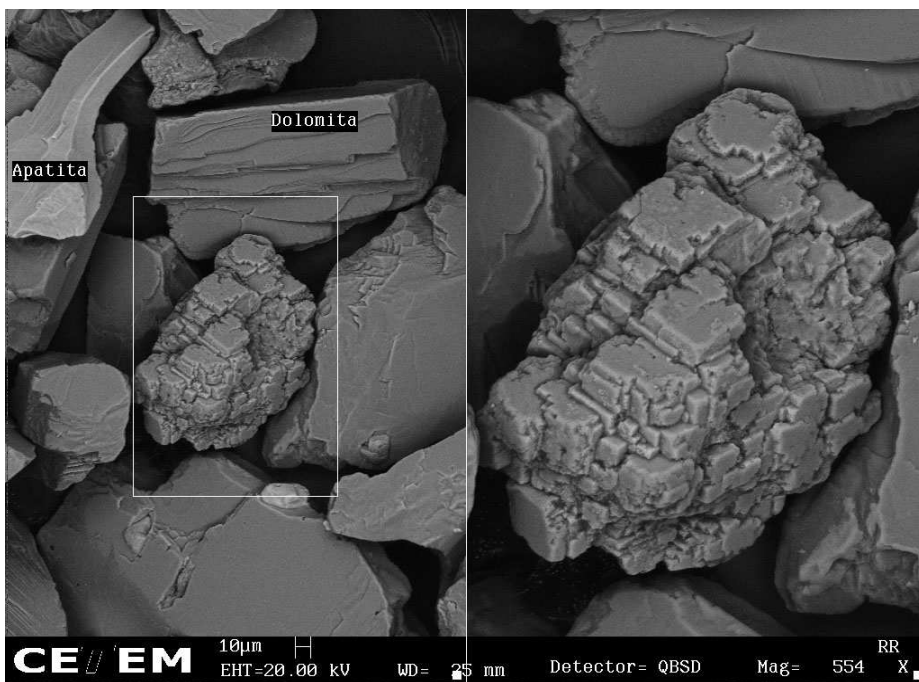


Figura V.36- Imagem (BSE) da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, destacando as feições de dissolução.

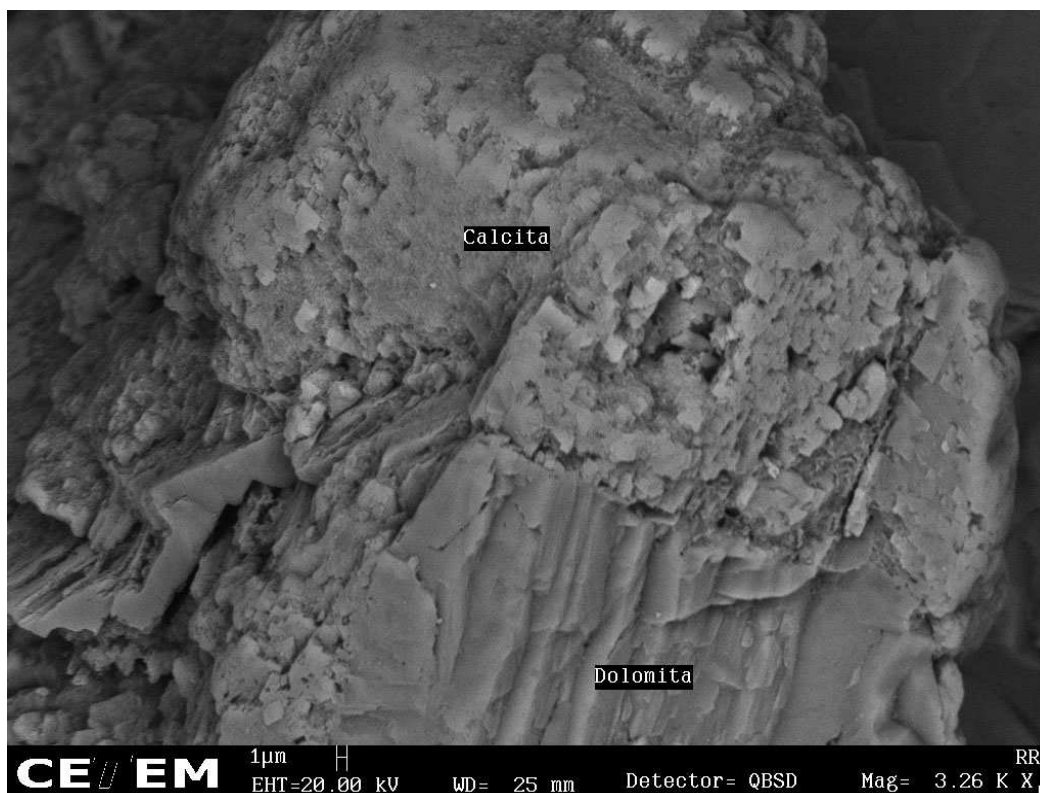


Figura V.37- Imagem (BSE) da partícula de dolomita, provenientes do rejeito da flotação direta, associada à calcita, com feições de dissolução.

### V.7.3- Resultado da composição química de superfície das partículas de apatita e dolomita por XPS

A Figura V.38 apresenta os espectros gerais para as partículas de apatita proveniente do concentrado de flotação direta (apatita do concentrado) e do rejeito de flotação (apatita do rejeito), respectivamente. De acordo com a Figura V.38 observa-se que, pela diferença de intensidade dos picos, as partículas de apatita do concentrado possuem uma maior concentração de cálcio (Ca 2s), fósforo (P 2p), flúor (F 1s) e uma menor concentração de magnésio (Mg 2s) e silício (Si 2s) quando comparadas com as partículas de apatita do rejeito. Entretanto, essa diferenciação será melhor observada através dos cálculos de concentração atômica superficial realizada com base nos espectros de detalhamento (Figuras V.39 a V.45).

De acordo com os espectros de detalhamento observa-se que: i) os espectros de energia do Mg 2s (Figura V.41) e do Si 2s (Figura V.45) foram deconvolvidos em dois picos, para as partículas de apatita do concentrado e do rejeito; ii) os espectros de energia de ligação do oxigênio (O 1s) (Figura V.40) e do Ca 2s (Figura V.44) foram deconvolvidos em três picos, para as partículas de apatita do concentrado e do rejeito; iii) os espectros de energia de ligação do P 2p (Figura V.42) e do F 1s (Figura V.43) foram deconvolvidos em um pico, para as partículas de apatita do concentrado e do rejeito; e iv) o espectro de energia de ligação do

carbono (C 1s) (Figura V.39) foi deconvolvido em um pico para as partículas de apatita do concentrado e em dois picos para as partículas de apatita do rejeito.

Comparando os picos deconvolvidos das partículas de apatita do concentrado com os picos deconvolvidos das partículas de apatita do rejeito observa-se que há uma distinção entre as áreas abaixo da curva de cada pico deconvolvido. Isso indica que ocorreu alguma alteração na superfície da apatita.

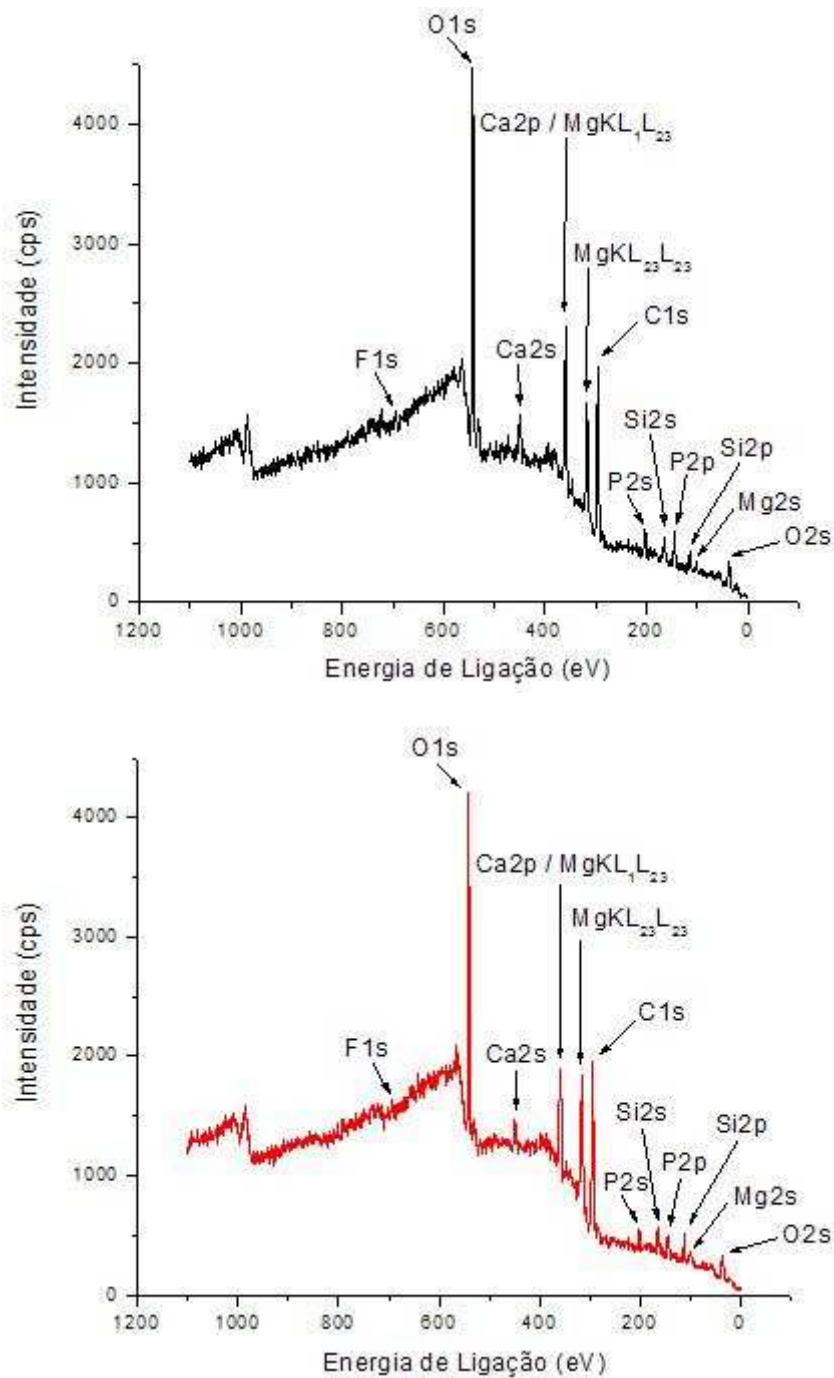


Figura V.38- Espectros de XPS das partículas de apatita, proveniente do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.



É importante ressaltar que, uma grande quantidade de partículas foi analisada ao mesmo tempo, com os resultados possuindo representatividade estatística. A grande dificuldade na identificação de várias espécies encontradas reside no fato das amostras serem naturais e terem passado por um processamento, o que pode ter alterado suas características superficiais.

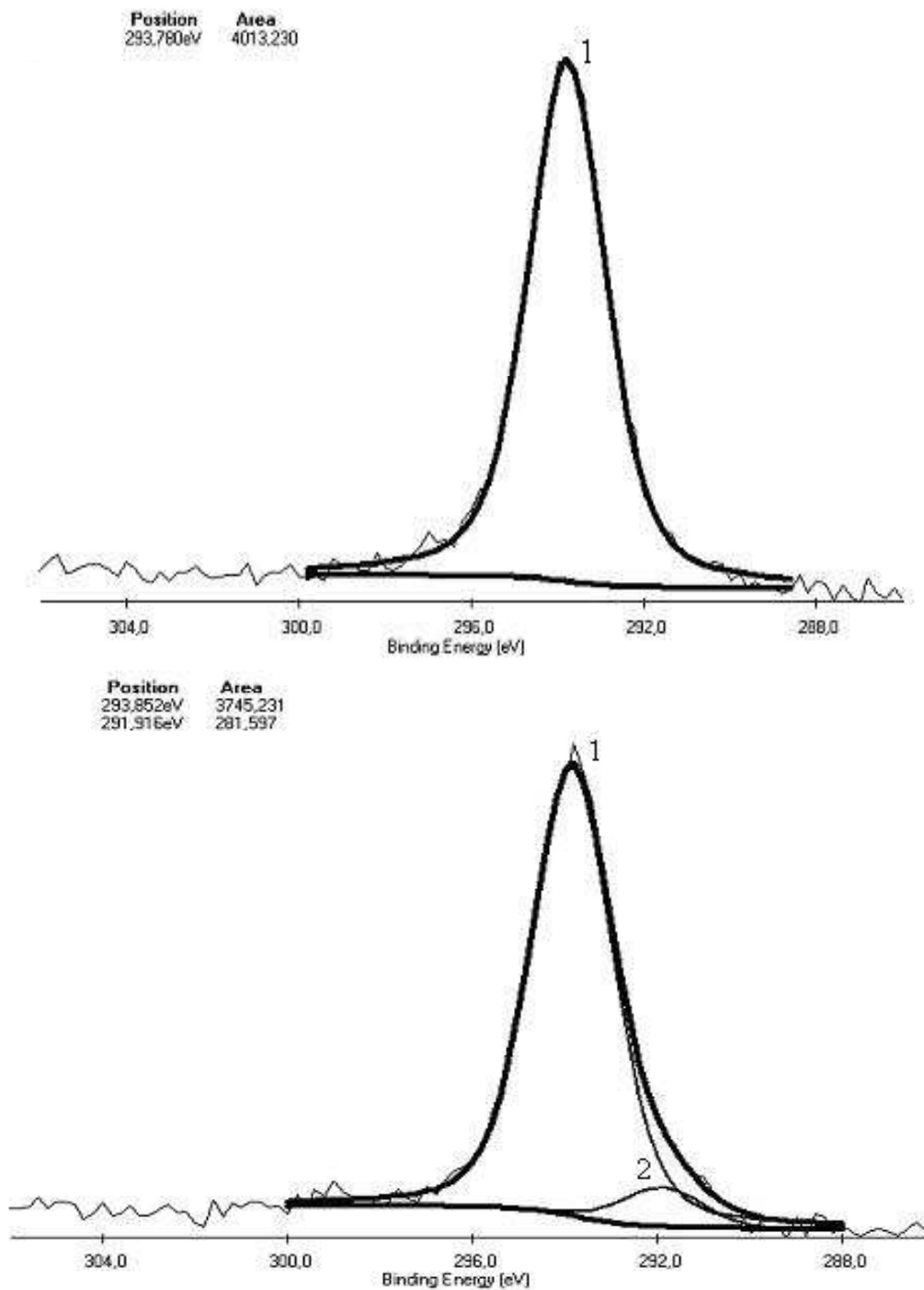


Figura V.39- Espectro de energia de ligação do carbono (C 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

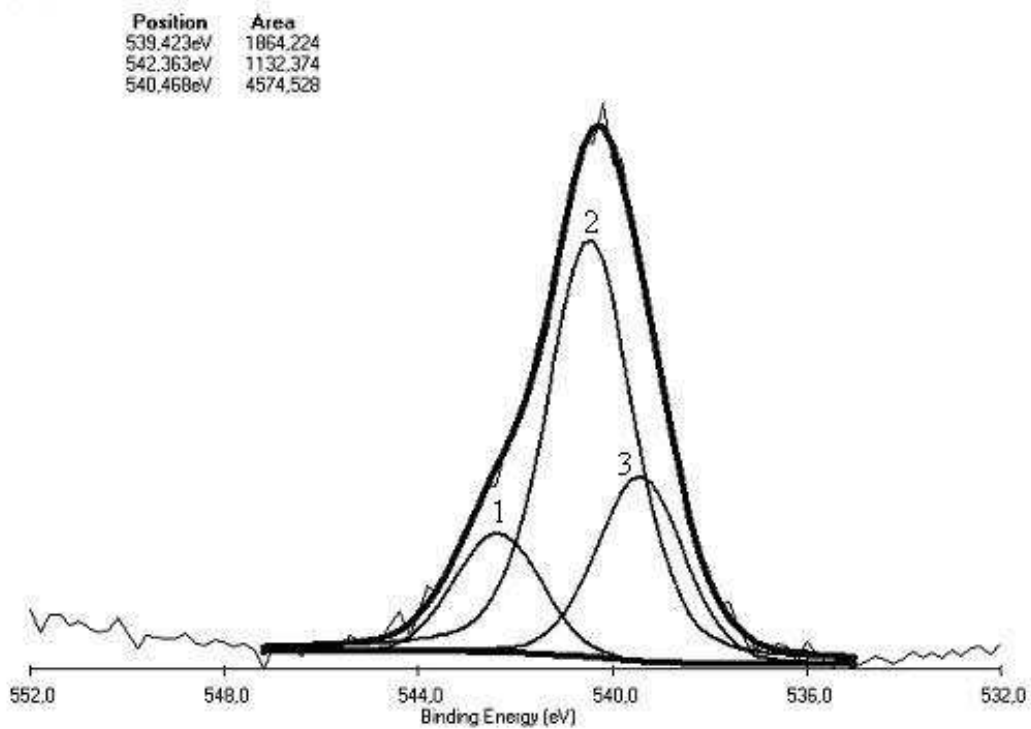
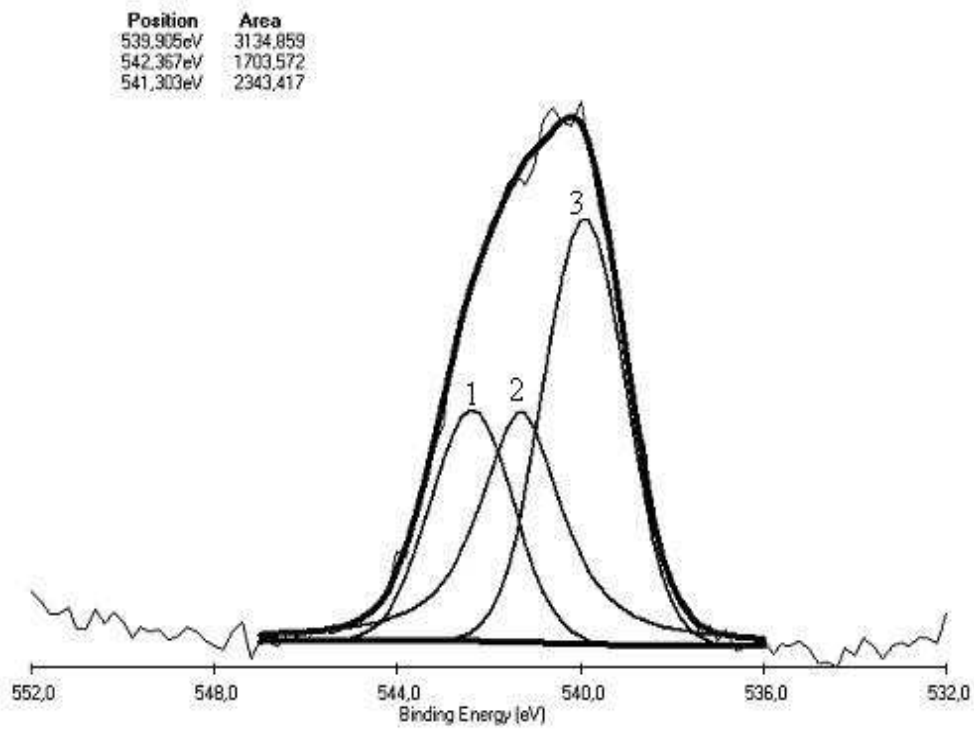


Figura V.40- Espectro de energia de ligação do oxigênio (O 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.



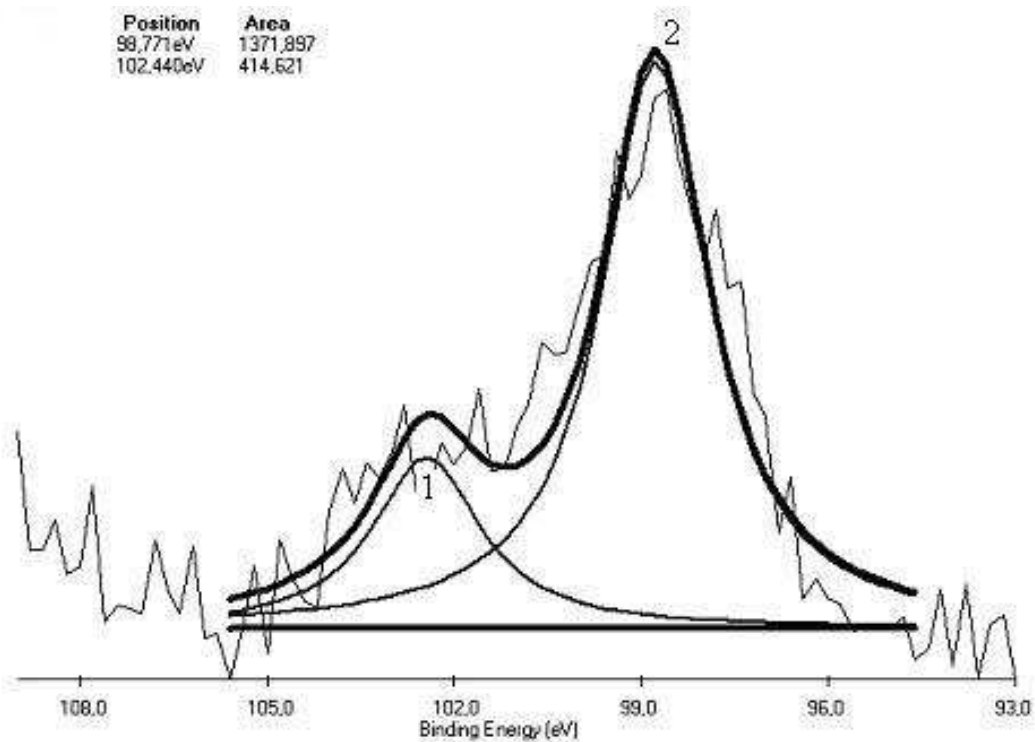
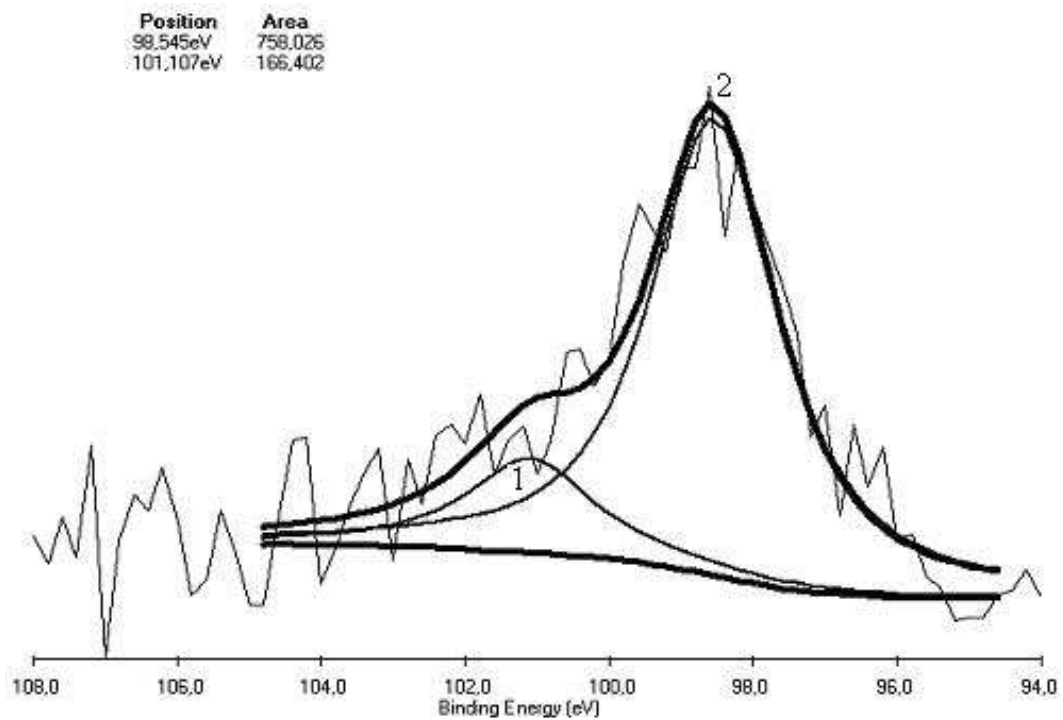


Figura V.41- Espectro de energia de ligação do magnésio (Mg 2s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

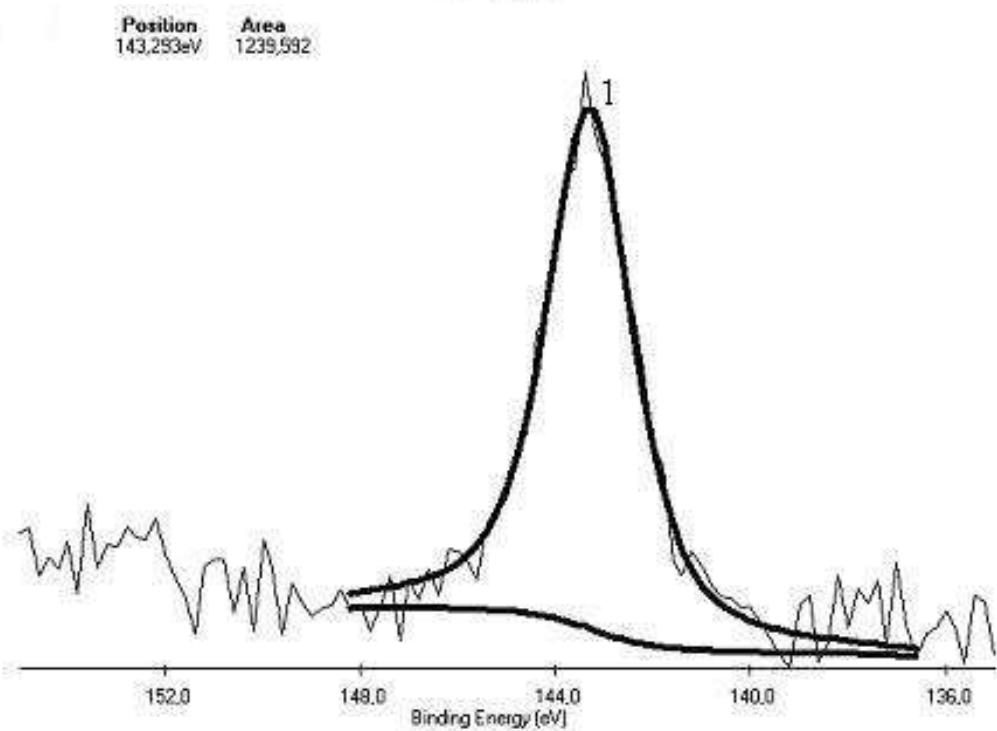
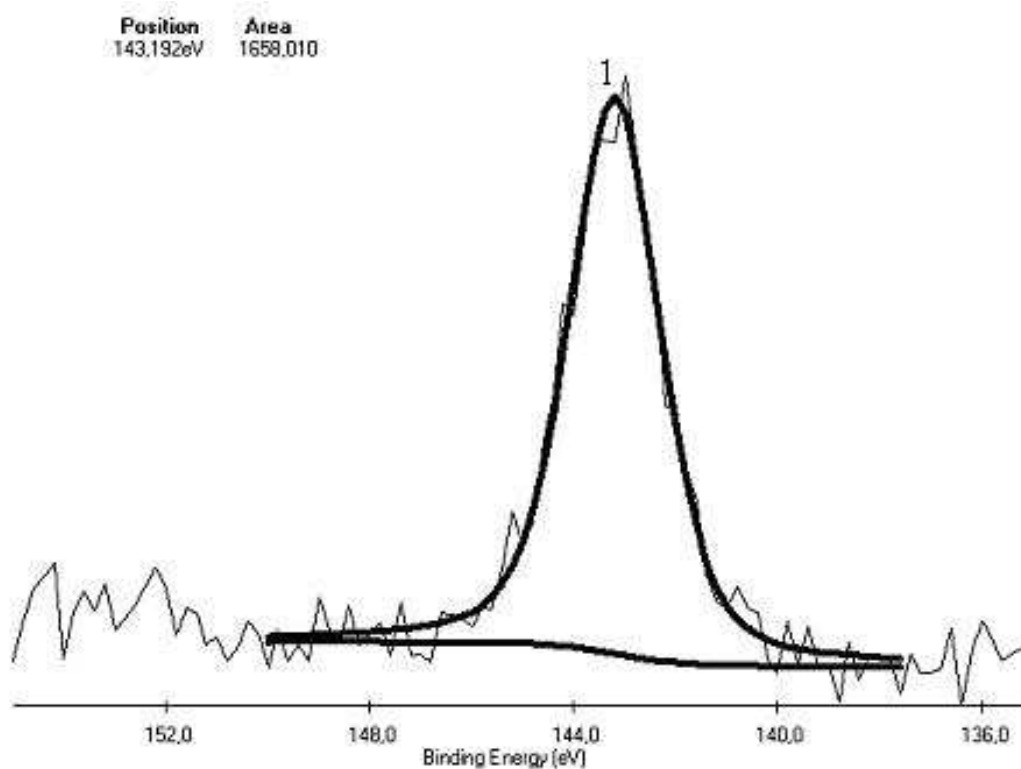


Figura V.42- Espectro de energia de ligação da apatita (P 2p), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

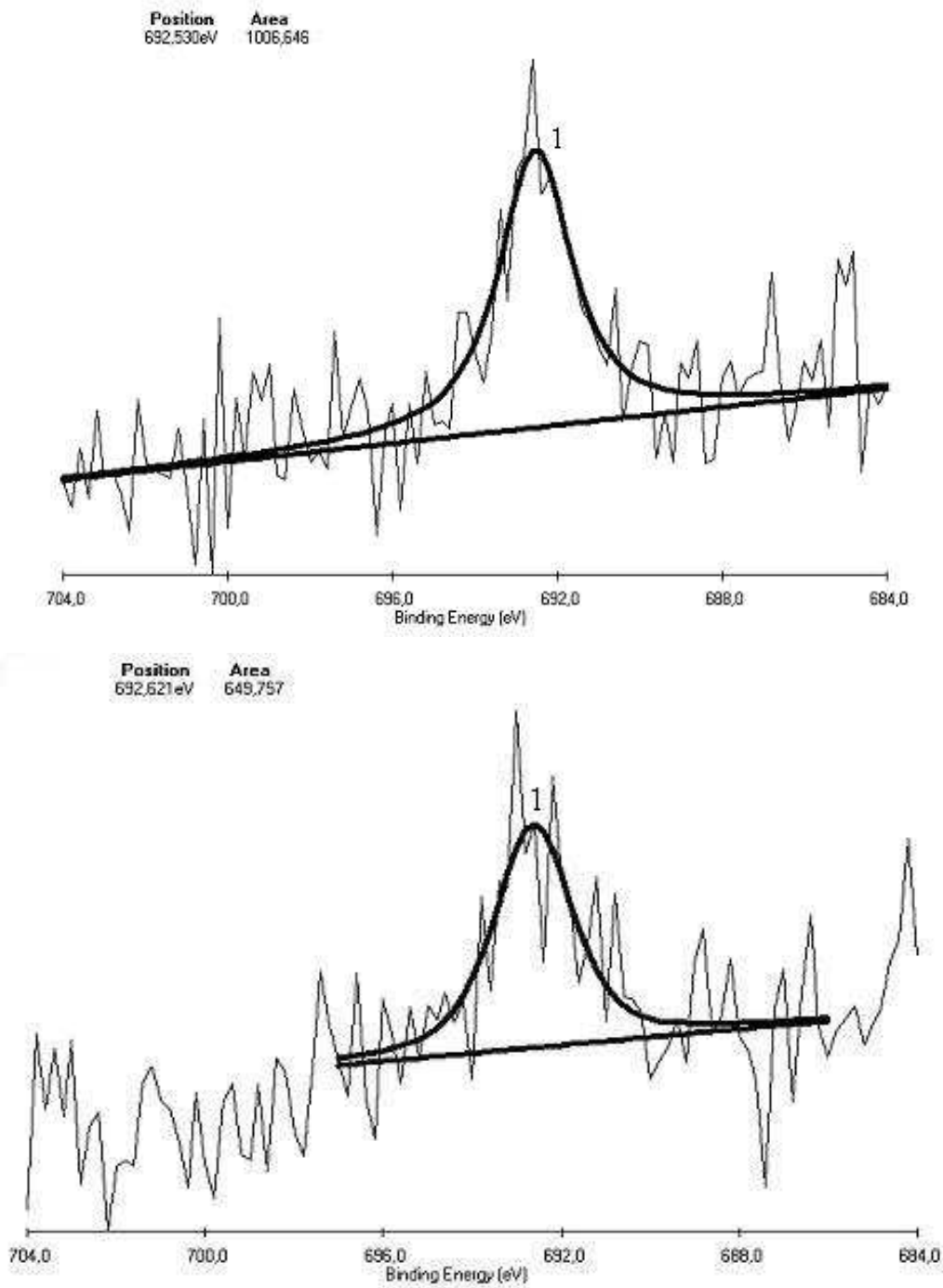


Figura V.43- Espectro de energia de ligação do flúor (F 1s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

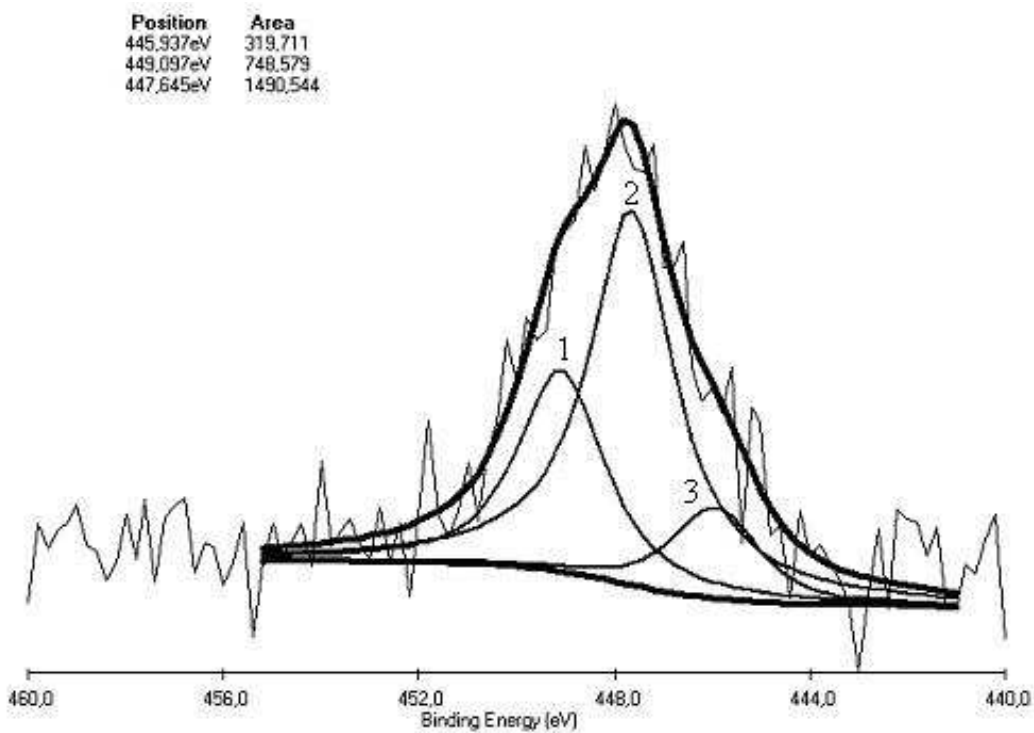
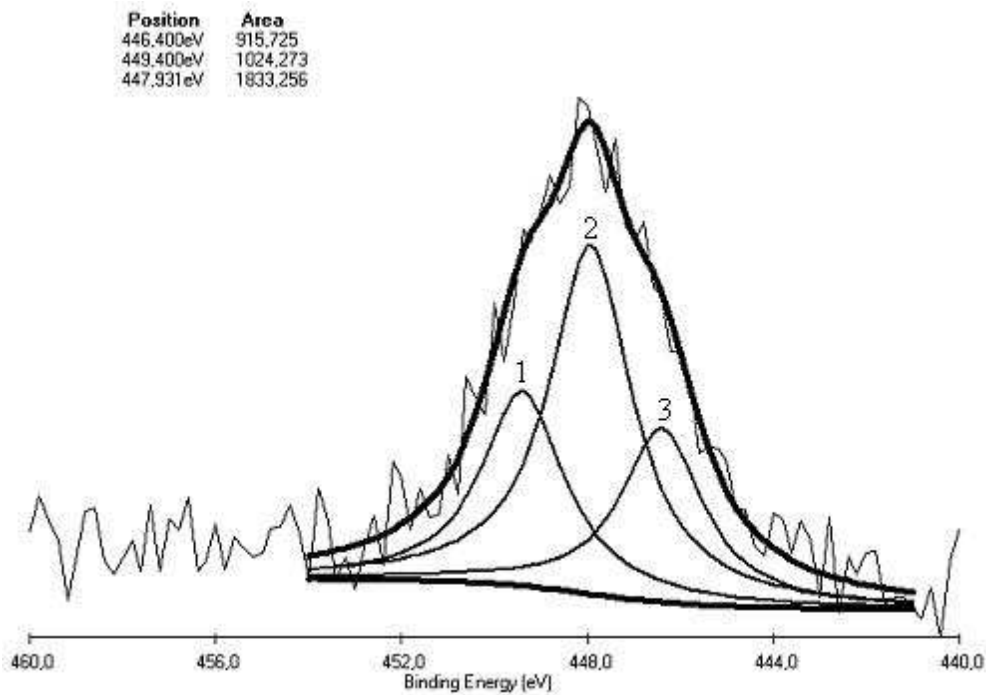


Figura V.44- Espectro de energia de ligação do cálcio (Ca 2s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

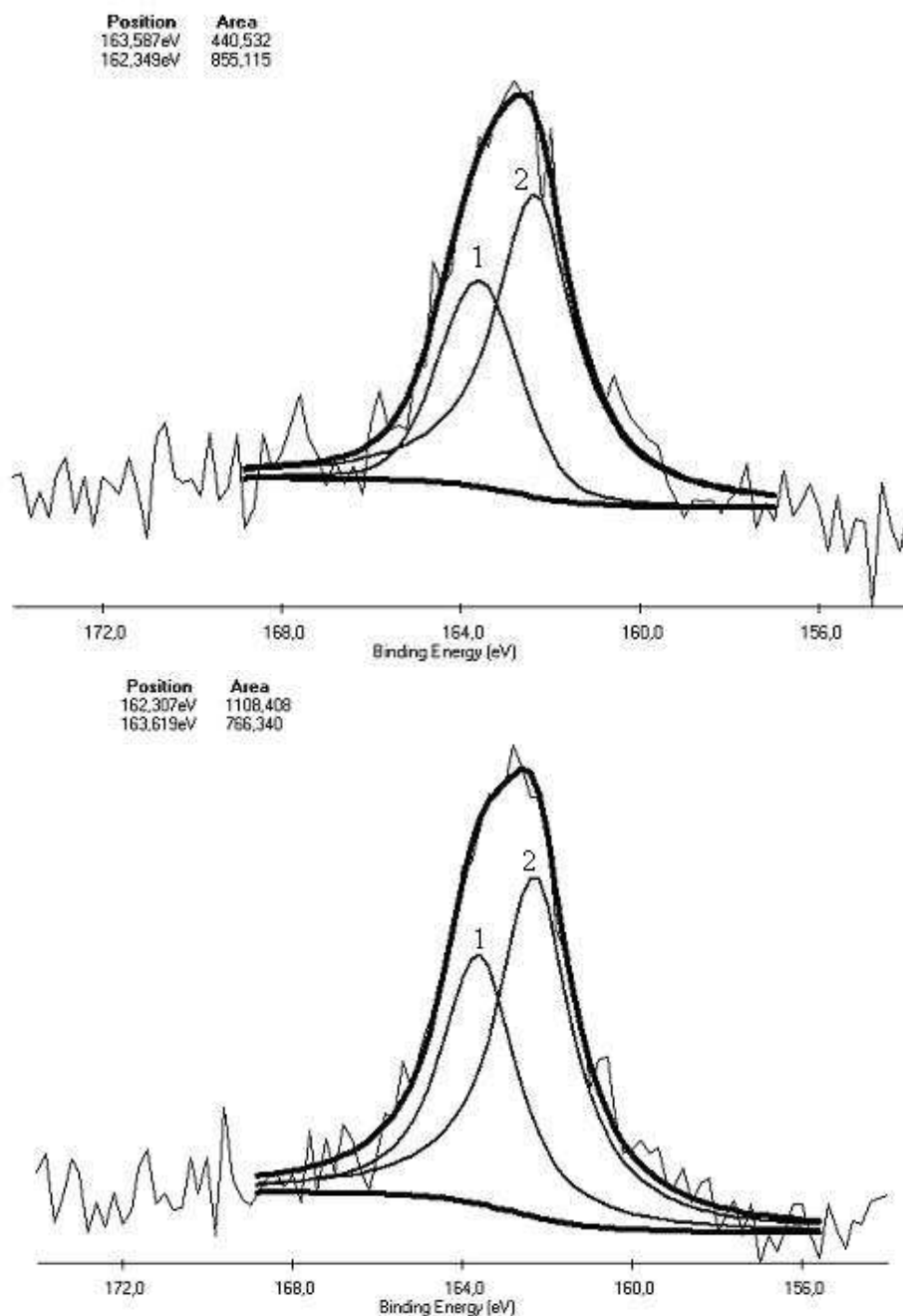


Figura V.45- Espectro de energia de ligação do silício (Si 2s), exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de apatita do concentrado e do rejeito da flotação direta, respectivamente.

A Tabela V.14 mostra a concentração atômica superficial total de cada elemento, identificados no espectro geral das partículas de apatita do concentrado e do rejeito, obtida com base nos espectros de detalhamento. Observa-se que existe uma alta concentração atômica dos contaminantes Mg 2s, Ca 2s e Si 2s, 5,27%, 4,38% e 6,81%, respectivamente, nas partículas de apatita do rejeito.

A partir da área abaixo da curva de cada pico e da sua concentração atômica superficial total foi determinada a concentração atômica superficial correspondente a cada

pico de deconvolução dos elementos presentes na apatita do concentrado e do rejeito (Tabela V.15). A partir da determinação dessa concentração e da caracterização das partículas de apatita por MEV/EDS foi possível identificar a provável origem de cada elemento.

Tabela V.14- Concentração atômica superficial total de cada elemento presente nas partículas de apatita, calculada a partir da relação entre as áreas abaixo dos picos.

Elementos	Concentração atômica (%) para as partículas de apatita do concentrado	Concentração atômica (%) para as partículas de apatita do rejeito
C 1s	44,66	45,36
O 1s	35,50	34,78
Mg 2s	3,11	5,27
Si 2s	4,85	6,81
P 2p	4,46	2,90
F 1s	0,69	0,50
Ca 2s	6,73	4,38

Tabela V.15- Energias de ligação (El) e concentração atômica superficial (CA), correspondente a cada pico de deconvolução dos elementos presentes nas partículas de apatita.

Partículas de apatita do concentrado				Partículas de apatita do rejeito			
Elementos	Picos	El (eV)	CA (%)	Elementos	Picos	El (eV)	CA (%)
C 1s	1	284,6	44,66	C 1s	1	284,6	42,18
	2	533,2	8,52		2	282,6	3,18
O 1s	1	532,1	11,36	O 1s	1	533,1	5,21
	2	530,7	15,62		2	531,2	20,87
	3	91,9	0,56		3	530,1	8,70
Mg 2s	1	89,3	2,55	Mg 2s	1	93,1	1,21
	2	134,0	4,46		2	89,5	4,06
P 2p	1	683,3	0,69	P 2p	1	134,0	2,90
F 1s	1	440,2	1,82	F 1s	1	683,3	0,50
	2	438,7	3,30		1	439,8	1,27
	3	437,2	1,61		2	438,3	2,54
Si 2s	1	154,4	1,75	Si 2s	3	436,6	0,57
	2	153,2	3,11		1	154,3	2,79
				2	153,0	4,02	

O fósforo (P 2p) e o flúor (F 1s) ocorrem unicamente na composição da apatita, o que é confirmado pela presença de um único pico para cada um desses elementos.

O pico 1 do C 1s, proveniente da apatita do concentrado e do rejeito, é característico da presença deste elemento por adsorção na superfície da apatita e representa 44,66% e 42,18%, respectivamente, da concentração atômica superficial. O pico 2 do C 1s, observado somente na apatita do rejeito, é referente ao carbono de um hidrocarboneto, indicando uma contaminação superficial ocorrida durante a etapa de separação por líquido denso.

Os picos do O 1s, provenientes da apatita do concentrado e do rejeito, podem corresponder ao oxigênio do silicato de cálcio e magnésio, devido ao recobrimento da superfície da apatita com os mesmos (Figura V.30, V.31 e V.32), ao oxigênio da apatita e do carbonato e ao oxigênio ligado ao carbono adsorvido, sem distinção entre eles.

O pico 1 do Mg 2s, presente na apatita do concentrado e do rejeito, provavelmente deve estar associado ao silicato de cálcio e de magnésio, devido à presença de inclusões de clinopiroxênio (Figura V.29) e do recobrimento da superfície da apatita com o silicato de magnésio e de cálcio (Figura V.30 e V.31). O pico 2 do Mg 2s, presente na apatita do concentrado e do rejeito, deve corresponder ao magnésio associado ao carbonato por apresentar uma maior concentração atômica superficial (Tabela V.15).

Comparando o pico 2 do Mg 2s, presente na apatita do concentrado, com o pico 2 do Mg 2s, presente na apatita do rejeito, observa-se um aumento significativo na concentração atômica superficial do Mg 2s (1,51%) na apatita proveniente do rejeito. Esse aumento na concentração atômica superficial indica que ocorreu a precipitação de  $Mg^{2+}$ , devido a dissolução da dolomita (Figura V.36), na superfície da apatita durante as etapas do processo, afetando negativamente sua flotabilidade.

O pico 1 do Ca 2s, proveniente da apatita do concentrado e do rejeito, pode corresponder ao cálcio associado a apatita. O pico 2 do Ca 2s, presente na apatita do concentrado e do rejeito, deve corresponder ao cálcio associado ao carbonato por apresentar uma maior concentração atômica superficial (Tabela V.15). O pico 3 do Ca 2s, proveniente da apatita do concentrado e do rejeito deve estar associado com o silicato de cálcio e de magnésio, também devido as inclusões de clinopiroxênio (Figura V.29) e do recobrimento da superfície da apatita com o silicato de magnésio e/ou de cálcio (Figuras V.30 e V.31).

Comparando o pico 2 e 3 do Ca 2s, presente na apatita do concentrado, com o pico 2 e 3 do Ca 2s, presente na apatita do rejeito, observa-se um aumento significativo na concentração atômica superficial do Ca 2s (1,80%) na apatita proveniente do concentrado. Esse aumento na concentração atômica superficial indica que ocorreu a precipitação de  $Ca^{2+}$  na superfície da apatita, devido à dissolução da calcita (Figura V.37). Entretanto, o aumento na concentração atômica superficial indica que as apatitas com maior concentração atômica de cálcio na superfície corresponderam muito bem ao processo de flotação.

Os picos do Si 2s, provenientes da apatita do concentrado e do rejeito, podem corresponder ao silício ligado ao cálcio e ao silício ligado ao magnésio. Provavelmente trata-se de um silicato único composto essencialmente por cálcio e magnésio, que ocorre como precipitado na superfície da apatita (Figuras V.30 e V.31). Os picos de Si 2s proveniente da

apatita do rejeito também podem corresponder a contaminação com Flomax (Figura V.32). Comparando os picos obtidos na apatita do concentrado com os picos obtidos na apatita do rejeito observa-se um aumento na concentração atômica superficial do Si 2s (1,95%) na apatita proveniente do rejeito. Esse aumento na concentração atômica superficial do silício influencia negativamente a flotabilidade da apatita.

Figura V.46 apresenta os espectros gerais para as partículas de dolomita provenientes do concentrado flotação direta (dolomita do concentrado) e do rejeito de flotação (dolomita do rejeito).

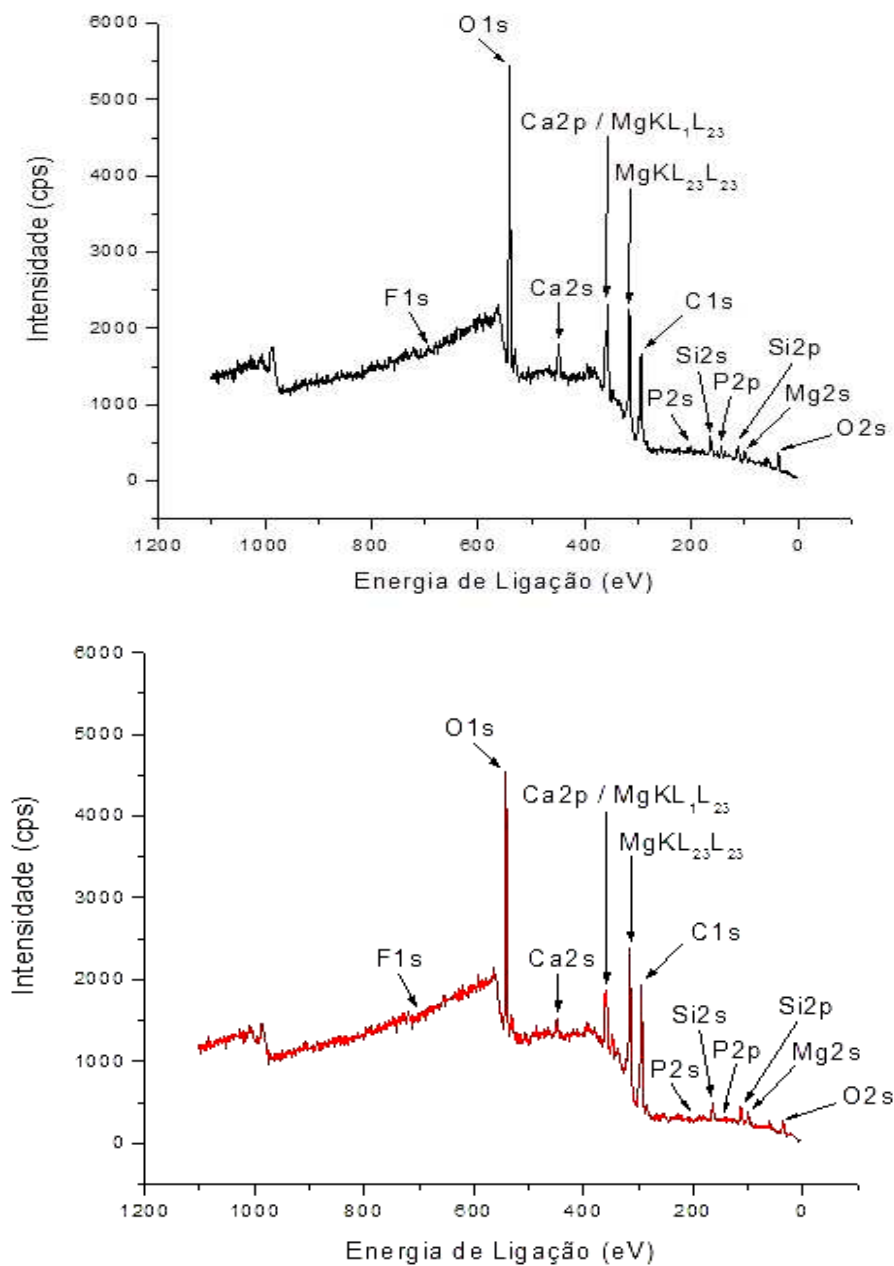


Figura V.46- Espectro de XPS das partículas de dolomita, proveniente do concentrado e rejeito de flotação direta, respectivamente.



De acordo com a Figura V.46 observa-se que, pela diferença de intensidade dos picos, as partículas de dolomita do concentrado possuem uma maior concentração de Ca 2s, P 2p, F 1s e Si 2s quando comparadas com as partículas de dolomita do rejeito. Entretanto, essa diferenciação foi melhor observada através dos cálculos de concentração atômica superficial total realizada com base nos espectros de detalhamento, como mostra a Tabela V.16. Os espectros de detalhamento com as curvas deconvoluídas estão apresentados no Anexo 3.

A maior concentração atômica superficial de P 2p e F 1s nas partículas de dolomita do concentrado é explicada pela presença das inclusões expostas de apatita nas dolomitas, como foi observado pelo MEV/EDS (Figuras V.34, V.35). Essas inclusões também foram responsáveis pela maior concentração atômica superficial de Ca 2s nas partículas de dolomita do concentrado (Tabela V.16). Como pode ser observado, a presença da apatita como inclusão na dolomita aumenta o teor de Ca 2s na superfície da mesma e, conseqüentemente, aumenta sua probabilidade de flotar. A maior concentração atômica superficial de Si 2s nas partículas de dolomita do concentrado pode corresponder ao silício ligado ao cálcio e ao magnésio, sugerindo a ocorrência de uma cobertura silicática na superfície das partículas de dolomitas.

Tabela V.16- Concentração atômica superficial total de cada elemento presente nas partículas de dolomita, calculada a partir da relação entre as áreas abaixo dos picos.

Elementos	Concentração atômica (%) para a amostra de dolomita do concentrado	Concentração atômica (%) para a amostra de dolomita do rejeito
C 1s	38,93	50,60
O 1s	43,88	36,66
Mg 2s	4,20	5,08
Si 2s	6,42	4,07
P 2p	1,57	0,25
F 1s	0,29	0,17
Ca 2s	4,71	3,17

#### **V.7.4- Resultado da análise micro-topográfica das partículas de apatita e dolomita por AFM**

As imagens da superfície da apatita proveniente do concentrado da flotação direta (apatita do concentrado) são mostradas nas Figuras V.47 (A, B e C) V.48 (A, B e C) e V.49 (A, B e C). Observa-se que todas as imagens obtidas, com exceção dos sulcos de desgaste observados na Figura V.49 (A), apresentam morfologia monótona e sem defeitos superficiais. Também são evidentes nas imagens as feições lineares paralelas, que devem ser o resultado do próprio crescimento do cristal, ou seja, devem ser linhas de crescimento.

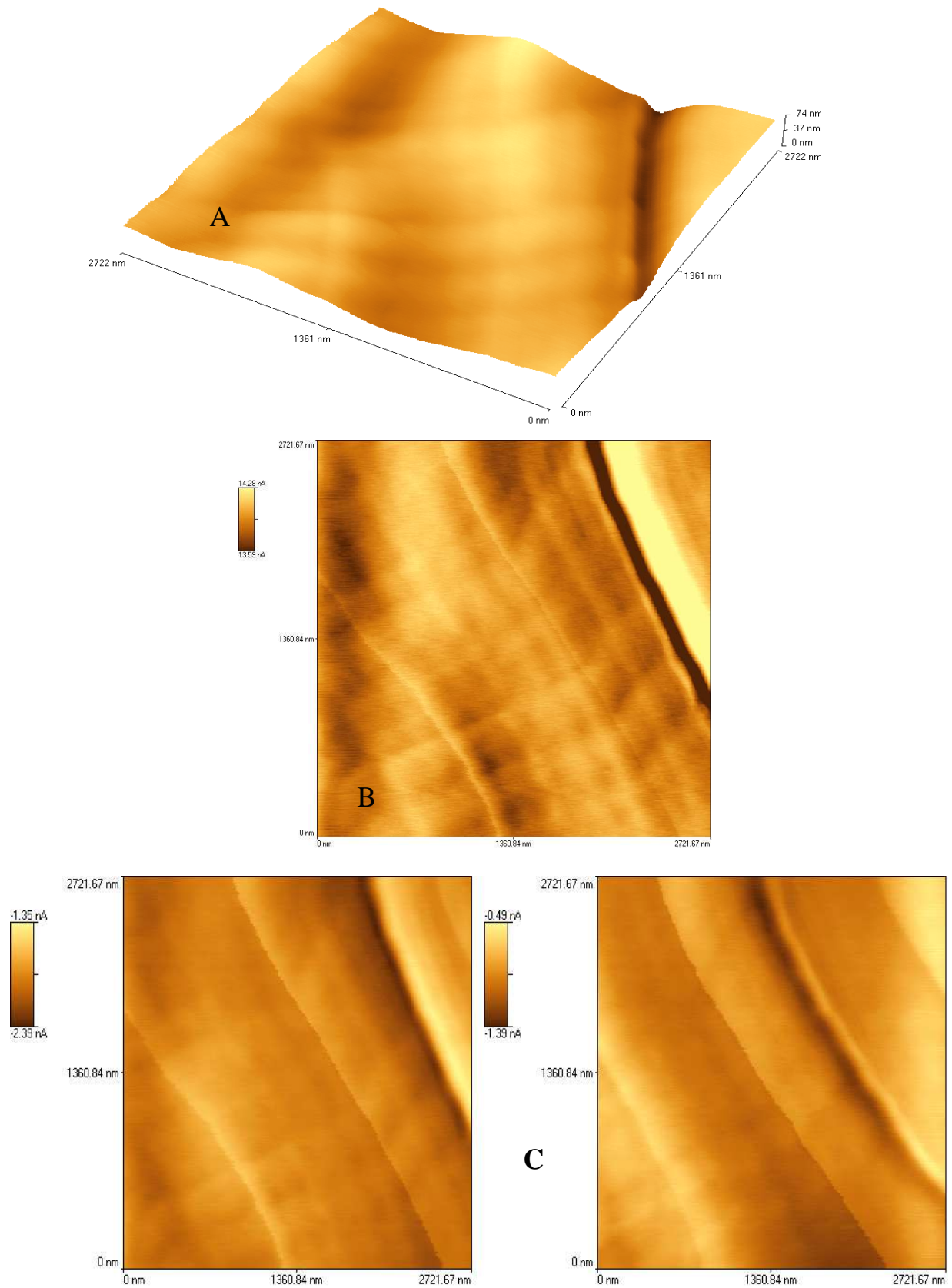


Figura V.47- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, que apresenta morfologia monótona e sem defeitos superficiais; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula.

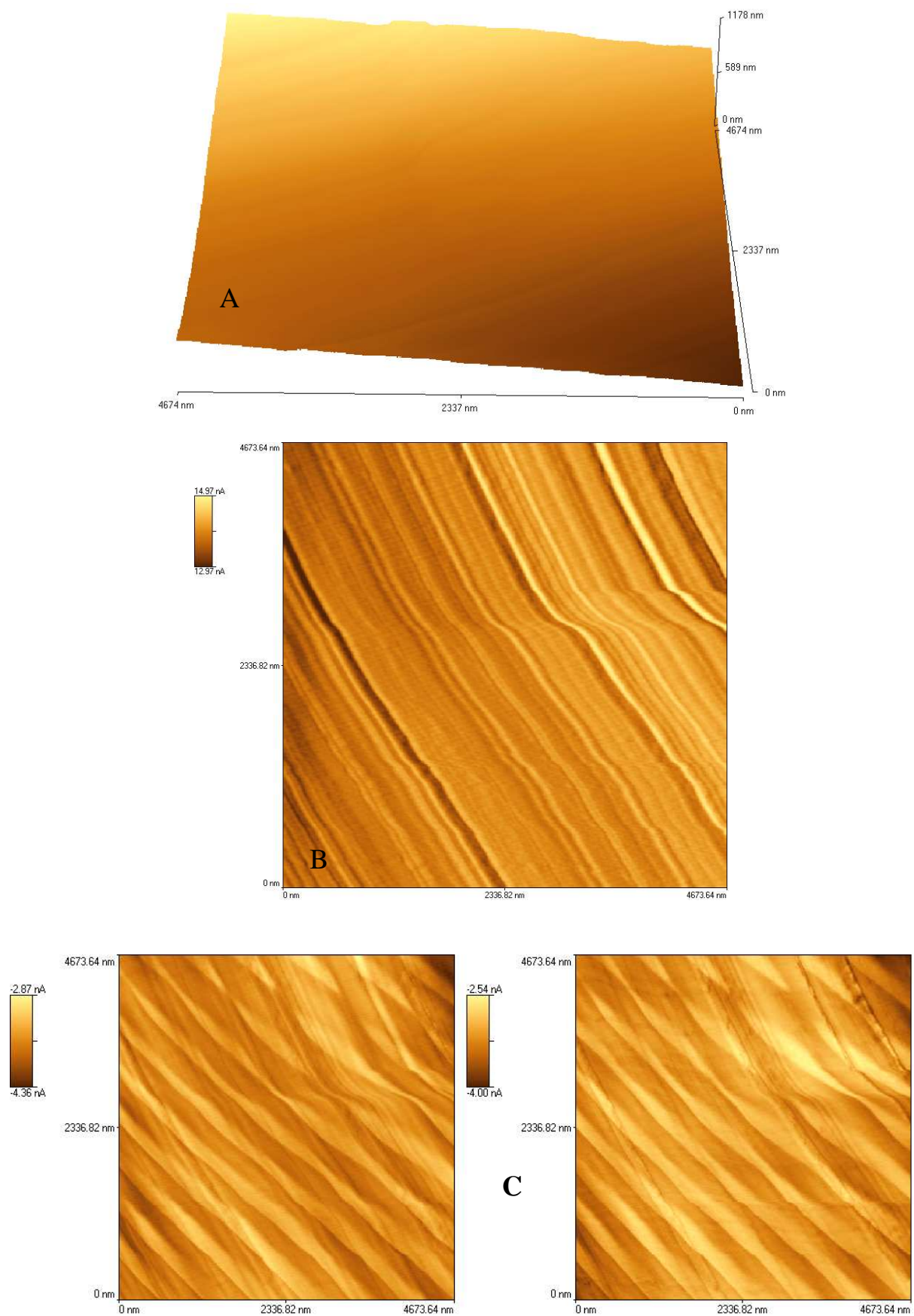


Figura V.48- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta, que apresenta morfologia monótona e sem defeitos superficiais; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula.

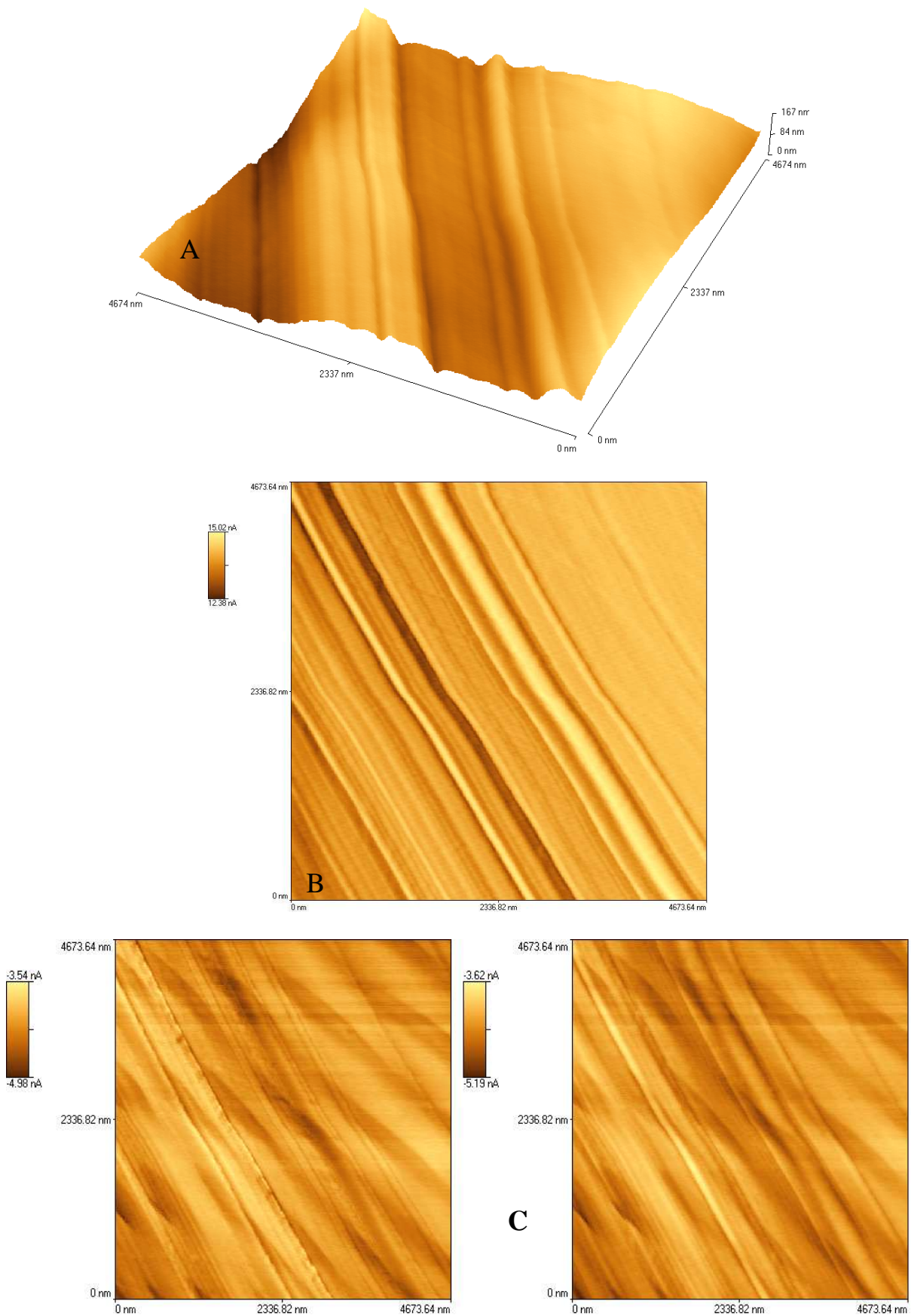


Figura V.49- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe dos sulcos de desgaste presentes na partícula de apatita, proveniente do concentrado da flotação direta; (B e C) detalhes das feições lineares paralelas presentes nessa partícula.

As imagens da superfície da apatita proveniente do rejeito da flotação direta (apatita do rejeito) são mostradas nas Figuras V.50 (A e B) V.51 (A e B) e V.52 (A e B).

A Figura V.50 (A) mostra o detalhe da superfície que se apresenta completamente limpa, ou seja, sem inclusões ou recobrimento. Raramente foi observada uma imagem assim nesse conjunto de amostra.

No perfil topográfico, Figura V.50 (B), foi observado uma descontinuidade que se desenvolve e forma um sulco (vale) de desgaste, indicado pelo número 1. Foi possível calcular a profundidade média de cada vale. Este cálculo foi realizado somando a altura de cada parede lateral e dividindo por dois. Nesse caso a profundidade média seria de 1392,20 nm.

Esses sulcos (vales) de desgaste apresentados nas Figuras V.50 (A) e V.50 (B) podem ser derivados da cominuição da amostra durante a etapa de preparação ou pela dissolução incongruente da apatita, onde a sequência de desprendimento iônico da apatita é dada primeiramente pelo flúor na fluorapatitas ou OH<sup>-</sup> na hidroxiapatita, seguindo-se o cálcio e por último o fósforo, como foi descrito por Dorozhkin (1997a,b,c)

Na Figura V.51 (A) observa-se a presença de aglomerados. O surgimento desses aglomerados é provavelmente devido à precipitação de compostos na superfície da apatita, como foi observado ao MEV/EDS (Figuras V.30, V.31 e V.32).

A Figura V.51 (B) apresenta dois diferentes perfis de linha. O primeiro perfil mostra uma imperfeição da rede (degrau). O aparecimento dessa imperfeição pode ser devido à nucleação e ao crescimento de novos grãos. O segundo perfil inclui apenas os aglomerados sobre o plano superior, onde pode-se observar que os aglomerados têm dimensões de 90nm de diâmetro e 4nm de altura.

A presença de dois materiais diferentes na superfície da apatita foi observada na Figura V.52 (A e B). As imagens da esquerda são de topografia e as da direita de contraste de fase. A imagem de contraste de fase, observada pela diferença de cor na imagem da superfície da partícula de apatita, indica que parte da superfície foi recoberta por um precipitado, provavelmente um silicato de cálcio ou magnésio (Figuras V.30, V.31 e V.32), ou indica a presença de uma partícula mista, provavelmente uma dolomita ou uma calcita associada à apatita.



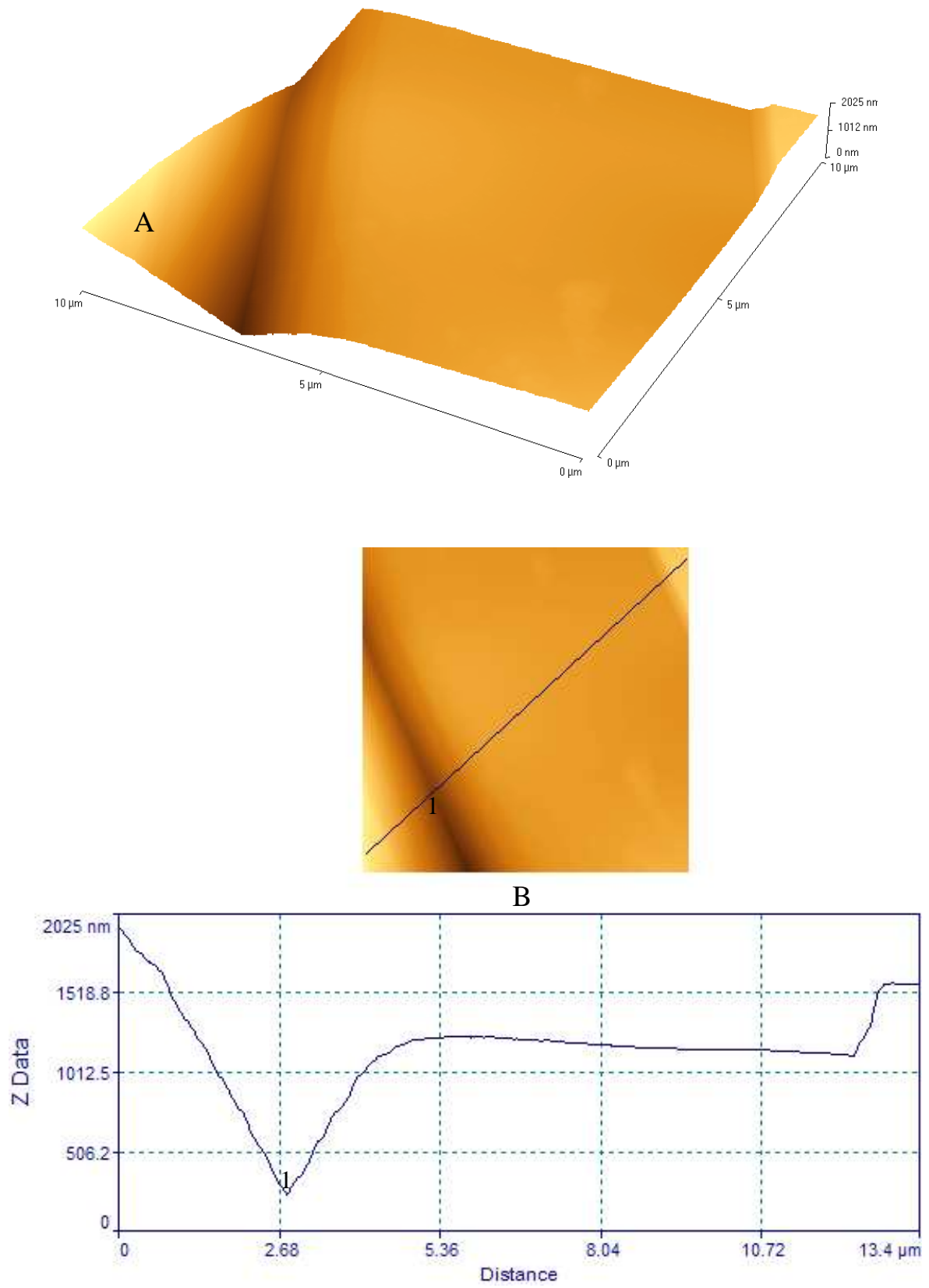


Figura V.50- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe da superfície da partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta, que se apresenta completamente limpa; (B) perfil topográfico dessa partícula, mostrando uma descontinuidade.

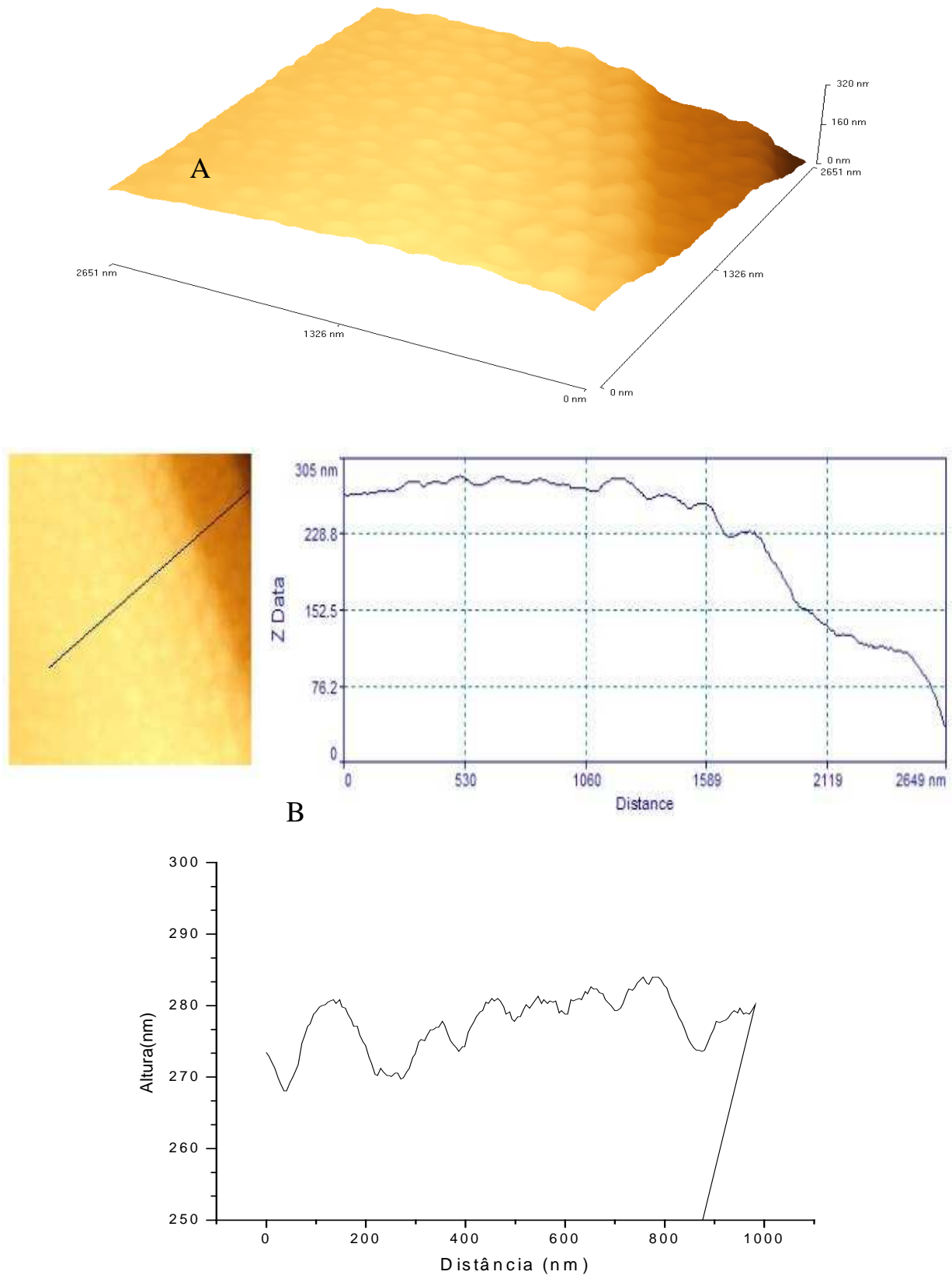


Figura V.51- Imagens de AFM mostrando: (A) detalhe dos aglomerados presentes nas partículas de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta; (B) representação de dois diferentes perfis de linha da superfície dessa partícula, onde o primeiro perfil inclui o degrau e o segundo inclui os aglomerados sobre o plano superior.

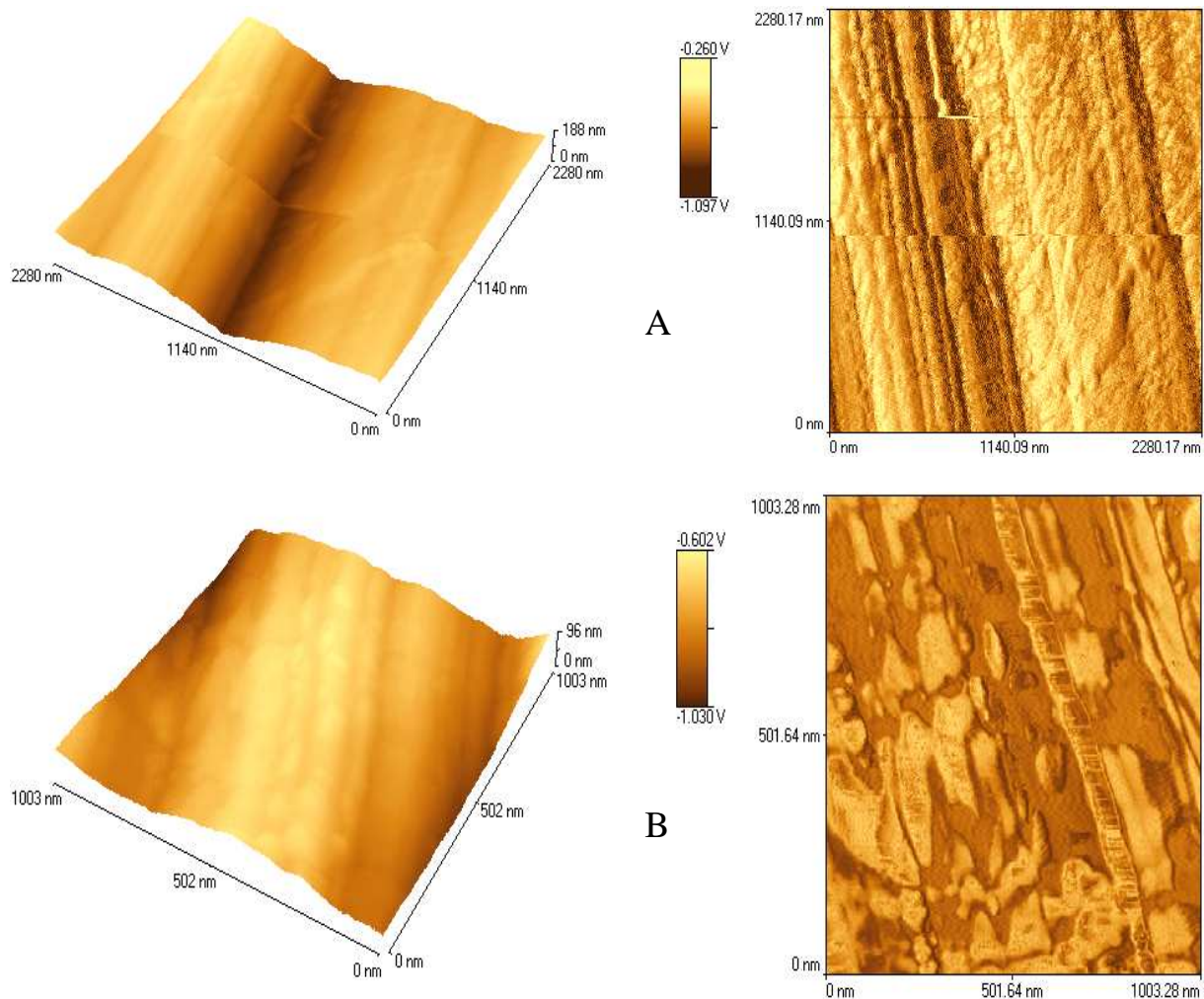


Figura V.52- Imagens de AFM mostrando: (A e B) detalhe da presença de dois materiais diferentes na superfície da partícula de apatita, proveniente do rejeito da flotação direta. As imagens da esquerda são imagens micro-topográficas e as da direita de contraste de fase.

Inquestionavelmente, o dado mais importante advindo da análise da micro-topografia por AFM, realizada nas partículas de apatita que não corresponderam ao processo de flotação direta, é a presença dos aglomerados que formam uma película na sua superfície.

A primeira hipótese para a composição dos aglomerados (Figura V.51) é que eles sejam um hidróxido de cálcio  $[\text{Ca}(\text{OH})_2]$  e/ou hidróxido de magnésio  $[\text{Mg}(\text{OH})_2]$  e/ou carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) e/ou carbonato de magnésio ( $\text{MgCO}_3$ ), precipitado na superfície da apatita. O  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e/ou  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  podem ser formados no *bulk* pelas reações de dissolução e de hidrólise que ocorrem quando a apatita é colocada em meio aquoso (Pugh & Stenius, 1985).

Outra hipótese para a composição dos aglomerados (Figura V.51) é que eles sejam colóides de dioleato de cálcio  $[\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}]$  e/ou magnésio  $[\text{Mg}(\text{R-COO})_{2(s)}]$ , precipitados



na superfície da apatita. Os colóides de dioleato de cálcio ou magnésio são formados no *bulk* pela interação do coletor Hidrocol (utilizado no processo de flotação) com os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$ , provenientes do processo de dissolução (Figura V.36 e V.37).

A presença dos aglomerados aumenta a rugosidade da superfície da apatita, como mostra a Tabela V.17. O aumento da rugosidade pode diminuir a probabilidade de adesão da superfície das partículas às bolhas de ar, influenciando negativamente na sua flotabilidade (Parsonage & Watson, 1982). A rugosidade foi calculada baseando-se nas medidas da área de superfície, BET ( $A_{\text{BET}}$ ), das partículas de apatita.

Observa-se também, na Tabela V.17, que as partículas de apatita do rejeito apresentam uma área superficial BET ( $4987 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) maior do que as partículas de apatita do concentrado ( $2670 \text{ cm}^2/\text{g}$ ). Sabendo-se que quanto maior área superficial maior a capacidade adsorptiva, pode-se afirmar que nas partículas com maior área superficial ocorre uma maior probabilidade do aparecimento dos aglomerados.

Tabela V.17- Resultados da rugosidade ( $R_{\text{BET}}$ ) e da área de superfície BET ( $A_{\text{BET}}$ ), para as partículas de apatita proveniente do concentrado e do rejeito de flotação direta.

Amostra	$A_{\text{BET}} (\text{cm}^2/\text{g})$	$R_{\text{BET}}$
Concentrado	2670	17,592
Rejeito	4987	32,86

As imagens micro-topográficas em 3D (tridimensional) das partículas de dolomita, provenientes do concentrado (dolomita do concentrado) e do rejeito (dolomita do rejeito) da flotação direta (Figuras V.53 a V.58), confirmam que os aglomerados foram observados apenas na superfície das partículas de apatita obtidas a partir do rejeito da flotação direta.

As Figuras V.53 e V.56 mostram os detalhes da superfície da dolomita do concentrado e do rejeito, respectivamente. Observa-se que as superfícies se apresentam completamente limpas, sem presença de inclusões ou de recobrimentos.

As Figuras V.54 e V.57 mostram as descontinuidades na superfície da dolomita do concentrado e do rejeito, respectivamente. Provavelmente essas descontinuidades representam as linhas de crescimento do grão.

Na imagem da Figura V.55, relativa a dolomita do concentrado, e na imagem da Figura V.58, relativa a dolomita do rejeito, pode-se observar a presença de cavidades bem realçadas, provavelmente formadas pela dissolução da dolomita que ocorre durante o processamento do minério foscorítico.

Do ponto de vista da flotação, não foi possível obter uma conclusão sobre feições diferenciadas entre as partículas de dolomita do concentrado e do rejeito, pois foi possível

observar nas imagens que não há diferença micro-topográficas entre as partículas de dolomita obtidas a partir do concentrado quando comparadas com as partículas de dolomita obtidas a partir do concentrado e do rejeito da flotação direta.

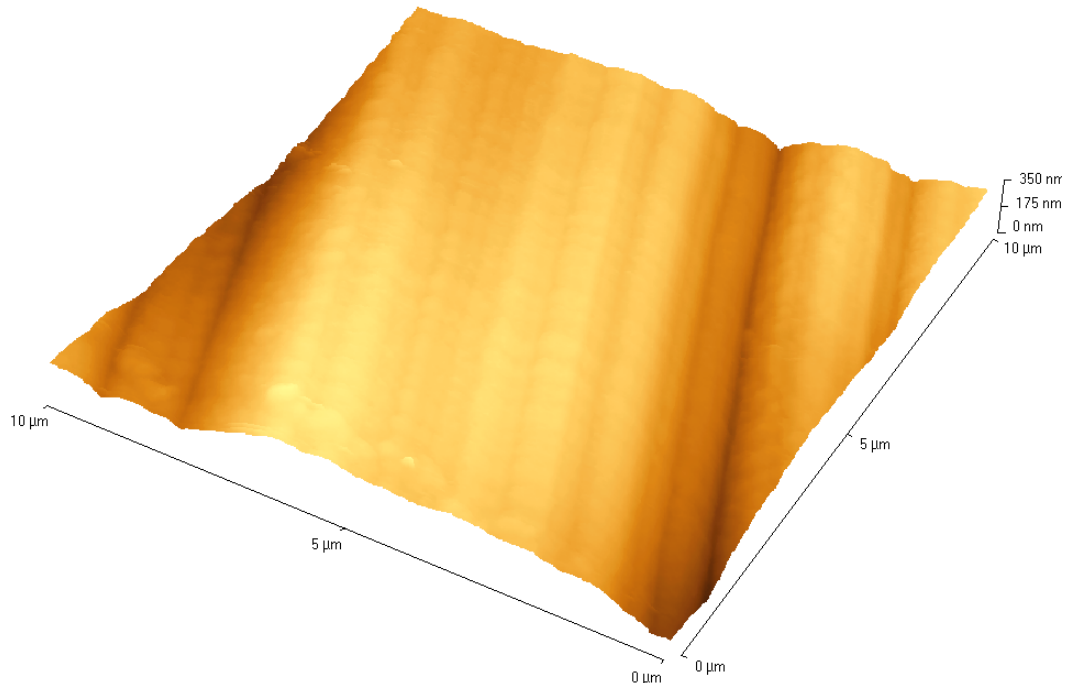


Figura V.53- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando uma superfície sem presença de inclusões ou de recobrimentos.

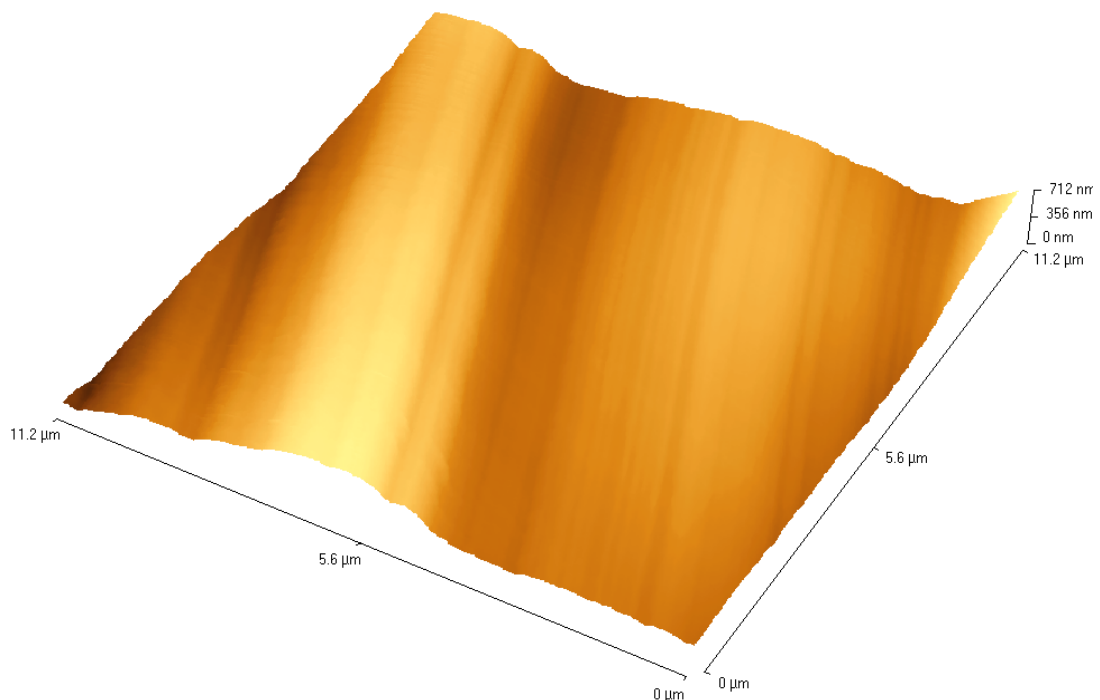


Figura V.54- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando as discontinuidades, provavelmente linhas de crescimento do grão.

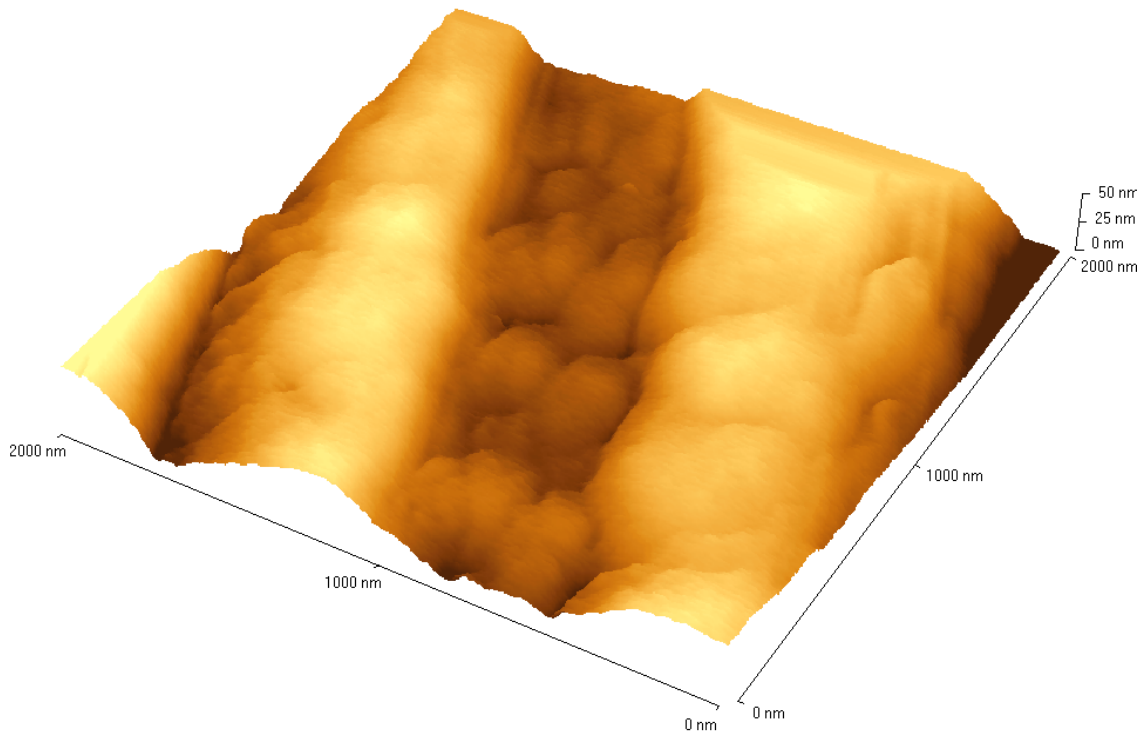


Figura V.55- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do concentrado da flotação direta, mostrando cavidades bem realçadas, provavelmente formadas pela dissolução da dolomita.

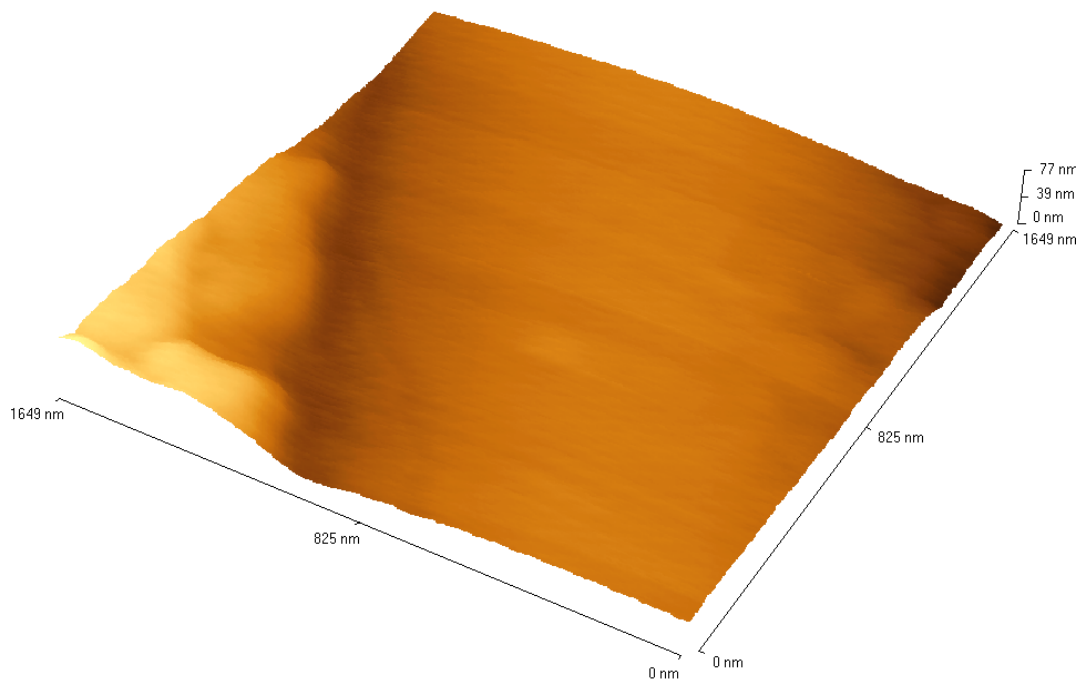


Figura V.56- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando uma superfície sem presença de inclusões ou de recobrimentos.

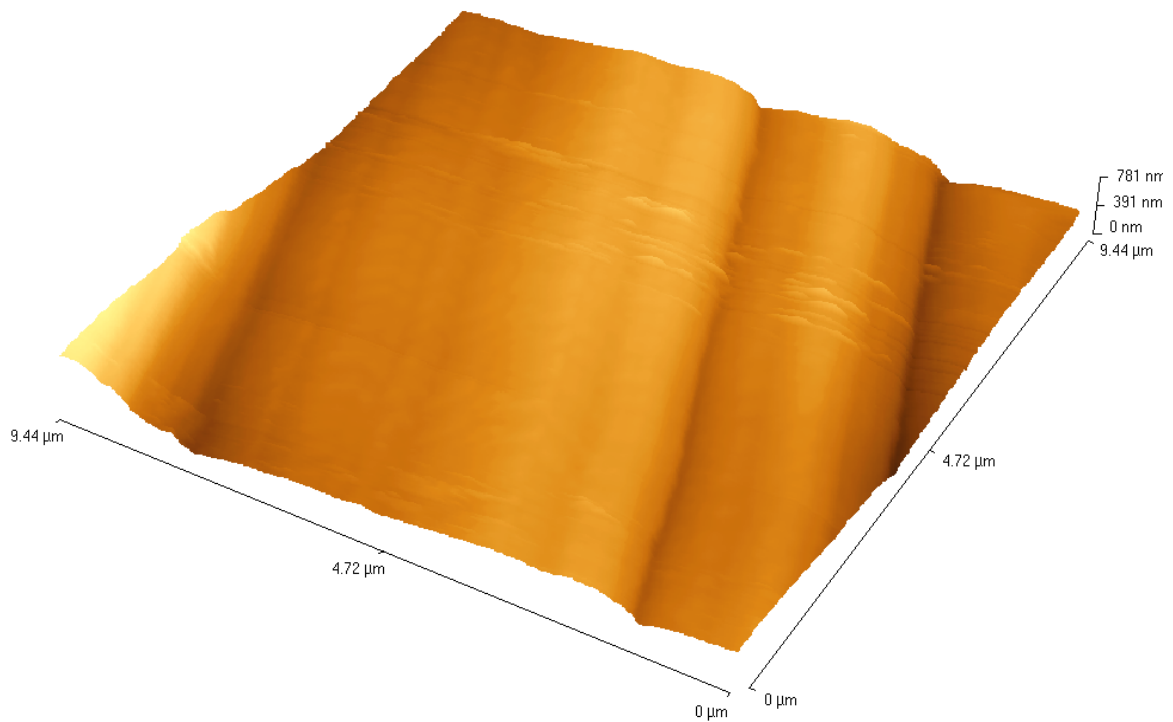


Figura V.57- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando as descontinuidades, provavelmente linhas de crescimento do grão.

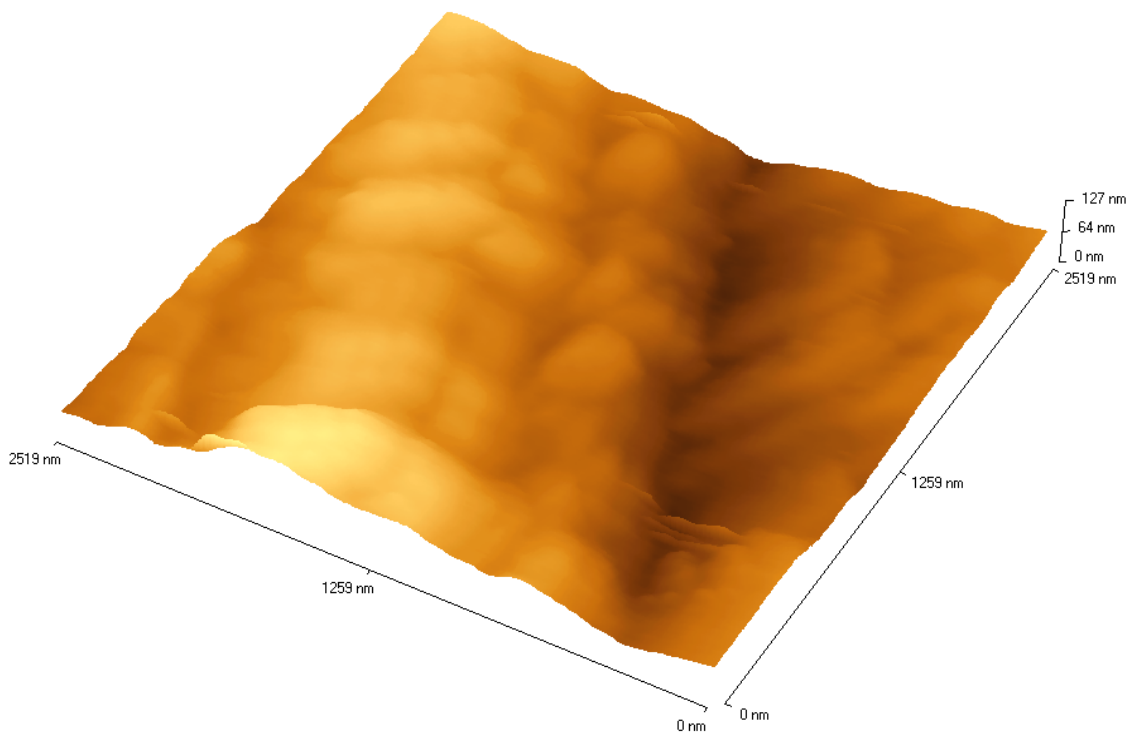


Figura V.58- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, da partícula de dolomita, proveniente do rejeito da flotação direta, mostrando cavidades bem realçadas, provavelmente formadas pela dissolução da dolomita.

## **V.7.5- Resultado da análise micro-topográfica das partículas de apatita proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US) por AFM**

### **V.7.5.1- Composição química da amostra**

A amostra de apatita, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), era composta por: 16.7% P, 37.1% Ca, 0.6% Mg, 0.04% Al, 0.08% Si, 0.17% Na, 0.03% K, 0.5% Fe e 4600 ppm F. A presença do flúor indica que essa amostra era uma fluorapatita. Nessas análises a partícula de apatita foi tratada como um cristal por apresentar um alto grau de pureza (> 91%).

### **V.7.5.2- Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *in situ***

A Figura V.59 mostra a micro-topografia em 3D (tridimensional) e o histograma correspondente da superfície do cristal de apatita imerso em eletrólito antes do equilíbrio com a solução contendo oleato de potássio. A imagem exhibe claramente uma superfície monótona e sem defeito, o que era esperado por se tratar de uma amostra cristalina com alto grau de pureza.

A Figura V.60 mostra a micro-topografia em 3D e o histograma correspondente da superfície do cristal de apatita imerso na solução contendo eletrólito e oleato de potássio. Observa-se uma diferença nas alturas médias de 3,56 nm, uma diferença na rugosidade de 0,80 nm e um aumento no volume de material de 3,18%, quando comparadas às análises realizadas nos cristais antes e depois da imersão em oleato de potássio. Diante desses resultados, verifica-se que ocorreu a adsorção de oleato na superfície do cristal de apatita.

Considerando que a altura da molécula de oleato, teoricamente calculada, é de 2,6 nm (Chennakesavulu *et al.*, 2009), pode-se afirmar que a adsorção de oleato na superfície do cristal de apatita ocorre na forma de monocamadas. Esse resultado corrobora o estudo realizado por Lu *et al.* (1998), em que os autores utilizaram a técnica de espectroscopia de infravermelho por reflectância difusa para mostrar que o oleato adsorve na superfície da apatita em monocamadas. Observa-se também que a imagem em 3D (Figura V.60) exhibe claramente uma superfície sem defeito, indicando que a adsorção do coletor ocorre de uma forma homogênea na superfície do cristal de apatita.

A Figura V.61 mostra a micro-topografia em 3D e o histograma do cristal de apatita imerso no eletrólito, antes do condicionado com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . A Figura V.62 mostra a micro-

topografia em 3D e o histograma correspondente do cristal de apatita imerso na solução contendo eletrólito e  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ .

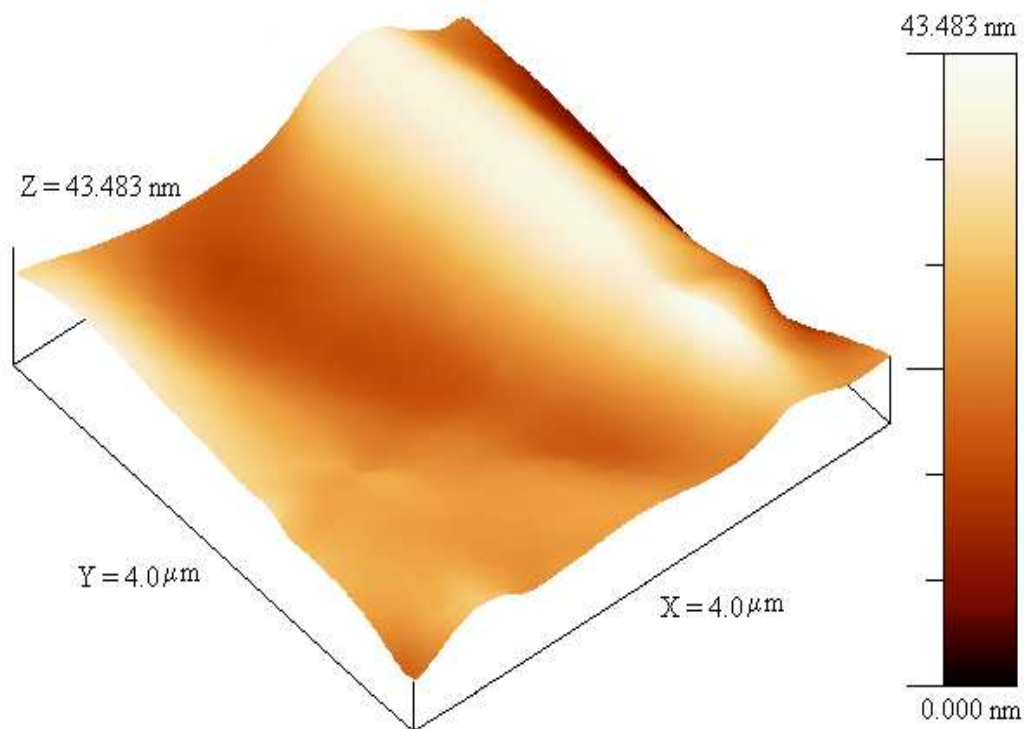
Comparando os histogramas mostrados nas Figuras V.61 e V.62, observa-se uma diferença entre as alturas médias de aproximadamente 1,91 nm. Essa diferença na altura revela a precipitação dos íons cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) na superfície do cristal de apatita. A precipitação é também confirmada pelo aumento da rugosidade da superfície, que passou de 28,390 nm (Figura V.61) para 31,314 nm (Figura V.62). Por outro lado, o volume de vazios diminuiu de 2,096  $\text{mm}^2$  (Figura V.61) para 1,981  $\text{mm}^2$  (Figura V.62), sugerindo que estes foram preenchidos pelos íons de  $\text{Ca}^{2+}$  precipitados.

As cavidades (CV), reveladas pelas imagens das Figuras V.61 e V.62, provavelmente foram formadas pelas reações de dissolução que ocorrem na superfície da apatita ou pela fratura do cristal. A dissolução da apatita ocorre com a saída dos íons flúor, cálcio e fósforo da sua superfície (Dorozhkin, 1997a,b,c), quando as mesmas estão em contato com uma solução aquosa, formando buracos vazios (*etch-pits*). Além disso, a dissolução desses cristais levou a formação de ondas na superfície (*stepped or rippled surface patterns*) em escala nanométrica.

A Figura V.63 mostra a micro-topografia em 3D e o histograma do cristal de apatita imerso no eletrólito, antes do condicionado com  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ . A Figura V.64 mostra a micro-topografia em 3D e o histograma do cristal de apatita imerso na solução contendo eletrólito e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

Comparando os histogramas mostrados nas Figuras V.63 e V.64, observa-se uma diferença nas alturas médias de 8,695 nm e uma diferença na rugosidade de 5,088 nm. Diante desses resultados pode-se afirmar que ocorreu a precipitação dos íons magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ) na superfície do cristal de apatita. Nessas Figuras pode-se observar também as linhas de crescimento (GL) presentes no cristal de apatita.

A precipitação de íons cálcio e magnésio na superfície dos cristais de apatita (Figuras V.62 e V.64) ocorrem pelo fato da superfície da apatita interagir com a solução salina de alta força iônica, utilizada para realizar o condicionamento *in situ*. Provavelmente os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  precipitam na superfície do cristal na forma de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  e/ou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e/ou  $\text{CaCO}_3$ . Esse resultado corrobora o estudo realizado por Ananthapadmanabhan e Somasundaran (1984) e Somasundaram (1968), em que os autores afirmaram que quando se adiciona uma solução de nitrato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) na concentração de  $10^{-4}$  M e em  $\text{pH} = 8,0$ , o  $\text{Ca}^{2+}$  poderá precipitar na superfície, formando  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  e/ou  $\text{CaCO}_3$ .



Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	43.483
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	6.075
Altura média (nm):	25.297
Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ):	16.000
Volume de material ( $\mu\text{m}^3$ ):	0.409
Volume de vazios ( $\mu\text{m}^3$ ):	0.294

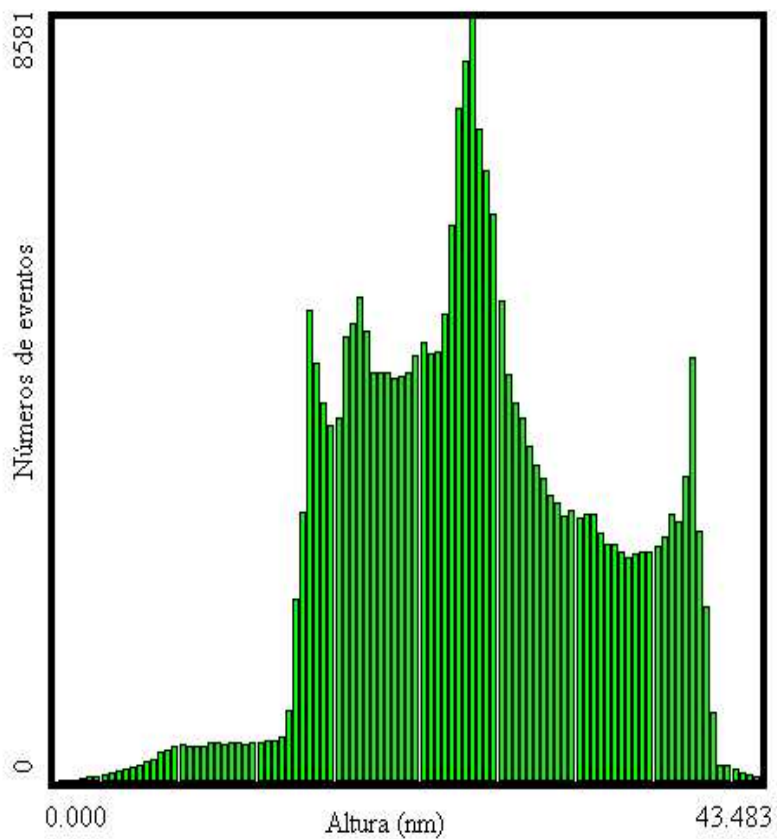
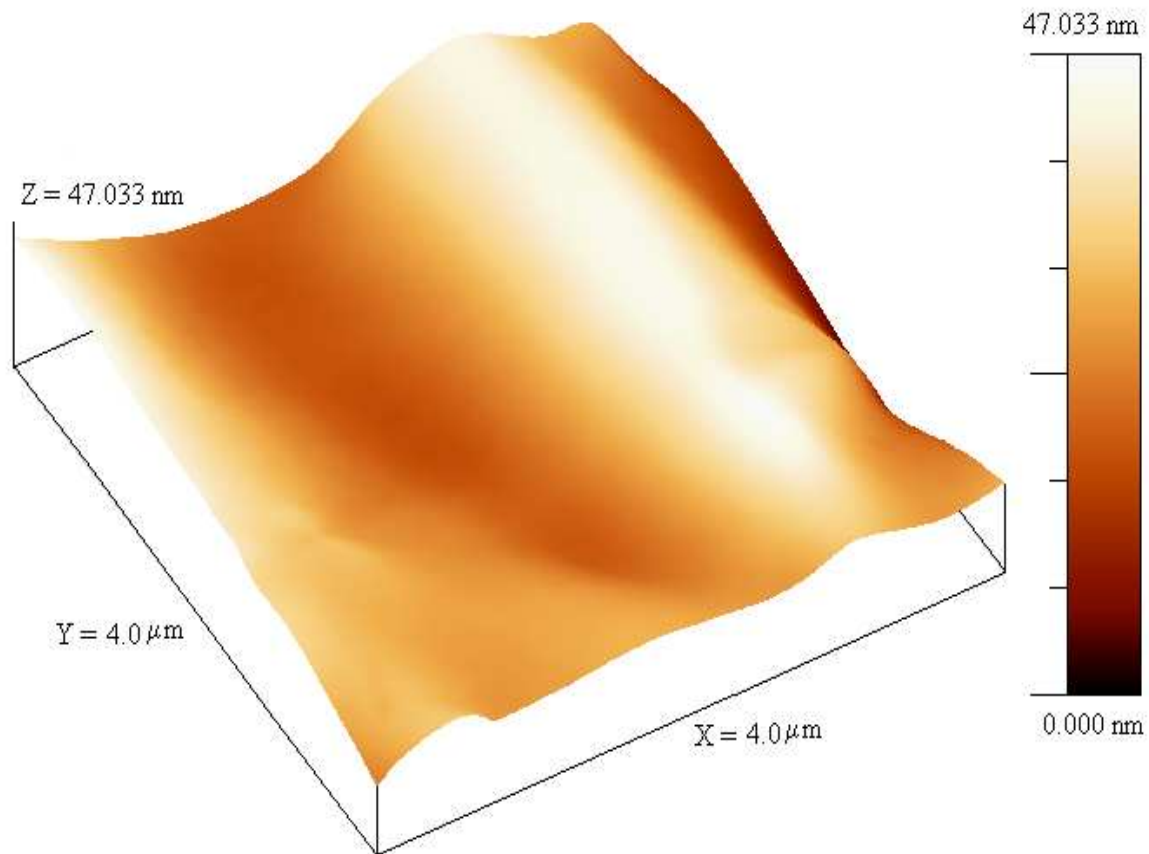


Figura V.59- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa em eletrólito, antes do equilíbrio com a solução contendo oleato de potássio.



Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	47.033
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	6.879
Altura média (nm):	28.854
Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ):	16.000
Volume de material ( $\mu\text{m}^3$ ):	0.465
Volume de vazios ( $\mu\text{m}^3$ ):	0.294

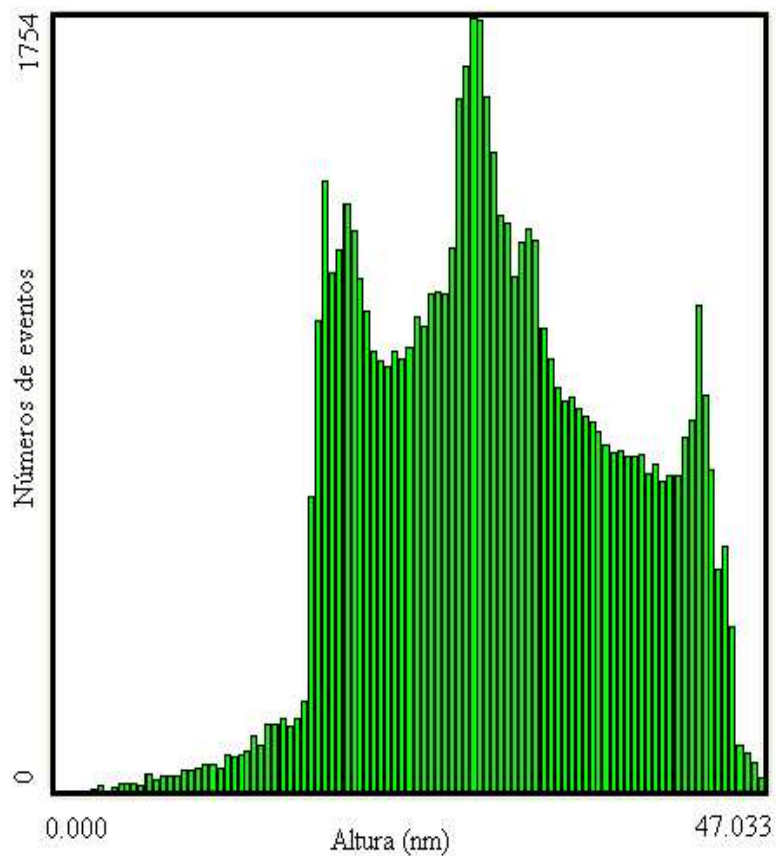
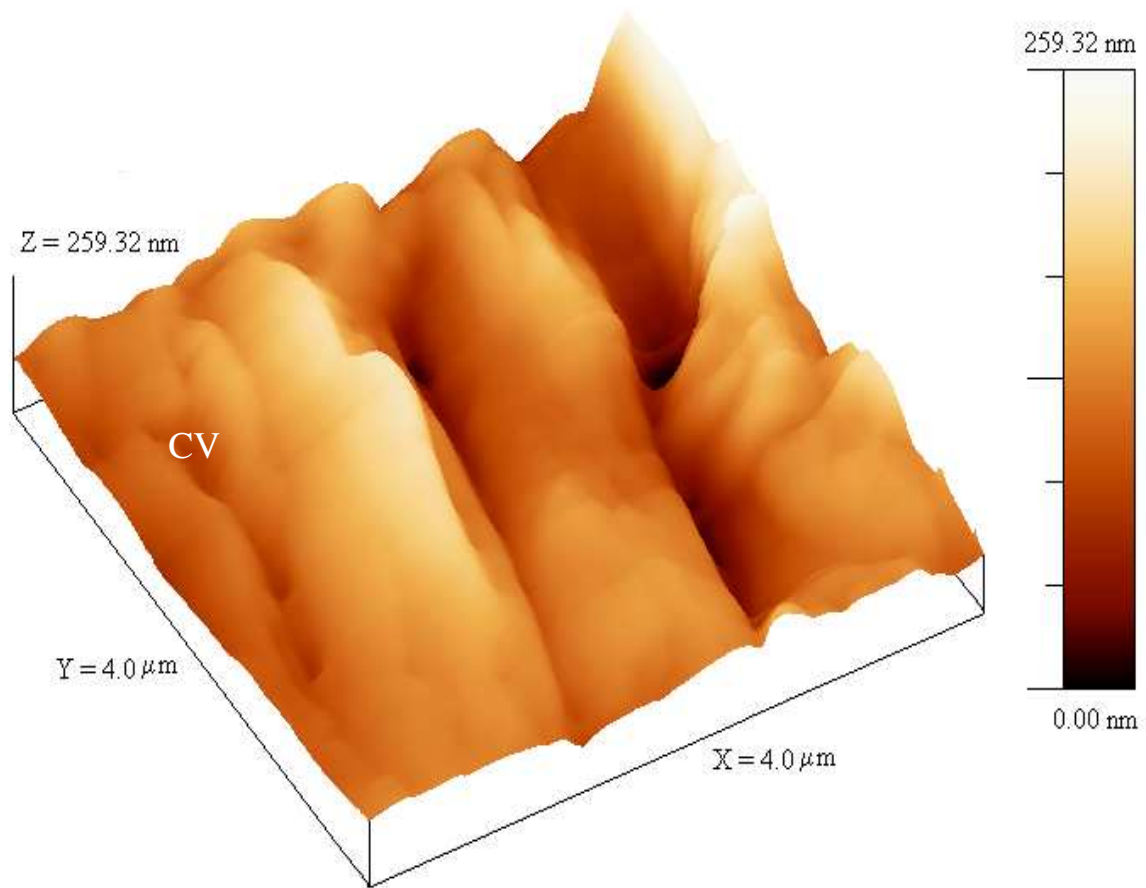


Figura V.60- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e oleato de potássio.





Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	259.32
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	28.390
Altura média (nm):	125.66
Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ):	16.000
Volume de material ( $\mu\text{m}^3$ ):	1.971
Volume de vazios ( $\mu\text{m}^3$ ):	2.096

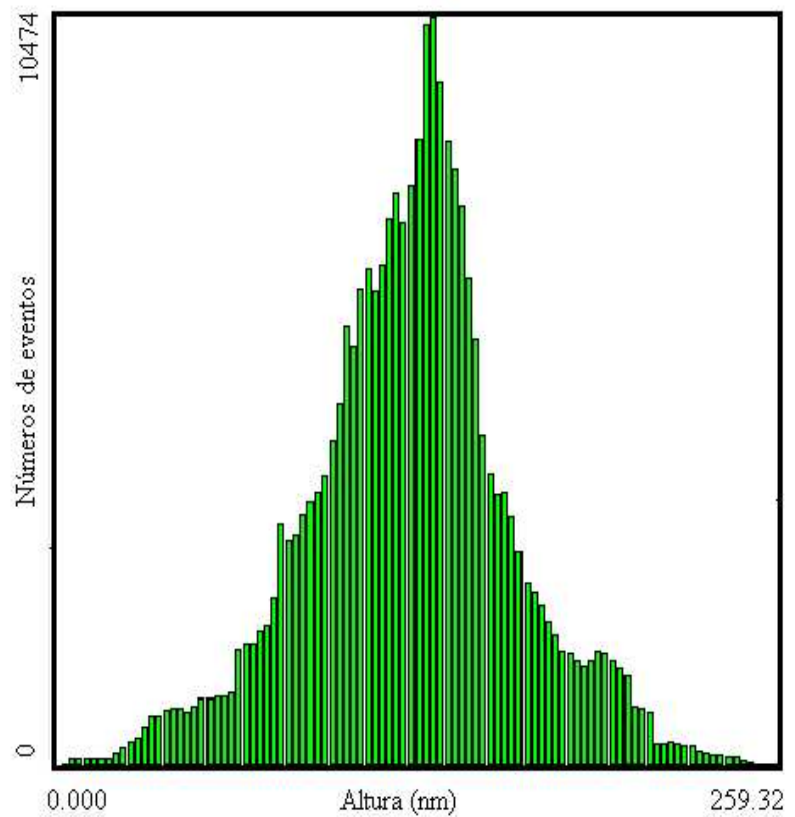
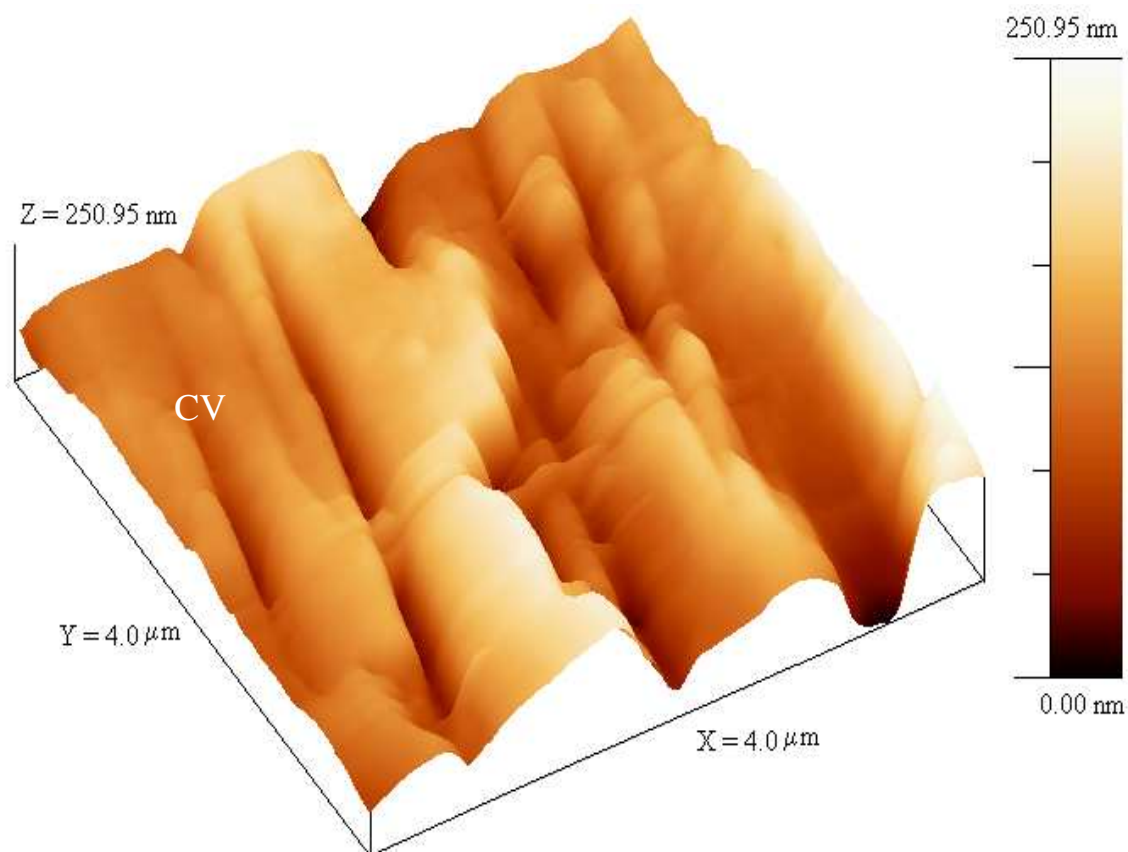


Figura V.61- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo nitrato de cálcio.



Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	250.95
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	31.314
Altura média (nm):	127.57
Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ):	16.000
Volume de material ( $\mu\text{m}^3$ ):	2.049
Volume de vazios ( $\mu\text{m}^3$ ):	1.981

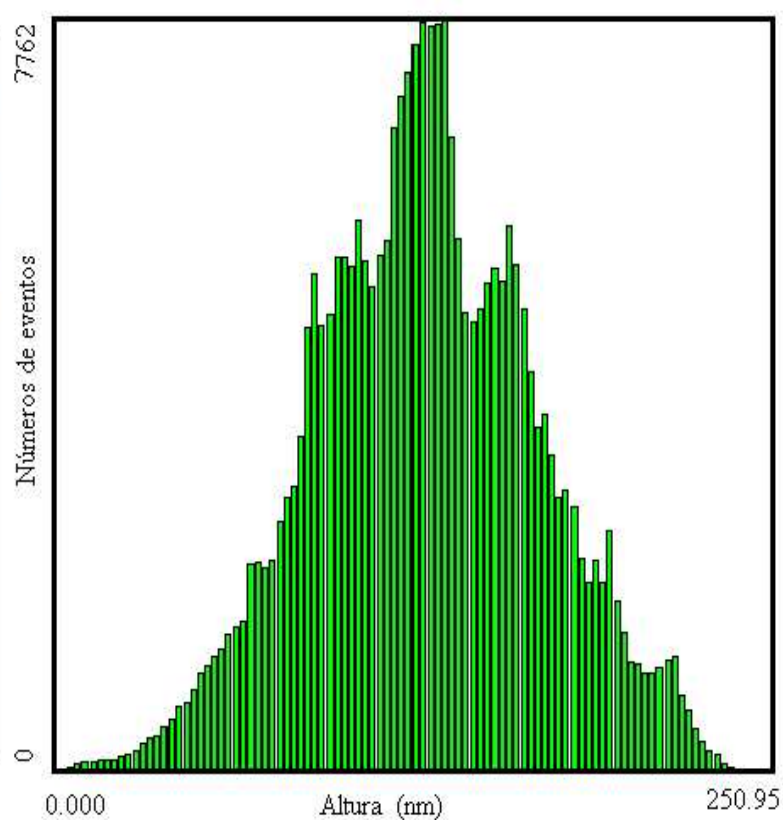


Figura V.62- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e nitrato de cálcio.

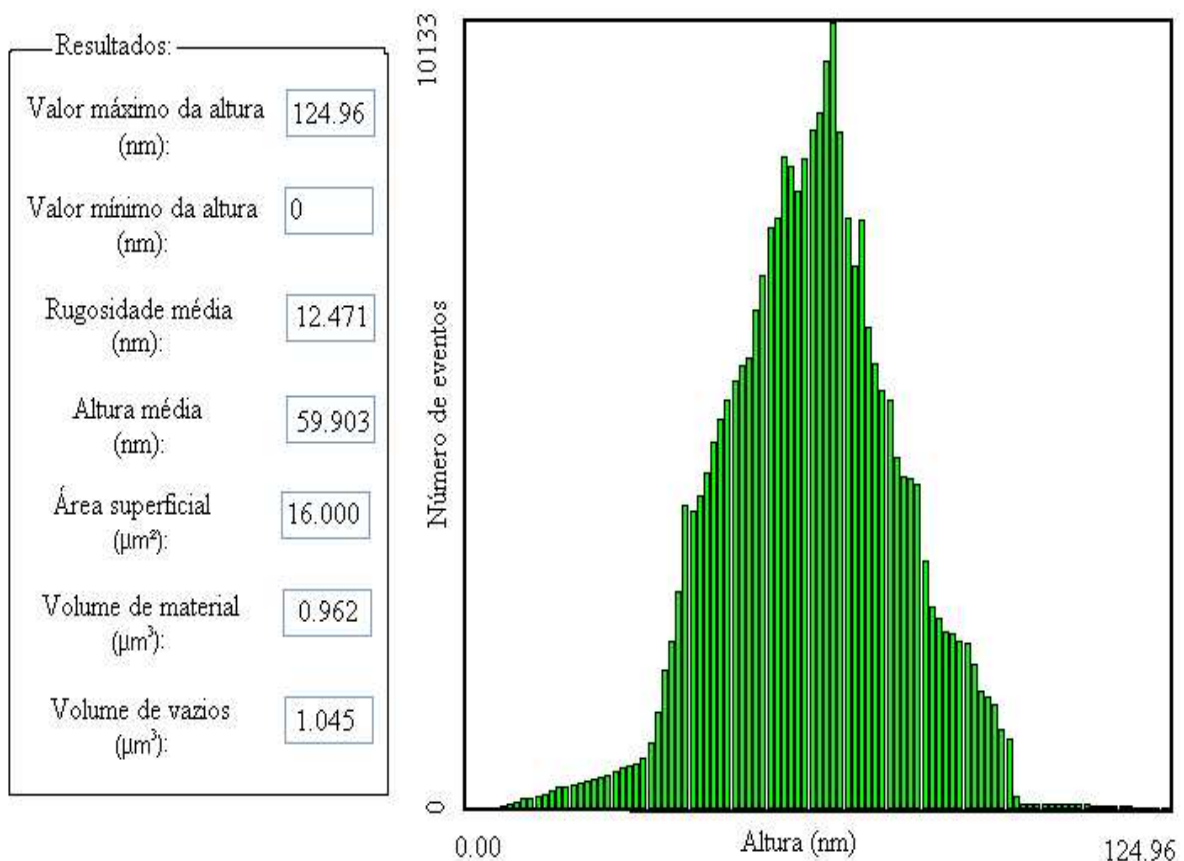
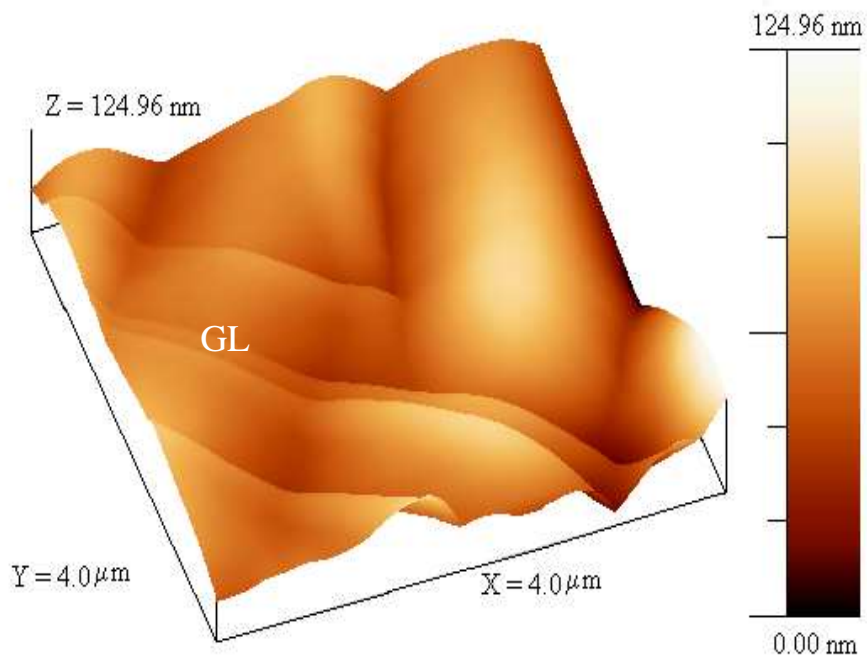
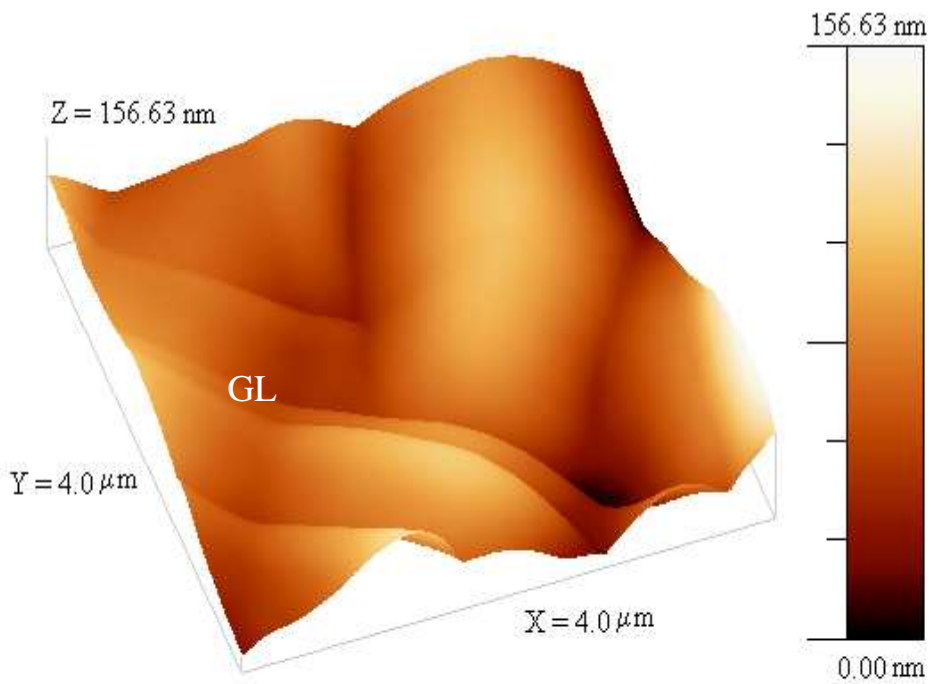


Figura V.63- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo nitrato de potássio.



Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	156.63
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	17.559
Altura média (nm):	68.598
Área superficial (μm²):	16.000
Volume de material (μm³):	1.102
Volume de vazios (μm³):	1.414

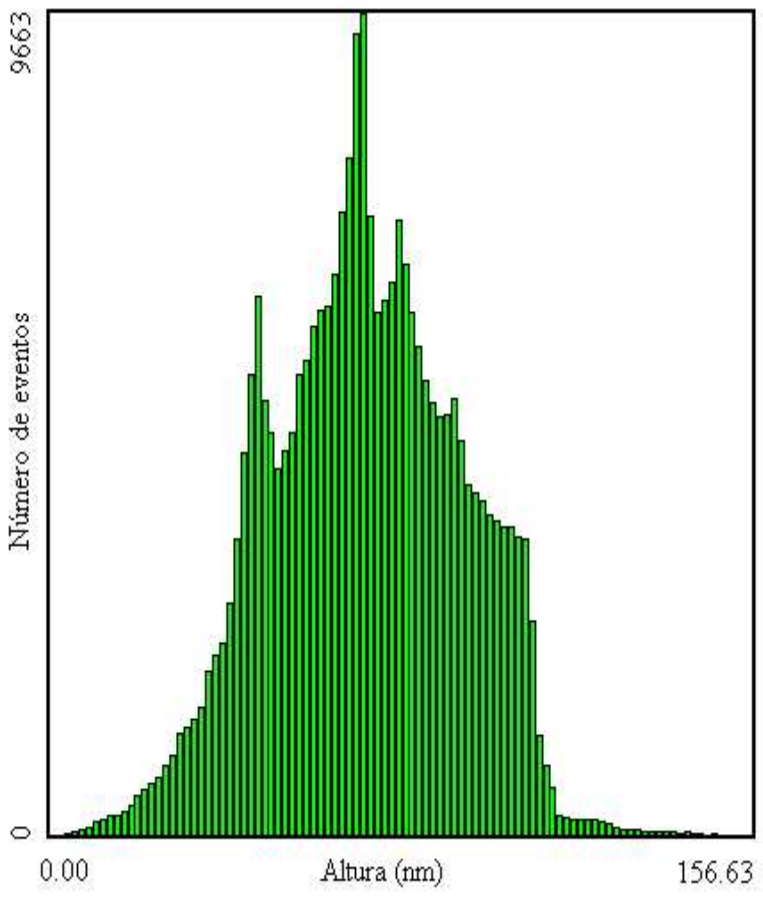


Figura V.64- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito e nitrato de potássio.

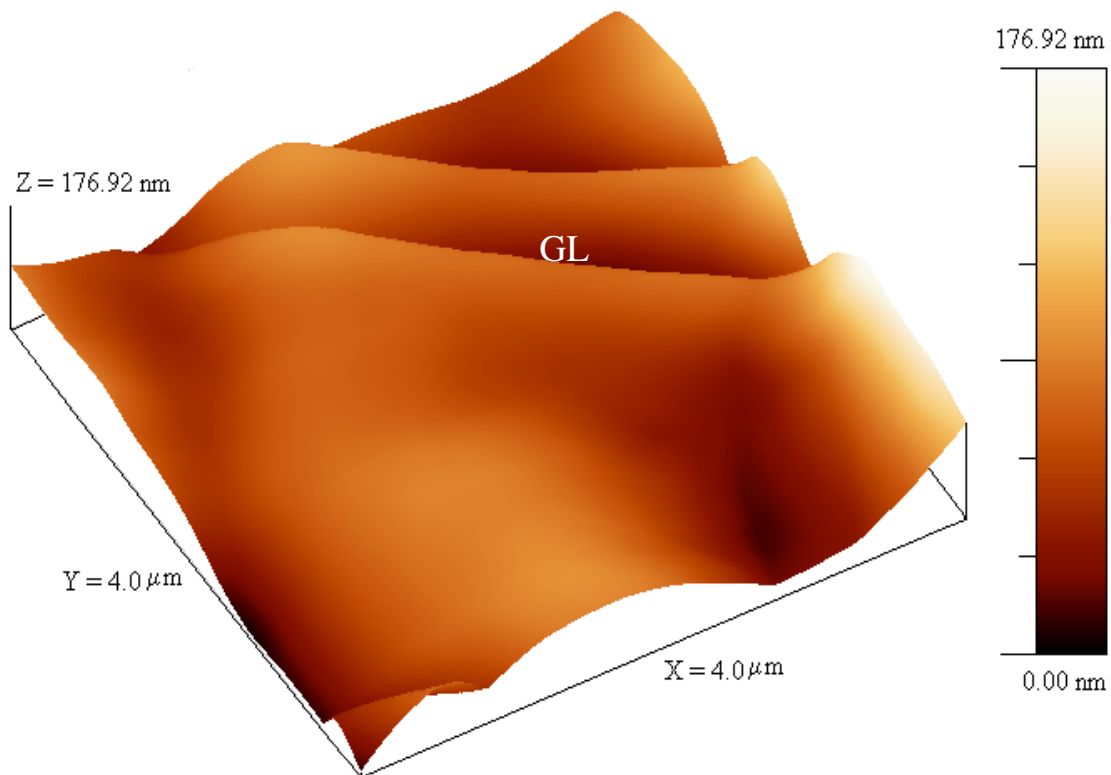
A Figura V.65 mostra a micro-topografia em 3D e o histograma do cristal de apatita imerso em eletrólito, antes do condicionamento com a solução contendo eletrólito, oleato e concentrações significativas de íons cálcio. Pode-se observar uma superfície monótona, onde apenas as linhas de crescimento (GL) presentes no cristal de apatita foram destacadas.

Quando o cristal foi imerso em uma solução contendo eletrólito, oleato e concentração significativa de íons cálcio, a superfície foi recoberta por aglomerados e/ou por um conjunto de aglomerados, conforme as imagens apresentadas nas Figuras V.66 e V.67.

Os aglomerados são formados no *bulk* pela interação do oleato de potássio com os íons cálcio, formando o colóide dioleato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$ ), com sua consequente precipitação na superfície do cristal. Os perfis de linha (Figura V.67) mostram os aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados com diâmetros variando de 0,3  $\mu\text{m}$  a 0,8  $\mu\text{m}$ . Em função da precipitação do colóide de dioleato de cálcio na superfície do cristal a rugosidade aumentou de 18,146 nm (Figura V.6) para 101,7 nm (Figura V.66).

Entretanto, a precipitação do oleato de cálcio somente ocorrerá quando a seguinte equação proposta por Finkelstein (1989) for verdadeira:  $[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{R-COO}^-]^2 > K_{ps} > 10^{-15.6}$  mol/L (onde:  $[\text{Ca}^{2+}]$  = concentração total de cálcio na solução;  $[\text{R-COO}^-]$  = concentração total do ânion oleato na solução; e  $K_{ps}$  = produto de solubilidade do oleato de cálcio cujo valor é maior que  $10^{-15.6}$  mol/L). Portanto, realizando o cálculo do  $K_{ps}$ , para as concentrações utilizadas de  $\text{Ca}^{2+}$  ( $2 \times 10^{-4}$  mol/L) e do ânion oleato ( $4 \times 10^{-3}$  mol/L), verifica-se que o  $K_{ps}$  do oleato de cálcio foi igual a  $3 \times 10^{-9}$  mol/L. Como o valor do  $K_{ps}$  calculado para as concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{R-COO}^-$ , utilizadas nesse estudo, foi maior que o  $K_{ps}$  da equação proposta pode-se afirmar que para estes valores de concentrações de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{R-COO}^-$  ocorreu a precipitação do colóide de dioleato de cálcio.

O efeito de precipitação e a presença de  $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$  culminam com uma modificação significativa das propriedades físico-químicas da superfície da apatita e essas variações físicas e/ou químicas, a nível superficial, podem refletir diretamente na sua hidrofobicidade, diminuindo a sua flotabilidade. Além disso, é possível que haja uma menor probabilidade de adesão da superfície às bolhas de ar, pela maior rugosidade das mesmas (Parsonage & Watson, 1982). Vale ressaltar também que a reação de precipitação por saturação e a formação de um composto inorgânico na superfície da apatita foi objeto de estudos de diversos autores (Antar *et al.* 2007, Chairat *et al.* 2007a,b, Antar *et al.* 2006, Higuchi *et al.*, 1969; Higuchi *et al.*, 1965).



Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	176.92
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	18.146
Altura média (nm):	63.032
Área superficial (μm <sup>2</sup> ):	16.000
Volume de material (μm <sup>3</sup> ):	1.012
Volume de vazios (μm <sup>3</sup> ):	1.829

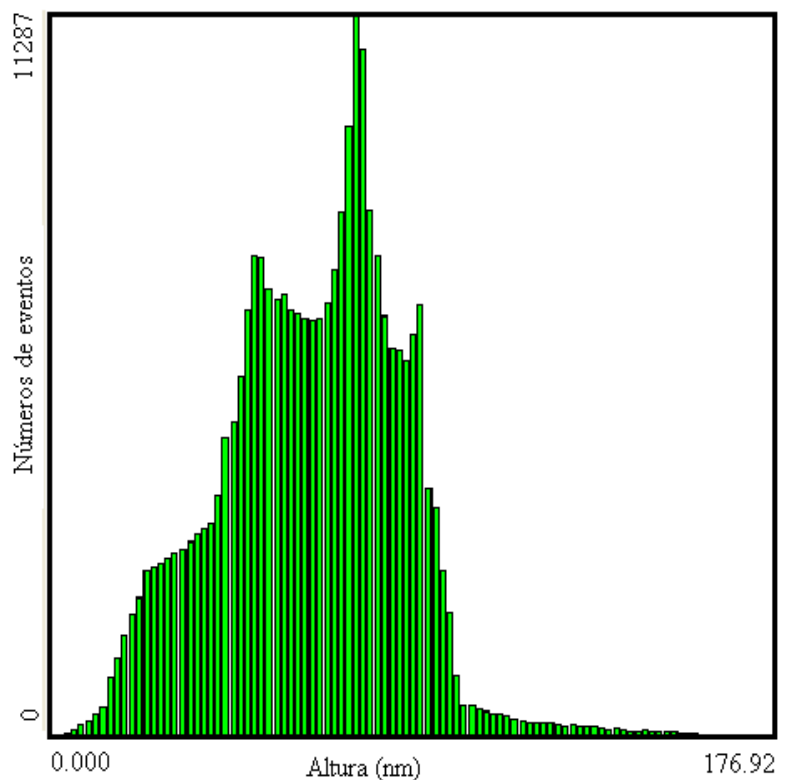
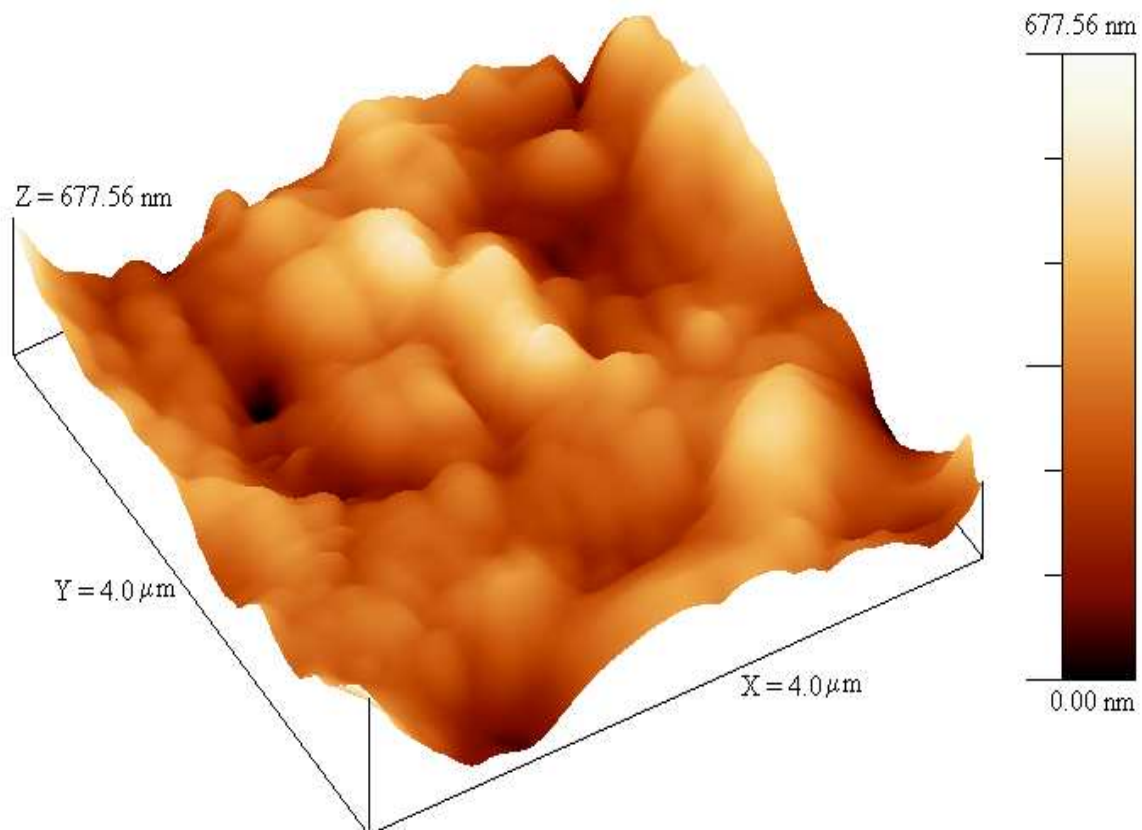


Figura V.65- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, antes da imersão em solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio.





Resultados:

Valor máximo da altura (nm):	677.56
Valor mínimo da altura (nm):	0
Rugosidade média (nm):	78.204
Altura média (nm):	288.04
Área superficial ( $\mu\text{m}^2$ ):	16.000
Volume de material ( $\mu\text{m}^3$ ):	4.627
Volume de vazios ( $\mu\text{m}^3$ ):	6.256

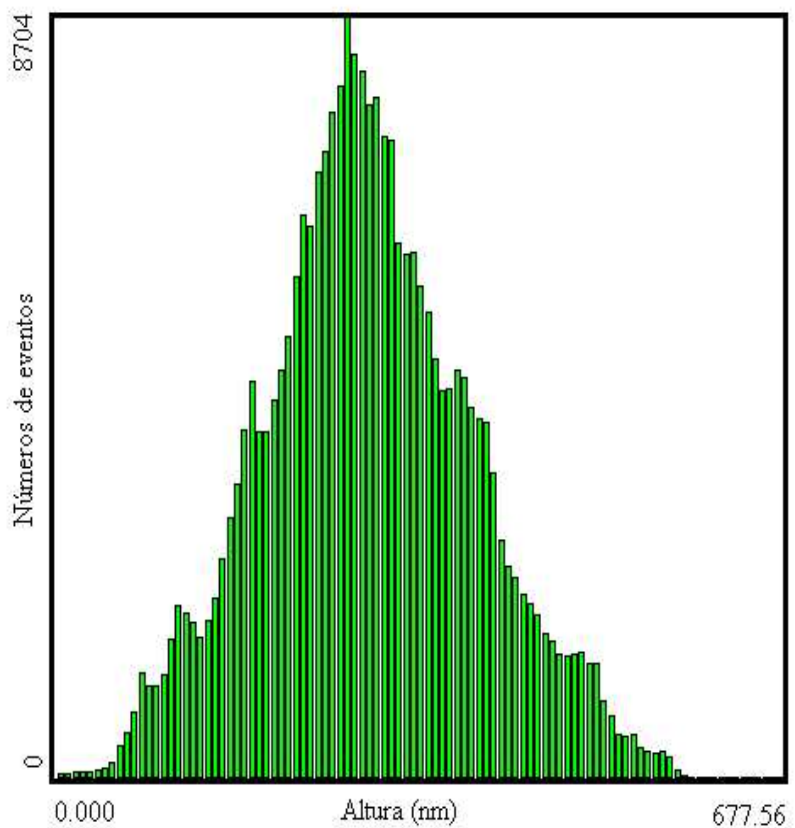


Figura V.66- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, e o histograma correspondente para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio.

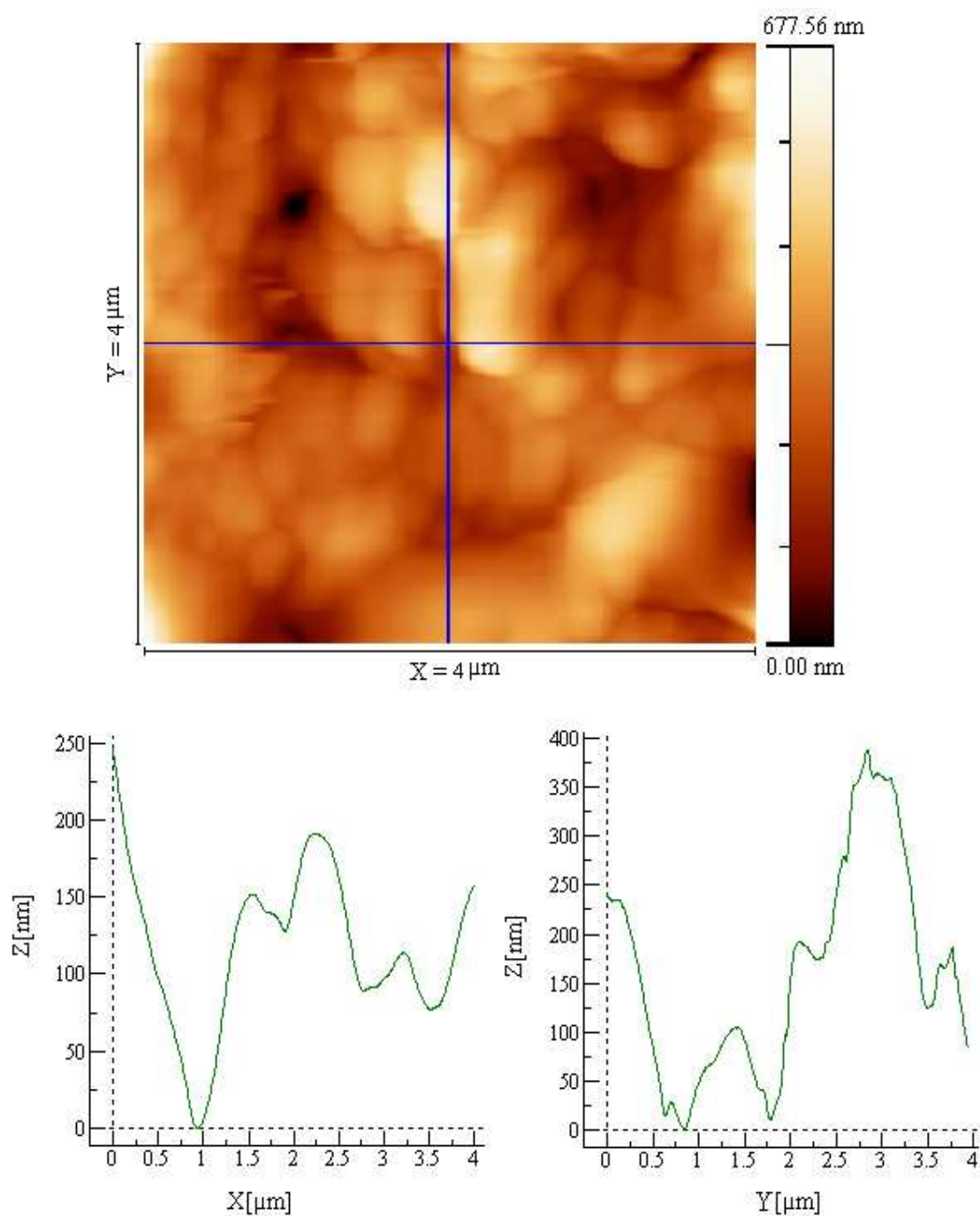


Figura V.67- Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, e os perfis de linha correspondentes, para a amostra imersa na solução contendo eletrólito, oleato de potássio e concentração significativa de íons cálcio, mostrando as dimensões dos aglomerados e/ou do conjunto de aglomerados.

### V.7.5.3- Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *ex situ*

Para as análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *ex situ* não foi possível fazer uma comparação entre os histogramas de altura, rugosidades ou volumes de



amostras e de vazios, pois não se tem como afirmar que as análises no AFM foram realizadas na mesma região, uma vez que, os cristais são retirados do porta amostra do AFM para serem condicionados.

A Figura V.68 mostra a imagem da micro-topografia em 2D (bidimensional) da superfície do cristal de apatita antes do condicionamento *ex situ* com as respectivas soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , na presença de oleato de potássio. De acordo com essa Figura, pode-se observar uma morfologia monótona e sem defeitos superficiais.

A Figura V.69 mostra o contraste de fase obtido para o cristal de apatita antes do condicionamento *ex situ* com as respectivas soluções de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  ou  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , na presença de oleato de potássio. Nela, pode-se observar (pela diferença de cores na superfície do cristal) a presença de alguns pontos brancos (canto superior direito), provavelmente uma contaminação proveniente do próprio cristal. Apesar da presença desses pontos brancos, pode-se afirmar que se trata de um cristal composto basicamente por uma fase, pois esses pontos ocupam uma área muito pequena da sua superfície.

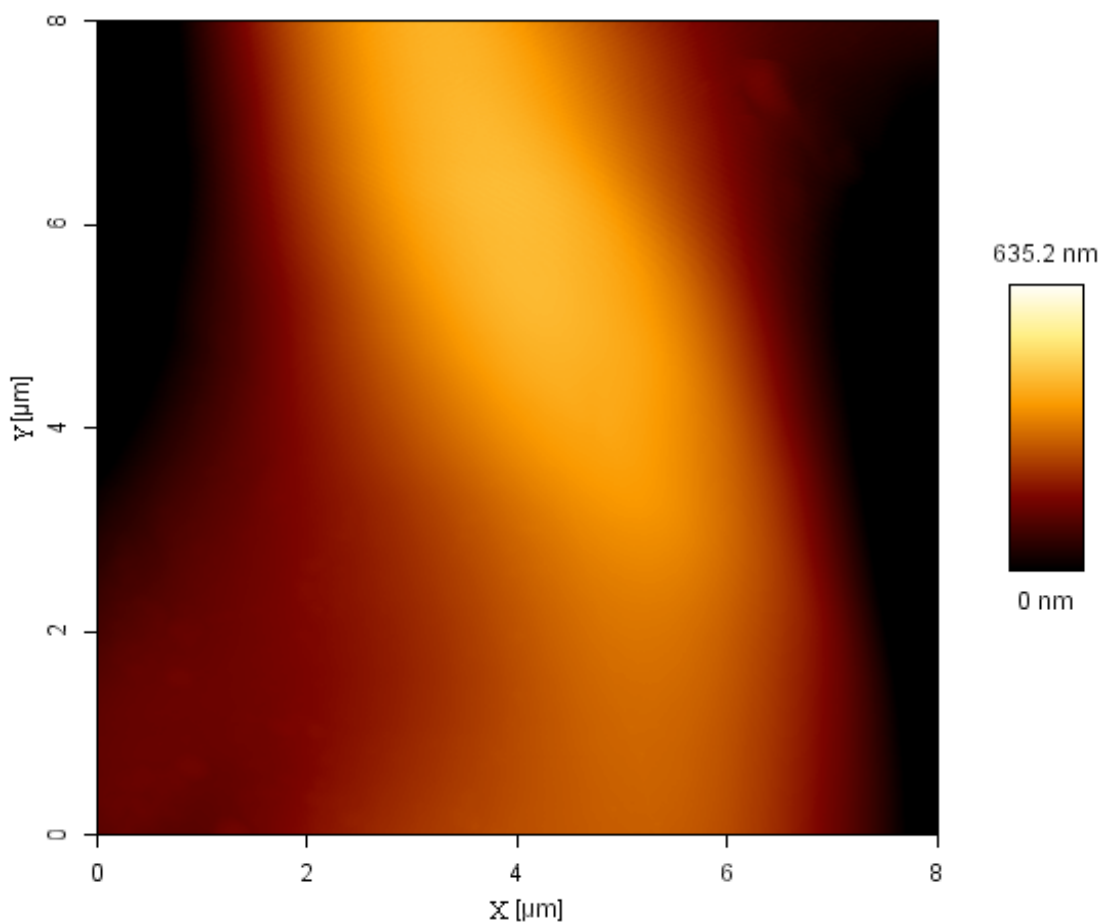


Figura V.68- Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal antes do condicionamento *ex situ* com as soluções contendo concentrações significativas de íons cálcio ou íons magnésio, na presença de oleato de potássio.

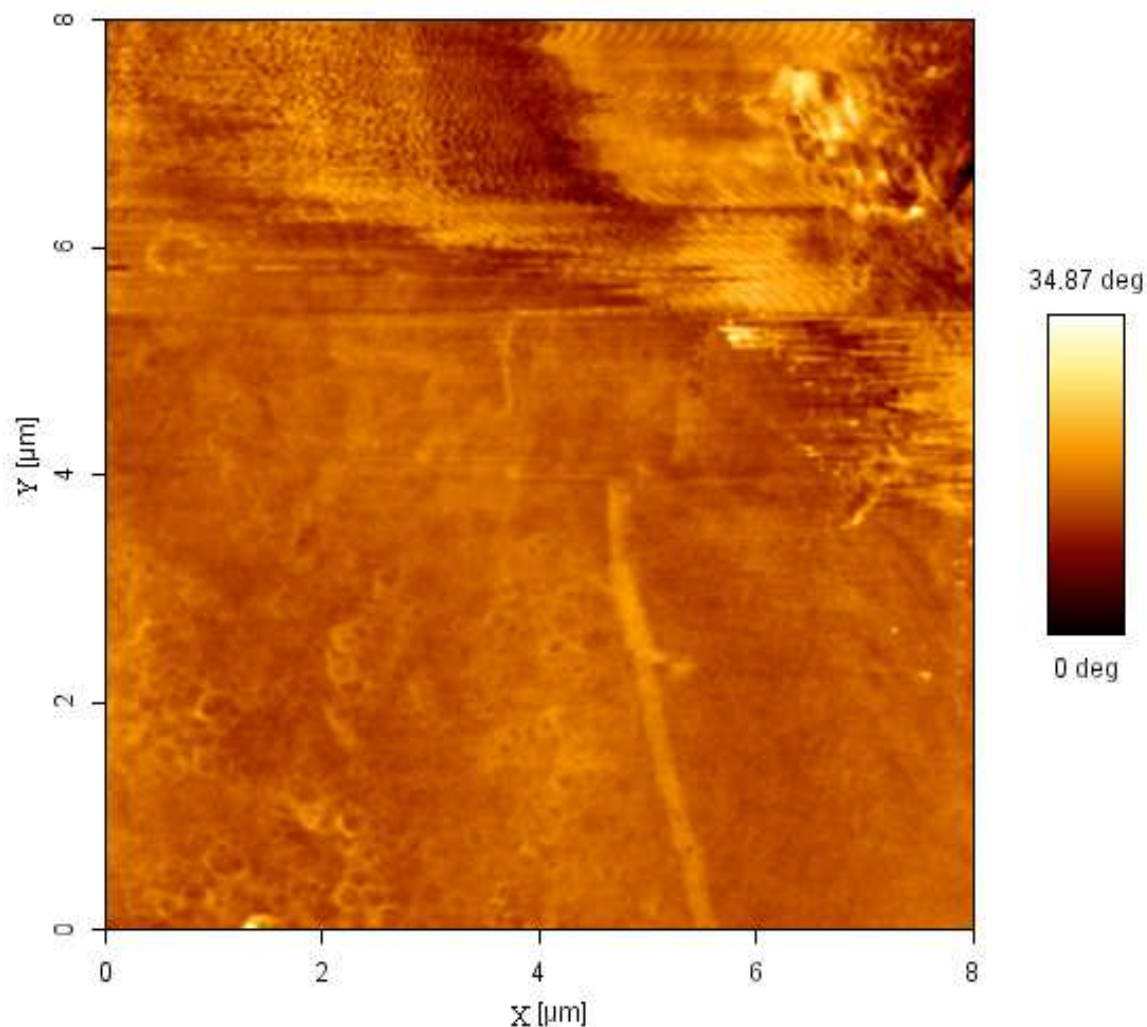


Figura V.69- Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para o cristal antes do condicionamento *ex situ* com as soluções contendo concentrações significativas de íons cálcio ou íons magnésio, na presença de oleato de potássio.

A Figura V.70 mostra a micro-topografia em 2D para o cristal de apatita condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e uma concentração significativa de íons cálcio. Pode-se observar na imagem micro-topográfica a presença dos aglomerados e/ou um conjunto de aglomerados com diâmetros variados. Os perfis de altura 1, 2 e 3 (Figura V.71a,b,c) destacam um conjunto de aglomerados com diâmetros variando de 2,0  $\mu\text{m}$  a 3,5  $\mu\text{m}$ . A imagem de contraste de fase desse cristal (Figura V.72) confirma a presença dos conjuntos de aglomerados precipitados na superfície do cristal.

Esse resultado corrobora as análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *in situ* (Figura V.66 e V.67), confirmando que esses aglomerados e/ou conjunto de aglomerados são formados pela precipitação dos colóides de dioleato de cálcio.

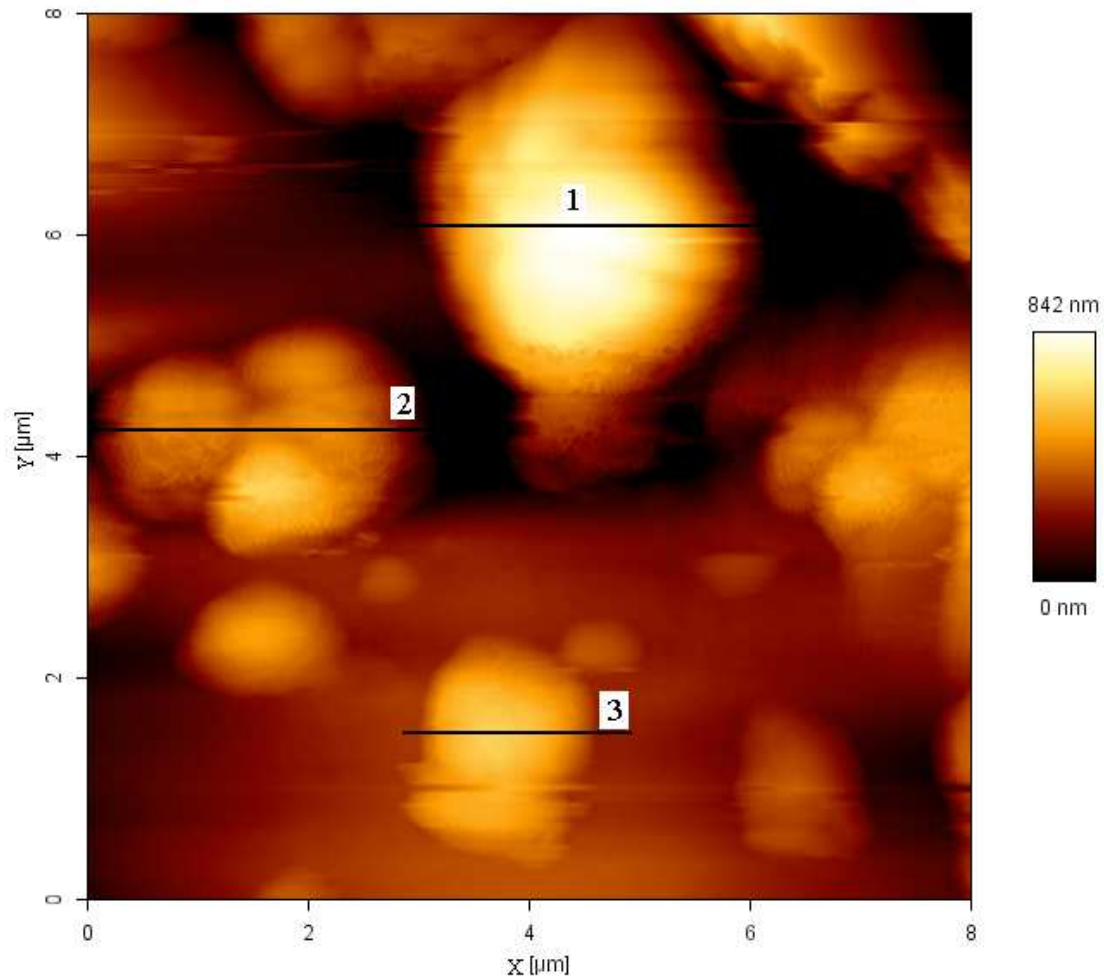


Figura V.70- Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitados na superfície do cristal de apatita.

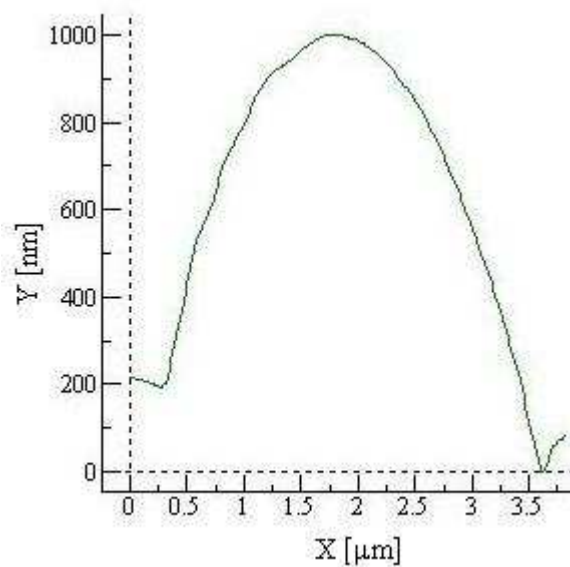


Figura V.71a- Perfil de altura 1 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita.

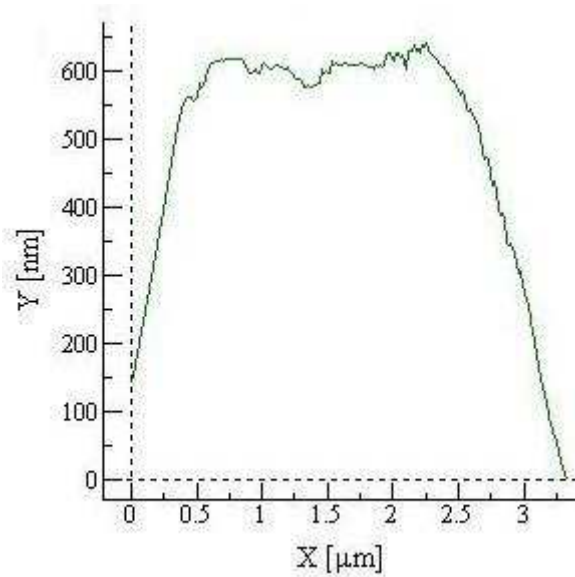


Figura V.71b- Perfil de altura 2 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita.

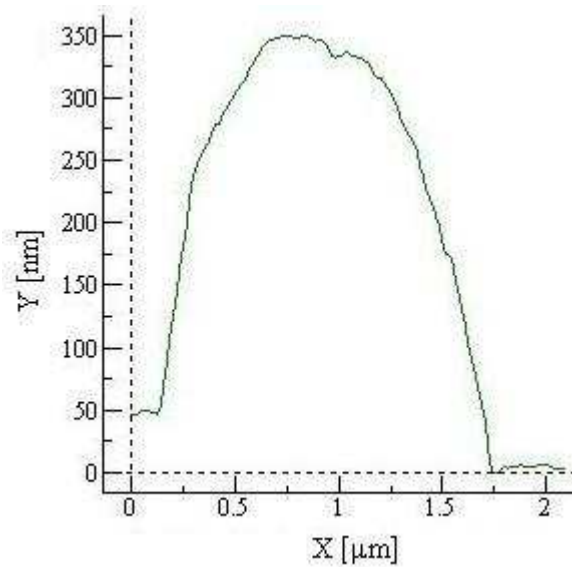


Figura V.71c- Perfil de altura 3 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitado na superfície do cristal de apatita.

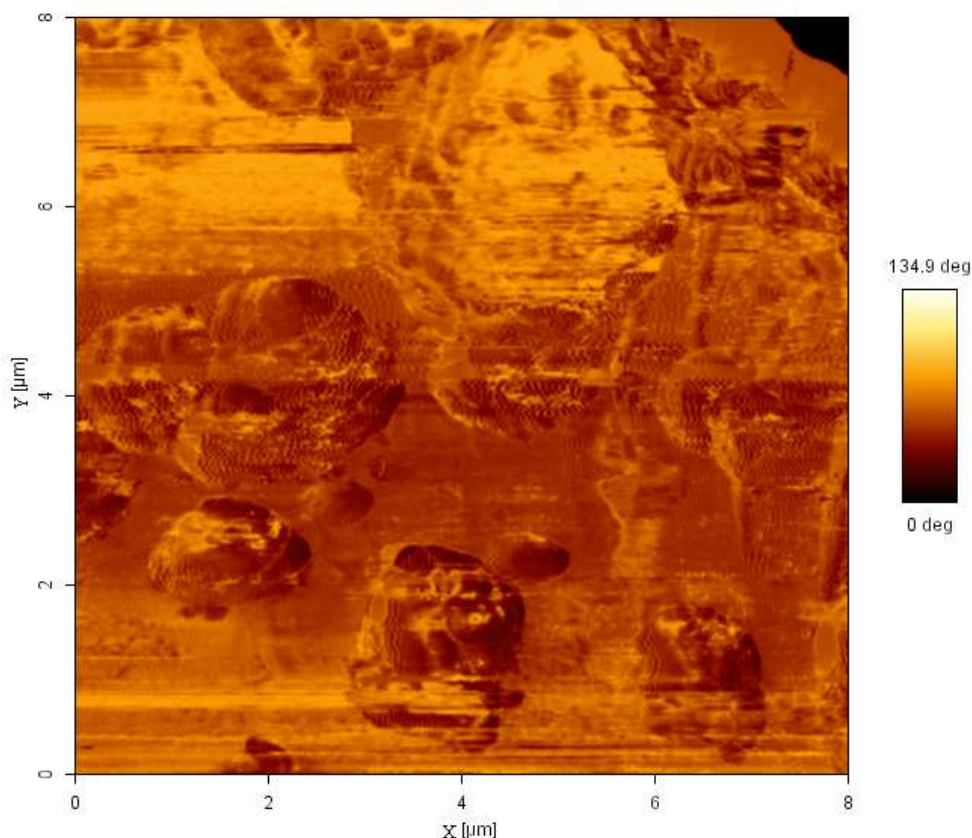


Figura V.72- Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de cálcio, precipitados na superfície do cristal de apatita.

Quando o cristal foi condicionado com solução contendo oleato de potássio e íons magnésio (Figura V.73) pode-se observar também a presença de aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados. Nesse caso os aglomerados e/ou conjuntos de aglomerados são colóides de dioleato de magnésio ( $\text{Mg(R-COO)}_{2(s)}$ ), formado no *bulk* pela interação entre os íons magnésio e o oleato de potássio. Os diâmetros desses conjuntos de aglomerados variam de 1  $\mu\text{m}$  a 1,5  $\mu\text{m}$  (Figura V.74a,b,c). A imagem de contraste de fase desse cristal (Figura V.75) confirma a presença dos conjuntos de aglomerados precipitados na superfície do cristal.

A confirmação da presença dos aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de  $\text{Mg(R-COO)}_{2(s)}$  e do  $\text{Mg(R-COO)}_{2(s)}$  na superfície dos cristais de apatita pelas análises microtopográficas dos cristais condicionados *ex situ* e *in situ* reforça a hipótese de que ocorrem modificações maléficas na superfície da apatita durante o processo de flotação, influenciando a sua flotabilidade. Além disso, esses resultados contribuíram para determinar o tipo de aglomerado que foi identificado nas partículas de apatita provenientes do rejeito de flotação (Figura V.51).

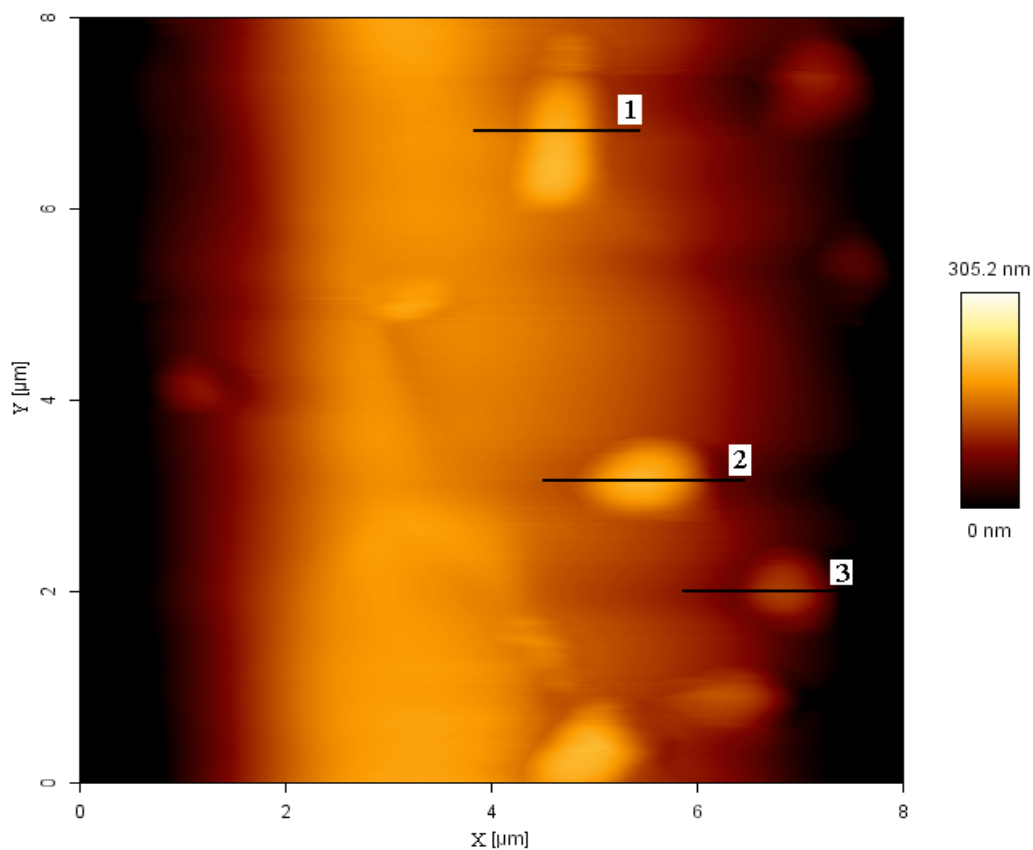


Figura V.73- Imagem micro-topográfica em 2D, obtida por AFM, para o cristal condicionado com uma solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitados na superfície do cristal de apatita.

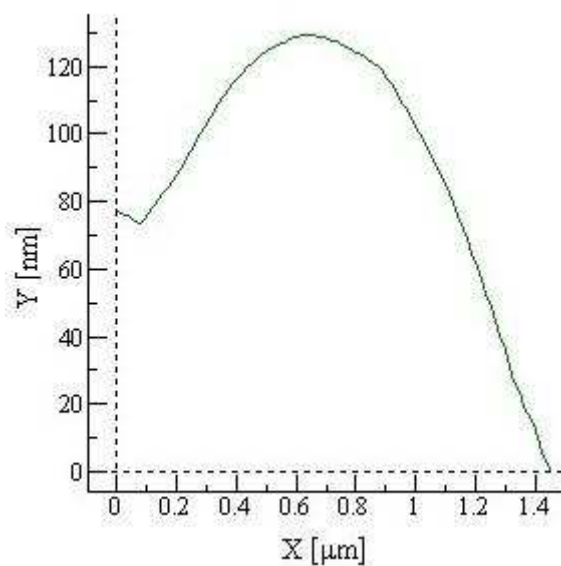


Figura V.74a- Perfil de altura 1 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita.



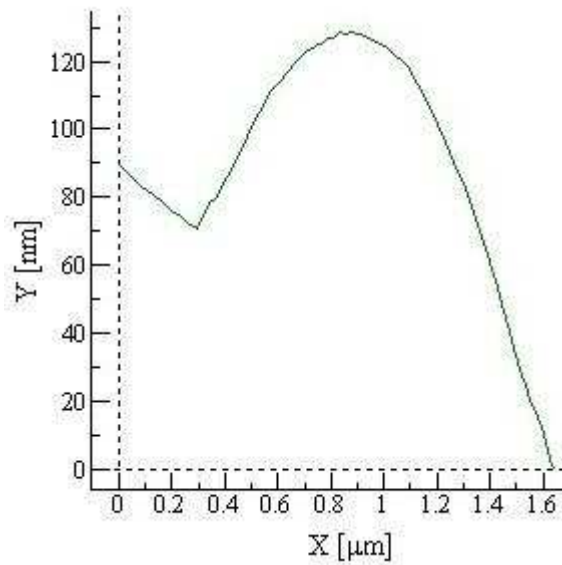


Figura V.74b- Perfil de altura 2 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita.

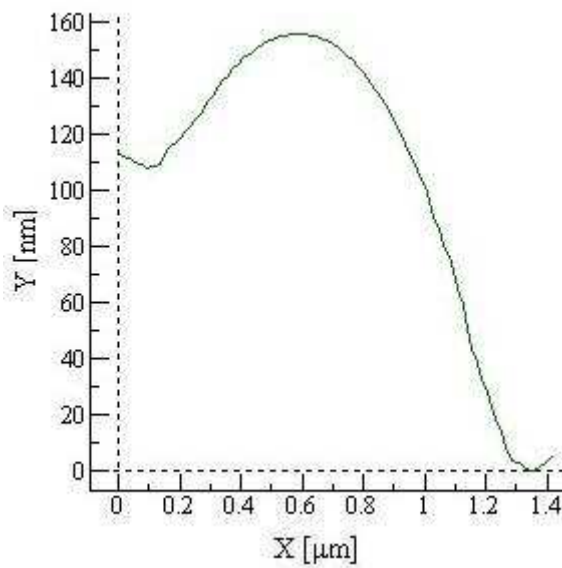


Figura V.74c- Perfil de altura 3 mostrando o diâmetro do aglomerado e/ou do conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitado na superfície do cristal de apatita.

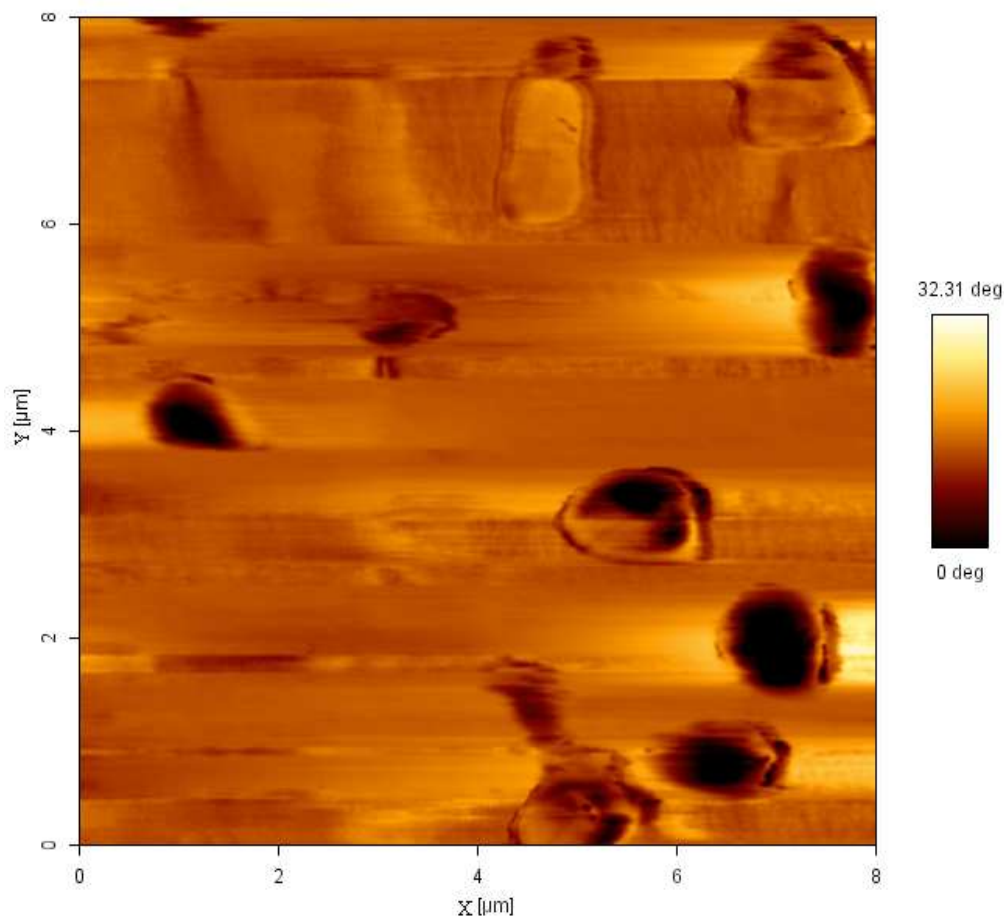


Figura V.75- Imagem de contraste de fase, obtida por AFM, para a amostra condicionada com solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando os aglomerados e/ou conjunto de aglomerados de colóides de dioleato de magnésio, precipitados na superfície do cristal de apatita.

#### V.7.5.4- Resultados das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *ex situ* em pH igual a 5,0

O condicionamento em pH = 5,0 foi realizado *ex situ* devido à impossibilidade de fazer o seu controle durante a análise por AFM.

As imagens das Figuras V.76a,b e V.77a,b mostram que após o condicionamento com  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e com  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ , respectivamente, na presença de oleato de potássio, não ocorreu a formação de aglomerados e/ou conjunto de aglomerados na superfície dos cristais. Observa-se que todas as imagens obtidas apresentaram morfologia monótona e sem defeitos superficiais.

Dessa forma, é possível presumir que se a apatita estiver em contato com uma solução com pH em torno de 5,0, não ocorre à formação de dioleato de cálcio ou dioleato de magnésio no *bulk*, com sua consequente precipitação na superfície da apatita na forma de aglomerados e/ou conjunto de aglomerados.

Esses resultados, das análises micro-topográficas dos cristais de apatita condicionados *ex situ* em pH = 5,0, confirmam que a rota mais provável para a concentração da apatita



contida no minério foscorítico é a flotação reversa, pois nesse valor de pH provavelmente não ocorreriam modificações maléficas na superfície da apatita durante o processo de flotação, influenciando a sua flotabilidade.

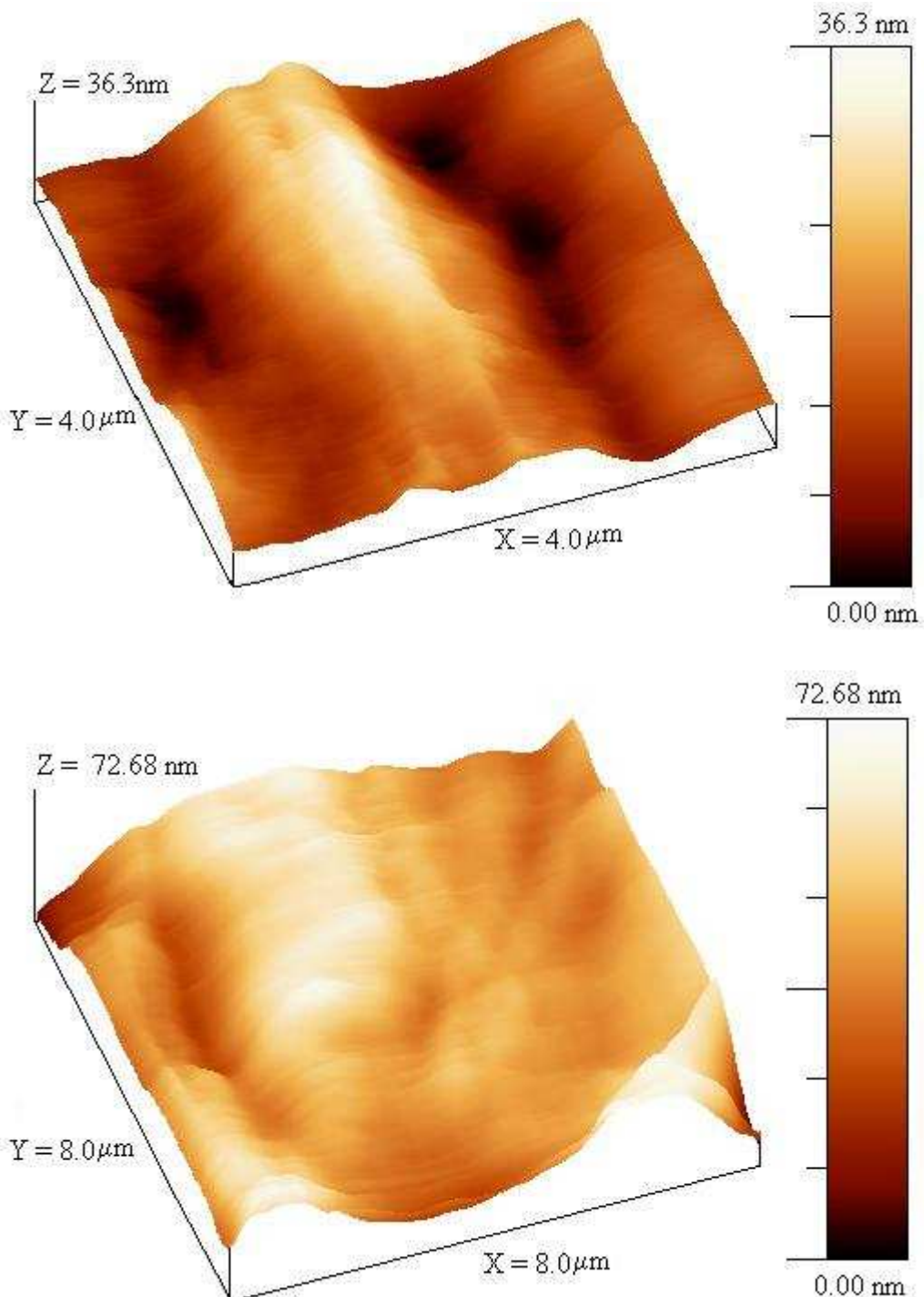


Figura V.76- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, para o cristal condicionado em pH igual a 5,0 com uma solução contendo oleato de potássio e íons cálcio, mostrando uma superfície monótona e sem defeitos.

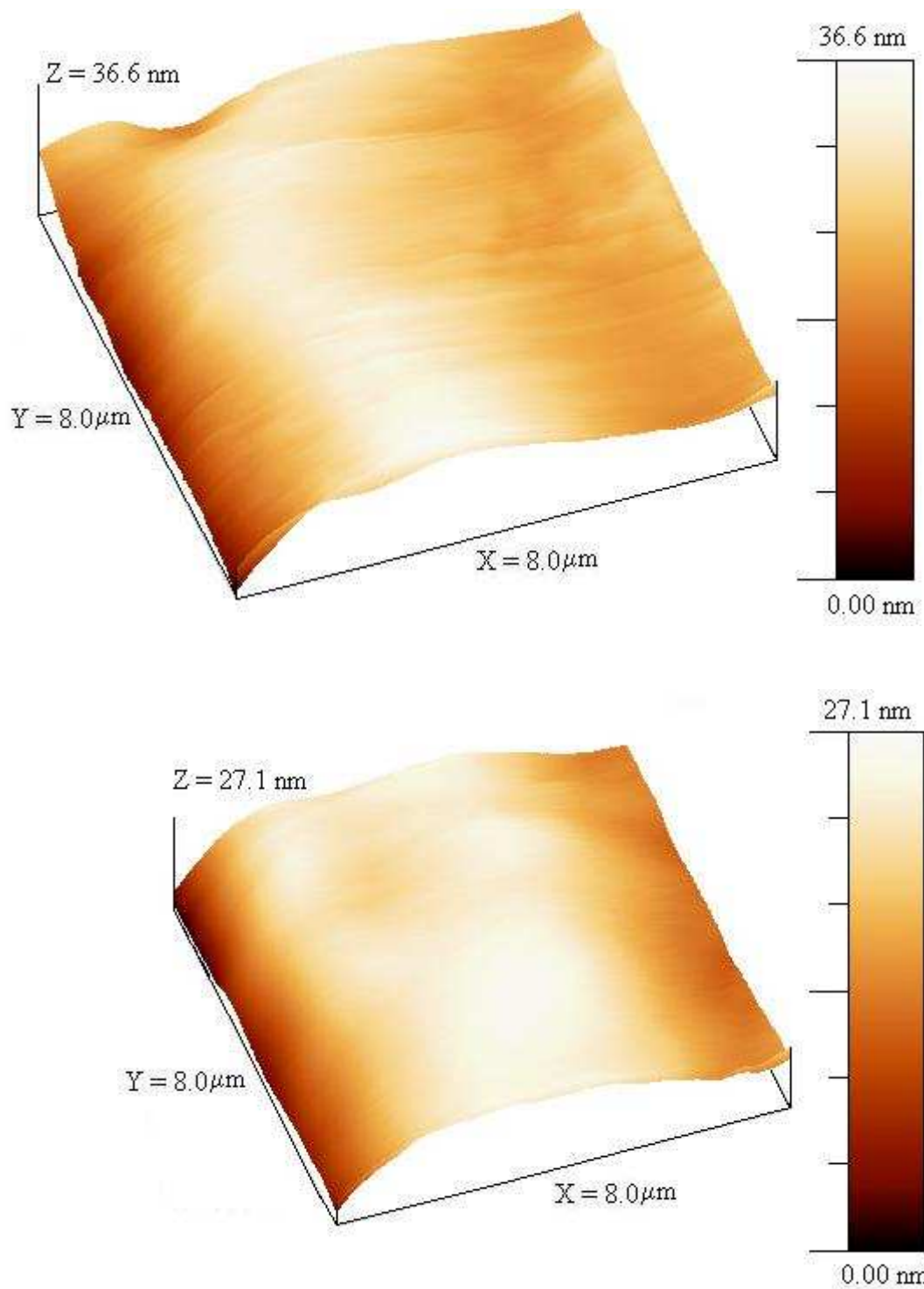


Figura V.77- Imagem micro-topográfica em 3D, obtida por AFM, para o cristal condicionado em pH igual a 5,0 com uma solução contendo oleato de potássio e íons magnésio, mostrando uma superfície monótona e sem defeitos.

## VI- CONCLUSÕES

As informações obtidas sobre o processo de liberação da apatita do minério foscorítico indicaram que a moagem em tamanhos mais finos não resulta em partículas liberadas de apatita. Por outro lado, esse processo é capaz de liberar partículas de ganga, favorecendo a separação da ganga silicosa, das magnetitas e de grande parte dos carbonatos, em tamanhos que podem ser produzidos facilmente por moagem convencional.

Em linhas gerais, os resultados dos ensaios de flotação direta evidenciaram a recuperação conjunta dos carbonatos e da apatita, o que demonstra que os reagentes específicos para a apatita não favorecem a seletividade do sistema, atribuída à presença em sua maioria de partículas mistas. A associação da apatita com os carbonatos foi considerada um dos principais impedimentos para o aumento da seletividade e obtenção de concentrados na especificação da indústria de ácido fosfórico. A flotação direta proporcionou a obtenção de um concentrado de apatita com teor de  $P_2O_5$  próximo a 18%.

Por outro lado, a flotação direta seguida da flotação reversa mostrou ser uma rota promissora obtendo um concentrado fosfático dentro das especificações da indústria de ácido fosfórico com as seguintes especificações: 38,11% de  $P_2O_5$ , 50,98% de CaO, 1,07% de  $Fe_2O_3$ , 0,67% de MgO, 0,25% de  $SiO_2$  (razão CaO/  $P_2O_5$  de 1,34).

As análises de superfície, utilizando o XPS e o AFM, contribuíram plenamente para mostrar as características distintas entre as apatitas provenientes do concentrado e do rejeito da flotação direta do minério foscorítico. Através desse estudo foi possível identificar, nas apatitas provenientes do rejeito, a presença de aglomerados que provavelmente influenciaram na sua flotabilidade, diminuindo a seletividade do sistema de flotação.

A análise por AFM para os cristais de apatita, proveniente do Ward's Natural Science Establishment (US), condicionados *in situ* e *ex situ* permitiu visualizar e avaliar o comportamento da adsorção de oleato e da precipitação dos íons cálcio e magnésio na superfície de cristais de apatita natural. De acordo com as imagens obtidas no AFM foi possível visualizar que a adsorção de oleato de potássio na superfície da apatita ocorre em monocamada. Também foi possível determinar que os aglomerados presentes na superfície da apatita são formados pela precipitação de colóides de dioleato de cálcio e de magnésio.

Esse estudo mostrou que o AFM e o XPS são ferramentas versáteis na caracterização do comportamento superficial da apatita, elucidando as características composicionais e morfológicas de sua superfície (quando dispersa em soluções contendo partículas de dolomita e calcita, em diferentes condições de pH e concentrações de íons cálcio e magnésio) e, consequentemente, contribuindo para a definição e adequação da sua rota de processamento.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abouzeid, A.Z.M. 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *International Journal Mineral Processing*, v. 85, pp. 59-84.
- Abramov, A. A.; Abramov, AL.; Onal, G.; Atak, S.; Celik, M. S. 1993. “Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores”, In: El-Shall, H. Moudgil, B. M., Wiegel, R., *Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice*, Cap. 29, AIME.
- Ahmed, N.; Jameson. 1985. The effect of bubble size on the Rate of flotation fine particles. *Int. J. of Mineral Processing*, n. 14, p. 195-215.
- Al-Wakeel, M.I.; Lin, C.L.; Miller, J.D. 2009. Significant of liberation characteristics in the fatty acid flotation. *Minerals Engineering*, v. 22, pp. 244-253.
- Amankonah J.; Somasundaran, P. 1985. Effects of dissolved mineral on the electrokinetic behavior of calcite and apatite, *Colloids and Surfaces*, 15 pp. 335-353.
- Ananthapadmanabhan, K.P.; Somasundaran, P. 1984. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. *Mineral and Metallurgical Processing*, v. 1, n. 1, p. 36-42.
- Aquino, J. A.; Furtado, J. R. V.; Reis Junior, J. B. 1985. Concentration of phosphate ore with siliceous-carbonated gangue via reverse flotation. In: *Proceedings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation*, v. 9, pp. 185-200, Concepción-Chile, august.
- Antar, K. & Jemal, M., 2006. Kinetics and thermodynamics of the attack of fluorapatite by a mixture of sulfuric and phosphoric acids at 55 oC. *Thermo. Act.*, 452:71-75.
- Antar, K , Brahim, K. & Jemal, M., 2007. Étude cinétique et thermodynamique de l’attaque d’une fluorapatite par des mélanges d’acides sulfurique et phosphorique à 25 oC. *Thermo. Act.*, 449:35-41.
- Babcock, K.L.; Prater, C.B. 1995. "Phase Imaging: beyond Topography". *Application Notes (AN11)*, Digital Instrument.
- Baltar, C.A.M. 2010. *Flotação no tratamento de minérios*. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE. 2 Ed. 232p. ISBN 978-85-7315-756-7.
- Barros, L.A.F. 1997. *Flotação da apatita da jazida de Tapira*. São Paulo, USP/Escola Politécnica, 106p.
- Bisschop, J.; Dysthe, D.K.; Putnis, C.V.; Jamtveit, P. 2006. In situ AFM study of the dissolution and recrystallization behaviour of polished and stressed calcite surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Volume 70, Issue 7, p. 1728-1738.
- Born, H. & Kahn, H. 1990. Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimento fosfáticos. V Encontro Nacional de Rochas Fosfáticas. IBRAFOS, São Paulo.

Braggs, B., Fornasiero, D., Ralston, J. 1994. The effect of surface modification by an organosilane on the electrochemical properties of kaolinite, *Clay and Clay Minerals*, v.42, n.2, p.123-136.

Brandão, P.R.G.; Araújo, A. C.; Peres, A. E. C. 1990. Espectrometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas. In: I SIMPÓSIO EPUSP. Anais: I Simpósio Epusp Sobre Caracterização Tecnológica Na Engenharia E Indústria Mineral. São Paulo. P. 211-230.

Briggs, D. 1998. Surface analysis of polymers by XPS and static SIMS, p.14-37.

Caires, L.G. 1992. Óleos vegetais como matérias-primas para coletores. Belo Horizonte: UFMG, 251p. (Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais).

Chairat, C., Oelkers, E.H., Shott, J. & Lartigue, J.E., 2007a. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, eletrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. *Geoch. Cosmo. Act.*, 71:5888-5900.

Chairat, C, Shott, J, Oelkers, E.H., Lartigue, J.E. & Harouya, N., 2007b. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25°C and pH from 3 to 12. *Geoch. Cosmo. Act.*, 71:5901-5912.

Cardoso, N. 2007. Paleoeecologia da flora de Catalão, Paleolago Cemitério, estado de Goiás. Tese de Doutorado em Geociência, Instituto de Geociência, Curso de Pós-Graduação em Geociência, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre. 148 p.

Chennakesavulu, K.; Bhaskar Raju, G.; Prabhakar, S.; Madhavan Nair, C.; Murthy K.V.G.K. 2009. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy. *International Journal Mineral Processing*, 90, p.101-104.

Costa Junior, C.N. 2002. Dissolução química e biogeoquímica de apatita magmática. Tese de Doutorado N<sup>o</sup> 56, Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Geociências (IG). Brasília, DF.

Dorozhkin, S.V., 1997a. Acid dissolution mechanism of natural fluorapatite I. Milli and micro levels investigations. *Journal of Crystal Growth*. 182:125-132.

Dorozhkin, S.V, 1997b. Acidic dissolution mechanism of natural fluorapatite II. Nanolevel of investigations. *Journal of Crystal Growth*. 182:133-140.

Dorozhkin, S.V, 1997c. Surface reactions of apatite dissolution. *Journal of colloids and Interface Science*. 191:489-497.

Duncan, J. S. 1975. Introdução á química dos colóides e de superfícies; tradução: Juergen Heinrich Maar. São Paulo, Edgard Blucher, Ed. Da Universidade de São Paulo, 185p.

Eggleston, C. 1994. High resolution scanning probe microscopy: Tip-surface interaction, artifacts, and application in mineralogy and geochemistry. In: Blum, A.F. and Nagy, K. Eds. *Scanning probe microscopy of clay minerals*. Clay Minerals Society, p. 1-90.

Elliot, J. C. 1994. Structure and chemistry of the apatite and other calcium orthophosphates, Amsterdam, Ed. Elsevier Sci.

Fa, K.; Miller, J.D.; Nguyen, A.V. 2006. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surface as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *Int. J. Miner Process* 81: 166-177.

Finch, J.A.; Smith, G.W. 1979. Contact Angle and Wetting. *Minerals Science Engineering*, v.11, n.1, p.36-63.

Finkelstein, N.P. 1989. Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectrs. *Transactions of the Institution of Mining and metallurgy. Section C*, v. 98, p. 157-178.

Giesekke, E.W. & Harris, P.J. 1994. The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa). *Minerals Eng.* 7 1, pp. 1345–1361.

Glembotsky, V. A. 1968. Investigation of separate conditioning of sands and slimes with reagents prior to joint flotation, *International Mineral Processing Congress*, 8, Paper S-16, Leningrado.

Goedert, W.J. & Sousa, D.M.G. 1984. Uso de Fertilizantes Fosfatados. In: ESPINOZA, W.; OLIVEIRA, A.J. de. (ed.) *Simpósio sobre fertilizantes na agricultura brasileira*. Brasília, DF, 06-10 agosto. EMBRAPA-DID, Brasília, p.255-290. (Documento, 14).

Gremillion, L.R. & McCLELLAN, G.H. 1980. Evaluation of Phosphatic Raw Materiais. In.: Khasawneh, F.E.; SAMPLE, E.C. & Kamprath, E.J. (eds) *The of Phosphorus in Agriculture*.

Guimarães, R.C; Peres, A.E.C.1999. The use of polymers in the Brazilian mineral industry. In: Laskowski, J.S. ed. *Polymers in Mineral Industry*, Met. Soc. CIM, Montreal. p.127-137.

Guimarães, R.C.; Araujo, A.C.; Peres, A.E.C. 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 199-204.

Hanna, H. S.; Somasundaran, P. 1976. Flotation of salt-type minerals. In: Fuerstenau, M.C. *Flotation: A.M. Gaudin Memorial Volume*. New York: AIME Publications, p.197-272.

Hernániz, F., Calero, M. 2001. Froth flotation: kinetic models based on chemical analogy. *Chem. Eng. and Process*, n. 40, p. 269-275, 2001.

Higgins, D.; Banker, G. 1998. Primary dissociated cell cultures. In: Banker G, Goslin K, editors. *Culturing nerve cells*. Cambridge, MA: The MIT Press. p 53–57.

Higuchi, W.I., Gray, J.A., Hefferren, J.J & Patel, P.R. 1965. Mechanisms of enamel dissolution in acid buffers. *Journal of Dental Research*. 44, 330-341.

Higuchi, W.I., Mir, N.A., Patel, P.R., Becker, J.W. & Hefferren, J.J. 1969. Quantification of Enamel demineralization mechanisms: III. A critical examination of the hidroxyapatite model. *Journal of Dental Research*.V.48, 396-409.

Hodges, C. S. 2002. Measuring forces with the AFM: polymeric surfaces in liquids *Advances in Colloid And Interface Science*, Amsterdam, v. 99 p. 13-75.

Hogarth, D.D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In Bell, Keith (eds). *Carbonatites - Genesis and Evolution*. Unwin Hyman Ltd, p.:105-148.

Horcas, I.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. 2007. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705.

Hsieh, S.S. 1980. Flotation studies on carboxylic acid components of tall oils. *Minesota: Sme-Aime. Fall Meeting Minneapolis*. 10p.

Jandt, K. D. 1998. Developments and perspectives of scanning probe microscopy (SPM) on organic materials. *Materials Science and Engineering R.: Reports*, Lausanne, v. 21, p. 221-295.

Johnston, D. J.; Leja, J. 1978. Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*. V.87, Section C, pp. 237-242, London.

Khangaonkar, P. R. & Kamarundin, H. 1994. Studies on the cassiterite-sulphosuccinamate flotation system. *International Journal of Mineral Processing*. V.42, pp. 99-110.

Kaminski, J. 1983. Efeito de cinco fosfatos pré-, co- e pós-aplicados ao Calcário no Suprimento de Fósforo ao Sorgo em três Solos Ácidos. *ESALQ/USP. Piracicaba*, 126p. (Tese de Doutorado).

Kamiya, M.; Hatta, J.; Shimada, E.; Ikuma, Y.; Yoshimura, M.; Monma, H. 2004. AFM analysis of initial stage of reaction between calcite and phosphate. *Materials Science and Engineering B* 111, p. 226-231.

King, R.P. 1982. The prediction of mineral liberation from mineralogical texture, *Anais, XIV International Mineral Processing Congress*, Toronto, Can. *Inst. Mining Metall.*, pp VIII-1.1-VIII-1.17.

King, R.P.; Schneider, C.L. 1993. An Effective SEM-Based Image Analysis for Quantitative Mineralogy, *KONA*. V.11, p. 165-177.

Kochhann, R.; Anghinoni, I.; Mielniczuck, J. 1982. A Adubação Fosfatada no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. In: OLIVEIRA, A.J. de LOURENÇO, S., GOEDERT, W.J. (ed) *Adubação fosfatada no Brasil*. EMBRAPA-DID, Brasília. P.29-60. (Documento 21).

Krasnova, N.I.; Balaganskaya, E.G.& Garcia, D. 2004a. Kovdor-classic phoscorites and carbonatites. In: F. Wall & A.N. Zaitzev (Eds). *Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province*, 4, *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*, London press, pp.99-132.

Le Maitre R.W. 2002. *Igneous rocks. A classification and glossary terms*. Cambridge University press, Cambridge, UK, 236p.

Leal Filho, L.S. 1997. Concentração por Flotação – Apostila. Escola Politécnica da USP, São Paulo, 121 p.

Leal Filho, L.S. 2002. Estudo de mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos e apatita/óxidos por flotação aniônica. Relatório Final apresentado à Fapesp. 95p. São Paulo.

Leal Filho, L.S.; Chaves, A.P. 2004. Flotação. In: Adão Benvindo da Luz; João Alves Sampaio; Salvador Luiz M. de Almeida. (Org.). Tratamento de Minérios. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, p. 411-455.

Lee, M.J.; Garcia, D.; Moutte, J.; Williams C.T.; Wall, F. 2004. Carbonatites and phoscorites from de Sokly complex, Finland. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: F. Wall & A.N. Zaitzev (Eds). Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province, 5, Min. Soc. of Great Brit. & Ireland, London press, pp. 133-162

Lehr, J.R. 1980. Phosphate Raw Materials and Fertilizers. In: Khasawneh, F.C.; SAMPLE, E.C. & Kamprath, E.J. (eds). The Role of Phosphorus in Agriculture. Madison, Amer. Sco. Agron. Inc. cap.4, p.81-120.

Leja, J. 1982. Surface chemistry of froth flotation, New York, Plenum Press, p.205-339.

Lenharo, S. L. R. 1994. Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato. São Paulo. 196p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.

Li, R.; Hobreg, H.; Schneider, F.U. (1993) Investigations on the Influence of Particle Size in Flotation. In: Internataional mineral processing congress, 18, Anais. Sydney. p. 689-697.

Louzada, J.C.G.; Aquino, J.A.; Oliveira, J.F. 2010. Selective flotation of calcite from apatite by using phosphoric acid and citric as depressants. In: Beneficiation of phosphates: technology advance and adoption. Published by: Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME). Littleton, Colorado, USA. ISBN-13: 978-0-87335-319-9. Section 7, pp. 305-310.

Lu, Y.; Drelich, J. and Miller, J. 1998. Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Ex-Situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy. Journal of Colloid and Interface Science, v. 202, pp. 462-476.

McCellan, G.H.; Kauwenbergh, S.J. 1990. Mineralogy of sedimentary apatites. Phosphorite research and development, Geol. Special Publ., 52, p.32-31.

Mehmel, M. 1930. Über die struktur des apatits. Zeitschrift Für Kristallographie, 75, 323-331.

Monte, M.B.M. (1998). Propriedades de superfícies do ouro e da pirita e sua separação por flotação. Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 109p.



Monte, M.B.M.; Peres, A.E.C. (2004). Química de superfície na flotação. In: Luz, A.B. Sampaio, J.A., Almeida, S.L.M. Tratamento de Minérios. 4<sup>a</sup>.ed. p.339-402. CETEM-MCT, Rio de Janeiro.

Náray-Szabó, S. 1930. The structure of apatite  $(\text{CaF})\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_3$ . Zeitschrift Für Kristallographie, 75, 387-398.

Pang, G.K.H.; Baba-Kishi, K.Z.; Patel, A. 2000. Topographic and Phase-contrast Imaging in Atomic Force Microscopy", Ultramicroscopy, v. 81, pp. 35-40.

Parsonage, P. & Watson, D. 1982. Surface texture, slime coatings and flotation of some industrial minerals. In: International Mineral Processing Congress, Toronto, pp. V.5.1 – V.5.8.

Pearse, M. J. 2005. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing, Minerals Engineering, v.18, p.139-149.

Pina, C.M.; Fernandez-Diaz, L.; Prieto, M.; Putns, A. 2000. In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallization reaction: the phosgenite-cerussite transformation. Geochemical Cosmoch. Acta. 64:215-221.

Pugh, R.; Stenius, P. 1985. Solution Chemistry Studies and Flotation Behaviour of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector. International Journal of Mineral Processing, v. 15, p. 193-218.

Ralston, J.; Larson, I.; Rutland, M.W., Feiler, A.A., Kleijn, M.K. 2005. Atomic force microscopy and direct surface force measurements. Pure Appl. Chem., Vol. 77, N<sup>o</sup> 12, pp.2149-2170.

Ribeiro, C. C.; Brod, J. A.; Junqueira-Abrod, T. C.; Gaspar, J. C.; Petrinovic, I. A. 2001. Pipes de brecha e atividades magmática explosiva no Complexo Alcalino-Carbonatítico de Catalão I, Goiás. Revista Brasileira de Geociências RBG, v.31, n.4, p.417-426.

Ribeiro, C. C. 2008. Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico catalão I, GO. Tese de Doutorado em Geologia. Universidade de Brasília, UNB, Brasil.

Rodrigues, A. J.; Brandão, P. R. G. 1993. The influence of crystal chemistry properties on the floatability of apatites with sodium oleate. Minerals Engineering, v. 6, p. 643-653.

Salum, M.J.G.; Assis, S.M. 1990. Caracterização da performance na Flotação de um Fosfato Alterado de Tapira. In: Anais do XIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, v.1, p. 323-336.

Schneider, K.; Herrmann, V. 2001. Semi-quantitative mechanical characterizations of fibre composites in the sub-micron-range by SFM. Composites: Part A, Kidlington, v. 32, p. 1679-1687.

- Sengul, H., Ozer, A.K.; Gulaboglu, M.S. 2006. Beneficiation of Mardin-Mazıdađı (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 122, pp.135-140.
- Shellis, R.P.; Lee, A.R.; Wilson, R.M. 1999. Observations on the Apparent Solubility of Carbonates-Apatites. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.218, pp. 351-358.
- Somasundaran, P. 1968. Zeta potencial of apatite in aqueous solutions and its charge during equilibration. *alcite-apatite J. Colloid Interface Sci.* 27(4)659-666.
- Somasundaran, P.; Amankonah J.O.; Ananthapadmanabhan, K. P. 1985. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Mineral Systems, *Colloids and Surfaces*, 15 pp. 309-333.
- Souza, A. E. & Fonseca, D. S. 2010. Sumário mineral 2009 – DNPM, Volume 29. ISSN: 0101 2053. <http://www.dnpm.gov.br/>
- Sun, S. C. 1959. Single mineral flotation with linolenic, linoleic, oleic and stearic acids. In: *Aime Annual Meeting*.
- Tanaka, Y.; Katayama, N.; Arai, S. 1988. Reagents in phosphate flotation, In: Somasundaran, P.; Moudgil, B. M., *Reagents in Mineral Technology*, Cap. 20, New York, Dekker.
- Toledo, M.C.M., Lenharo, S.L.R., Ferrari, V.C., Fontain, F., De Parseval & Leory, G. 2004. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I Alkaline-Carbonatitic Complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineral.* 42:1139-1158.
- Torres, M.G. 2008. Composição química superficial e nanotopográfica da apatita do proto-minério da mina do barreiro Araxá-MG. Tese de Doutorado N<sup>o</sup> 89, Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Geociências (IG). Brasília, DF.
- Weibel, D. E. & Santos, E. A. 2000. Técnicas de análise de superfície: XPS, AES, SIMS. Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – PEMM, 14 p.
- Zapata, F. E.; Roy, R.N. 2004. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture fertilizer and plant nutrition bull. 13, FAO, 165 p.
- Zafar, I.Z., Anwar, M.M.; Pritchard, D.W. 2006. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: Optimisation of operating conditions. *Minerals Engineering*, v. 19, pp.1459-1461.
- Zheng, X. AND Smith, R.W. 1997. Dolomite Depressants in the Flotation of Apatite and Collophane from Dolomite. *Minerals Engineering*, v.10., no.5 , pp. 537-545.

## **SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS**

- 1- Estudos de adsorção de coletores e precipitação de íons cálcio em superfície polida de apatita pura e natural pela junção das técnicas de XPS e AFM.
- 2- Estudos de adsorção de coletores em superfície polida de dolomita pura e natural pela junção das técnicas de XPS e AFM.
- 3- Estudos de adsorção de coletores em superfície polida de calcita pura e natural pela junção das técnicas de XPS e AFM.
- 4- Estudo da seletividade do sistema apatita-carbonatos: Estudo cinético de flotação.
- 5- Estudo da dissolução de apatita-carbonatos pela junção das técnicas de XPS e AFM.
- 6- Estudo de concentração do minério sílico-carbonatado por flotação em coluna.

## ANEXOS

### **Anexo 1- Cálculo da porcentagem dos minerais presentes no minério foscorítico**

O cálculo da porcentagem dos minerais presentes no minério foscorítico, utilizando uma adaptação do cálculo normativo, foi realizado em termos dos seus principais constituintes: filossilicato, apatita, dolomita, calcita, ilmenita, magnetita e estroncianita.

O cálculo normativo é um método mais conhecido e divulgado para a caracterização química de rochas ígneas com base nos teores dos elementos principais. O método de cálculo normativo sofreu algumas alterações e atualmente as versões propostas por Whashington e Johannsen são as mais utilizadas.

O método utilizado baseia-se em Johannsen (1931), com a ressalva de que a seqüência de cálculos usados não é idêntica à da bibliografia original, uma vez que, no método proposto foram utilizados os valores da composição química real (obtida por microsonda eletrônica, EPMA) de cada mineral que compõem o minério, ao invés de utilizar a conversão de composição química analisada em proporção molecular de óxidos. Portanto, nesse método de cálculo proposto, os minerais normativos calculados são, basicamente, iguais aos minerais constituintes reais da rocha, denominados de minerais modais.

Fonte: para maiores detalhes consultar:

**Johannsen, A.** 1931. The average chemical compositions of various rock-types: Sonder Abdruck aus dem neuen Jahrbuch J. Mineralogie, etc., Beilage-Band, 64 Abt. A. (Brauns Festband), 505-516.

**Whashington, H.S.** 1917. Chemicar analyses of igneous rocks: I/. s. Geological Surv., Prof. Paper 99.

**Cox, K.G.; Bell, J.D.; Pankhurst, R.J.** 1979. The interpretation of igneous rocks. Ed. GEORGE ALLEN & UNWIN, London. P. 402-414

### Exemplos de cálculos:

#### Filossilicatos

O cálculo da porcentagem estimada do filossilicato presente no minério foscorítico foi realizado somente de acordo com o teor de SiO<sub>2</sub> contido no minério, obtido por FRX e o teor de SiO<sub>2</sub> total, contido no filossilicato, obtido por EPMA.

Cálculos:

$$\begin{aligned} \text{I- \%CMEI} &= (\text{Tf de SiO}_2/\text{Tm de SiO}_2) \times 100 \\ \text{II- \%CMEF} &= [(\% \text{CCMEI})/(\Sigma \% \text{CMEI})] \times 100 \end{aligned}$$

Onde: A Equação I fornece porcentagem estimada inicial (CMEI) e a Equação II fornece a porcentagem estimada (CME). O  $\Sigma\%CMEI$  é a soma das porcentagens iniciais de todos os constituintes do minério.

% Teor obtido por FRX = Tf

% Teor obtido por EPMA = Tm

#### Apatita

O cálculo da porcentagem estimada da apatita presente no minério foscorítico realizado somente de acordo com o teor de  $P_2O_5$  contido no minério, obtido por FRX e o teor de  $P_2O_5$  total contido na apatita, obtido por EPMA.

Cálculos:

$$I- \%CMEI = [(Tf \text{ de } P_2O_5)/(Tm \text{ de } P_2O_5)] \times 100$$

$$II- \%CME = [(\%CCMEI)/(\Sigma\%CMEI)] \times 100$$

#### Dolomita

Para realizar o cálculo da porcentagem estimada da dolomita presente no minério foscorítico é necessário subtrair, da quantidade total de MgO, a quantidade de MgO gasto para formar os filossilicatos. Nesse caso, considera o teor de MgO contido no minério, obtido por FRX, o teor de MgO presente no filossilicato e o teor MgO total contido na dolomita, obtidos por EPMA.

Cálculos:

$$I- \%CMEI = [(Tf_{MgOtotal}) - (CME_{filo} \times Tm_{MgOfilo}/100)] \times (100/Tm_{MgOdolo})$$

$$II- \%CME = [(\%CCMEI)/(\Sigma\%CMEI)] \times 100$$

Onde:  $Tf_{MgOtotal}$  = MgO total, obtido por FRX;  $Tm_{MgOdolo}$  = MgO presente na dolomita, obtido por EPMA;  $Tm_{MgOfilo}$  = MgO presente no filossilicato, obtido por EPMA e  $CMEI_{filo}$  = porcentagem estimada inicial do filossilicato.

#### Calcita

Para realizar o cálculo da porcentagem estimada da calcita presente no minério foscorítico é necessário subtrair, da quantidade total de CaO, a quantidade de CaO gasto para formar o filossilicato, a apatita e a dolomita. Nesse caso, considera o teor de CaO contido no minério, obtido por FRX, o teor de CaO presente no filossilicato, o teor CaO presente na apatita, o teor CaO presente na dolomita e o teor de CaO contido na calcita, obtidos por EPMA.

Cálculos:

$$I- \%CMEI = \{[(Tf_{CaOtotal}) - (CMEI_{filo} \times Tm_{CaOfilo}/100) - (CMEI_{apatita} \times Tm_{CaOapatita}/100) - (CMEI_{dolo} \times Tm_{CaOdolo}/100)]\} \times (100/Tm_{CaOcalcita})$$

$$II- \%CME = [(\%CCMEI)/(\Sigma\%CMEI)] \times 100$$

Onde:  $Tf_{CaOtotal}$  = CaO total por FRX;  $Tm_{CaOdolo}$  = CaO presente na dolomita, obtido por EPMA;  $Tm_{CaOfilo}$  = CaO presente no filossilicato, obtido por EPMA;  $CMEI_{filo}$  = porcentagem estimada inicial do filossilicato;  $Tm_{CaOapatita}$  = CaO presente na apatita, obtido por EPMA;  $CMEI_{apatita}$  = porcentagem estimada inicial da apatita e;  $CMEI_{dolo}$  = porcentagem estimada inicial da dolomita.

## Anexo 2- Resultados das análises químicas, obtidas por FRX, e da recuperação metalúrgica global

As Tabelas A1, A2, A3, A4 e A5 mostram os resultados das análises químicas do minério foscorítico (ROM), da alimentação do circuito de flotação direta, do concentrado *cleaner* obtido na etapa de flotação direta, da alimentação do circuito de flotação reversa e do concentrado de apatita obtido na etapa de flotação reversa, respectivamente. A Tabela A6 mostra os resultados da recuperação metalúrgica global do concentrado de apatita obtido na etapa de flotação reversa

Tabela A1- Determinação quantitativa dos elementos contidos no minério foscorítico (ROM).

Teor (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
7,70	23,70	10,85	9,10	0,64	22,60	0,33	2,25	0,59	0,79
Teor (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	PF
0,11	0,16	0,10	0,19	0,10	0,10	0,18	0,68	0,10	19,73

Tabela A2- Determinação quantitativa dos elementos contidos na alimentação do circuito de flotação direta.

Teor (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
11,30	32,90	11,47	6,60	0,59	9,10	0,22	1,10	0,95	1,03
Teores (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	PF
0,10	0,15	0,10	0,20	0,10	0,10	0,19	0,82	0,10	22,88

Tabela A2.3- Determinação quantitativa dos elementos contidos no concentrado *cleaner* obtido na etapa de flotação direta.

Teor (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
17,90	44,60	7,13	0,12	0,10	1,00	0,15	0,15	1,59	1,35
Teores (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	PF
0,11	0,10	0,10	0,25	0,10	0,10	0,10	1,03	0,10	23,92

Tabela A4- Determinação quantitativa dos elementos contidos na alimentação do circuito de flotação reversa.

Teor (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
19,20	45,20	6,68	0,13	0,10	1,06	0,14	0,18	1,01	1,38
Teor (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	PF
0,10	0,10	0,10	0,26	0,10	0,10	0,10	1,18	0,10	22,78

Tabela A5- Determinação quantitativa dos elementos contidos no concentrado de apatita obtido na etapa de flotação reversa.

Teor (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
38,11	50,98	0,67	0,25	0,10	1,07	0,10	0,25	0,76	1,42
Teor (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	PF
0,12	0,10	0,16	0,41	0,10	0,17	0,10	1,81	0,10	3,22

Tabela A6- Recuperação metalúrgica global do concentrado de apatita obtido na etapa de flotação reversa.

Recuperação (%)									
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	BaO	SrO
50,23	17,43	0,67	0,36	0,10	0,61	2,63	1,32	6,55	13,54
Recuperação (%)									
Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	PrO <sub>3</sub>	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F	Cl	
8,52	4,76	12,05	15,90	7,53	12,80	4,09	20,03	7,53	

### Anexo 3- Espectros de detalhamento, obtidos após a deconvolução das curvas, para as partículas de dolomita proveniente do concentrado e do rejeito de flotação direta

De acordo com os espectros de detalhamento dos picos, obtidos para as partículas de dolomita proveniente do concentrado da flotação direta, observa-se que: i) os espectros de energia de ligação C 1s (Figura A1), do Mg 2s (Figura A3) e do Si 2s (Figura A7) foram deconvoluidos em dois picos; ii) os espectros de energia de ligação O 1s (Figura A2) e do Ca 2s (Figura A6) foram deconvoluidos em três picos e; iii) os espectros de energia do P 2p (Figura A4) e do F 1s (Figura A5) foram deconvoluidos em um pico.

A seguir foi definida a provável origem dos elementos presentes em cada pico:

- 1- Os dois picos do C 1s correspondem ao carbono adsorvido (pico 2) e ao ânion carbonato da própria dolomita (pico 1).
- 2- O P 2p e o F 1s estão contidos unicamente na apatita.
- 3- O Si 2s apresenta dois picos, um corresponde a ligação com cálcio e outro corresponde a ligação com o magnésio, mas são provenientes de uma única fase (silicato de cálcio e magnésio).
- 4- O pico 1 do Mg 2s corresponde ao magnésio presente no silicato de magnésio e o pico 2 corresponde ao magnésio da própria dolomita.
- 5- Os picos 2 e 3 do Ca 2s correspondem ao cálcio proveniente da dolomita e da apatita. O pico 1 corresponde ao cálcio presente no silicato de cálcio e magnésio.

6- O pico 1 do O 1s corresponde ao oxigênio presente no silicato de cálcio e magnésio. O pico, 2 corresponde ao oxigênio ligado a apatita e a dolomita e o pico 3 corresponde ao oxigênio adsorvido.

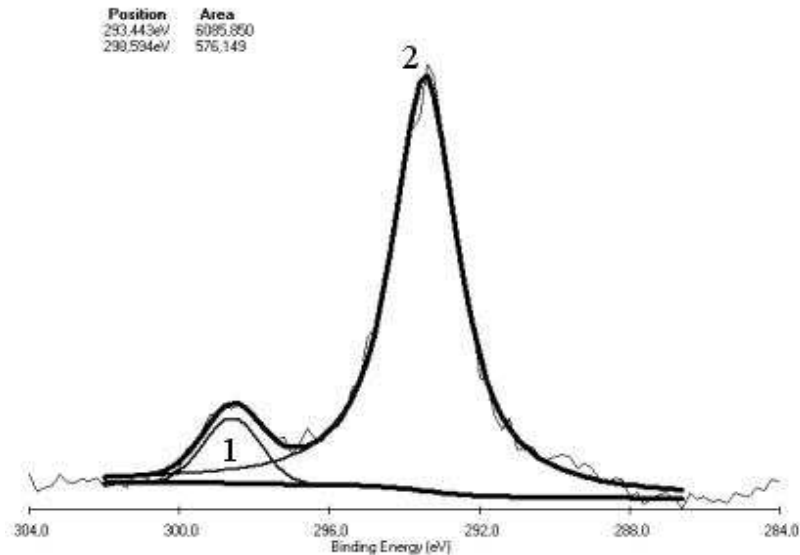


Figura A1- Espectro de energia de ligação do C 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

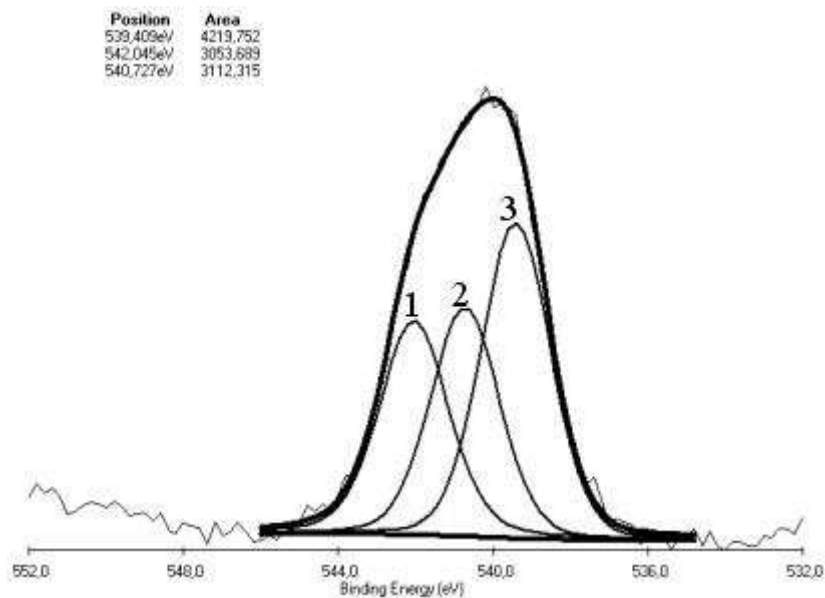


Figura A2- Espectro de energia de ligação do O 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.



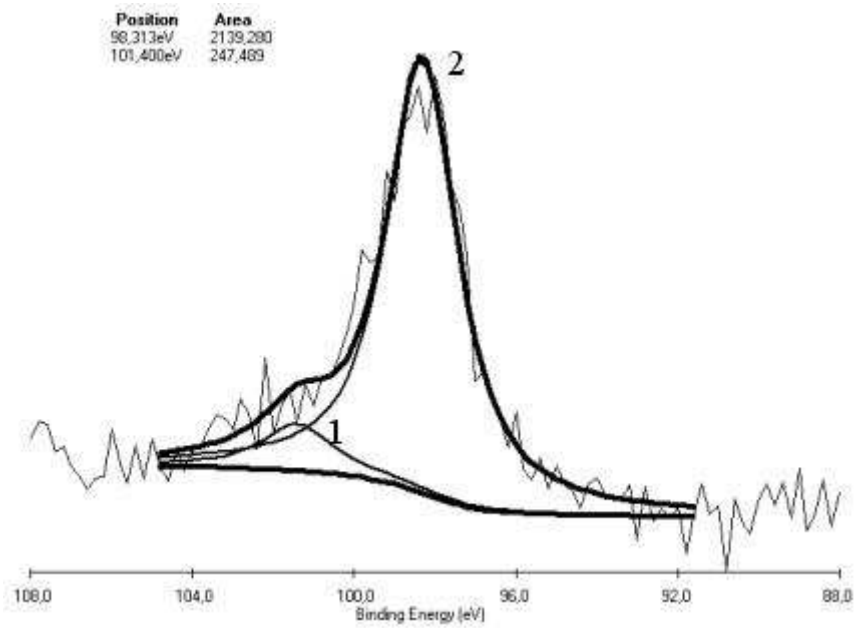


Figura A3- Espectro de energia de ligação do Mg 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

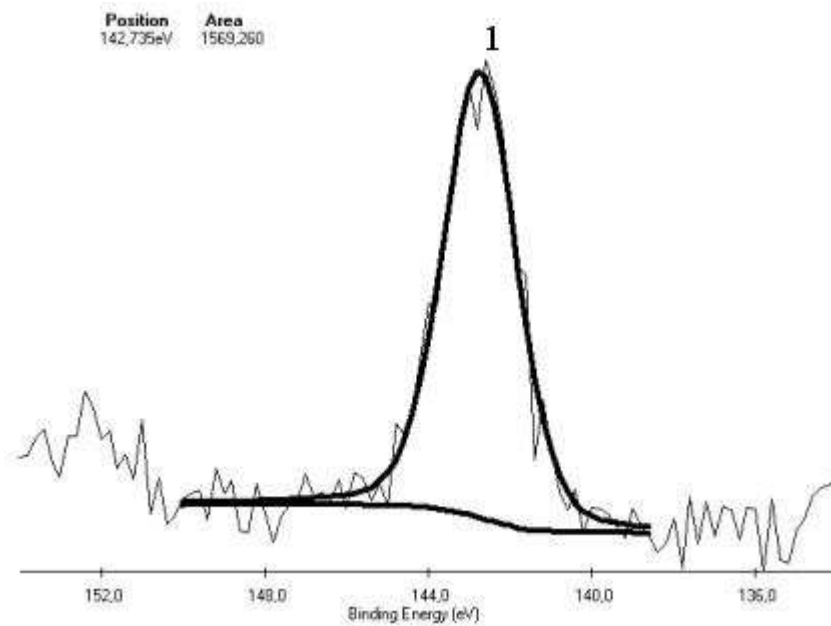


Figura A4- Espectro de energia de ligação do P 2p, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

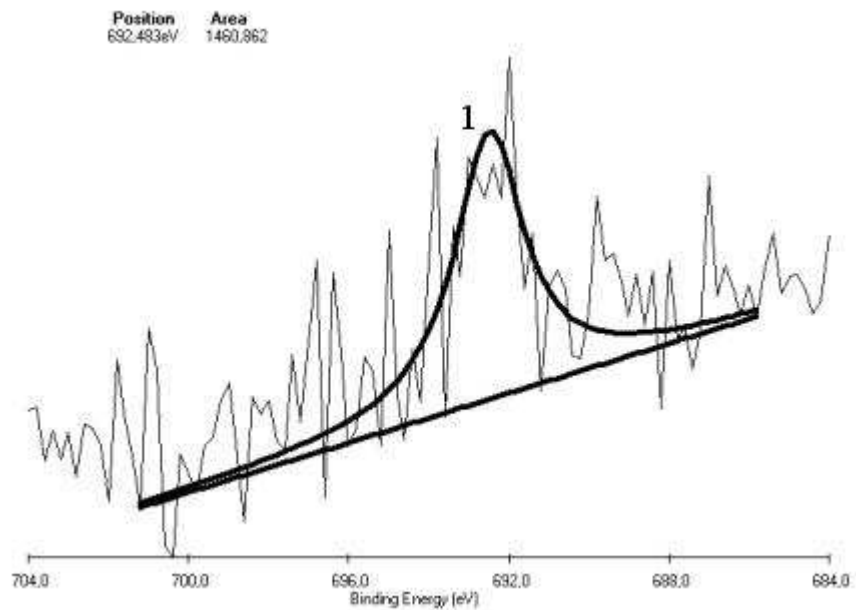


Figura A5- Espectro de energia de ligação do F 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

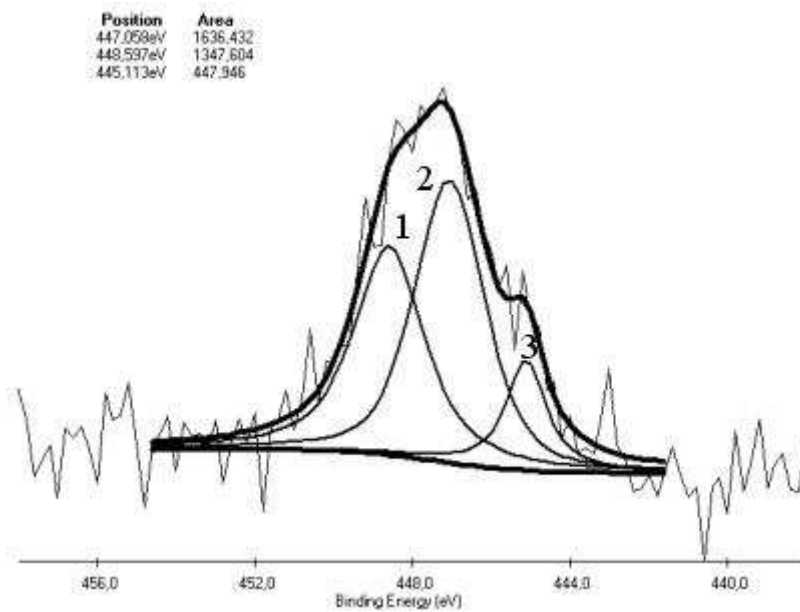


Figura A6- Espectro de energia de ligação do Ca 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

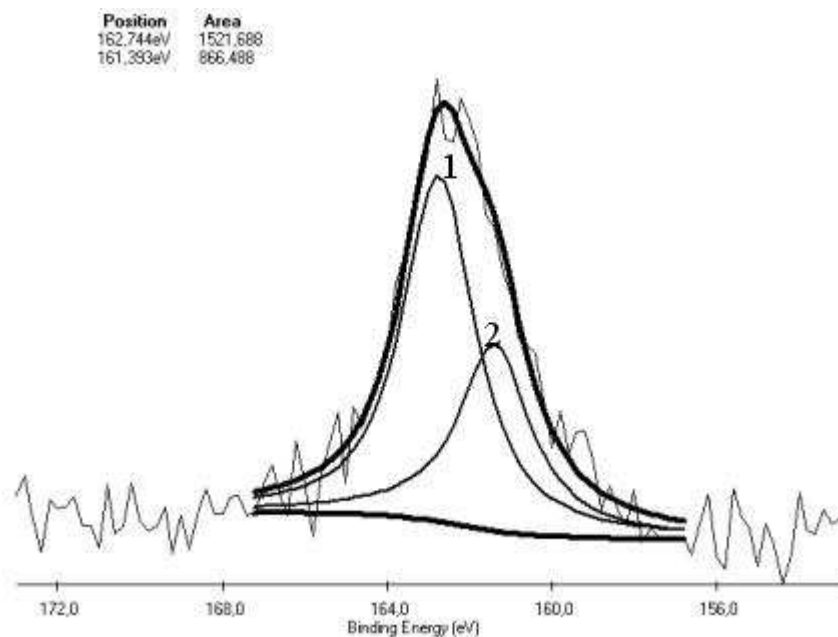


Figura A7- Espectro de energia de ligação do Si 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do concentrado da flotação direta.

De acordo com os espectros de detalhamento dos picos, obtidos para as partículas de dolomita proveniente do rejeito da flotação direta, observa-se que: i) os espectros de energia de ligação C 1s (Figura A8) e do Ca 2s (Figura A13) foram deconvoluidos em três picos; ii) os espectros de energia de ligação O 1s (Figura A9), do Mg 2s (Figura A10) e do Si 2s (Figura A14) foram deconvoluidos em dois picos e; iii) os espectros de energia do P 2p (Figura A11) e do F 1s (Figura A12) foram deconvoluidos em um pico.

A seguir foi definida a provável origem dos elementos presentes em cada pico:

1- Os dois picos do O 1s correspondem ao oxigênio adsorvido (pico 2) e ao ânion carbonato presente na própria dolomita (pico 1).

2- O P 2p e o F 1s estão contidos unicamente na apatita.

3 – O Si 2s apresenta dois picos, um corresponde à ligação com cálcio e outro corresponde à ligação com o magnésio, mas são provenientes de uma única fase (silicato de cálcio e magnésio).

4 – O pico 1 do Mg 2s corresponde ao magnésio presente silicato de magnésio e o pico 2 corresponde ao magnésio da própria dolomita.

5 – Os picos 2 e 3 do Ca 2s correspondem, ao cálcio presente na dolomita e na apatita. O pico 1 corresponde ao cálcio proveniente do silicato de cálcio e magnésio.

6 – Os picos do C 1s: i) pico 1 corresponde ao carbono proveniente do silicato de cálcio e magnésio; ii) o pico, 2 corresponde ao carbono ligado a apatita e a dolomita e; iii) o pico 3 corresponde ao carbono adsorvido.

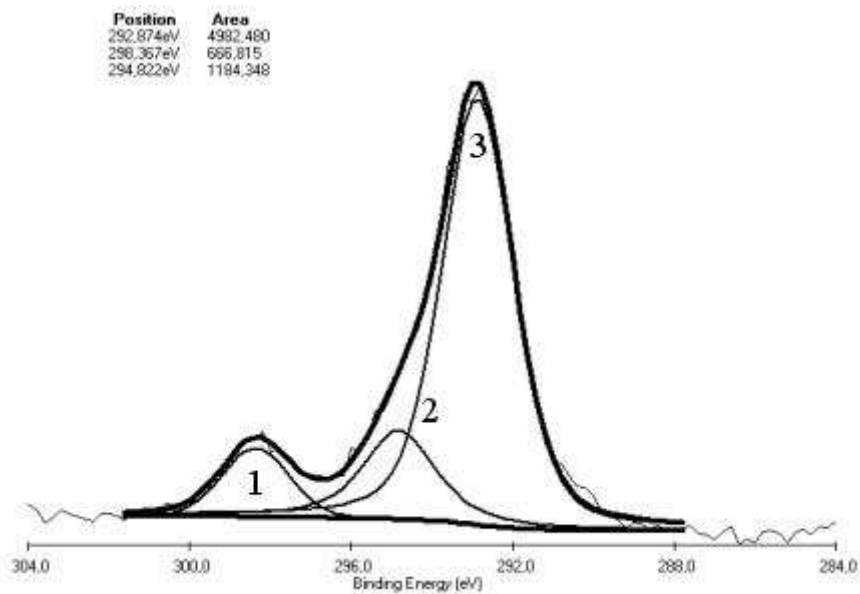


Figura A8- Espectro de energia de ligação do C 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

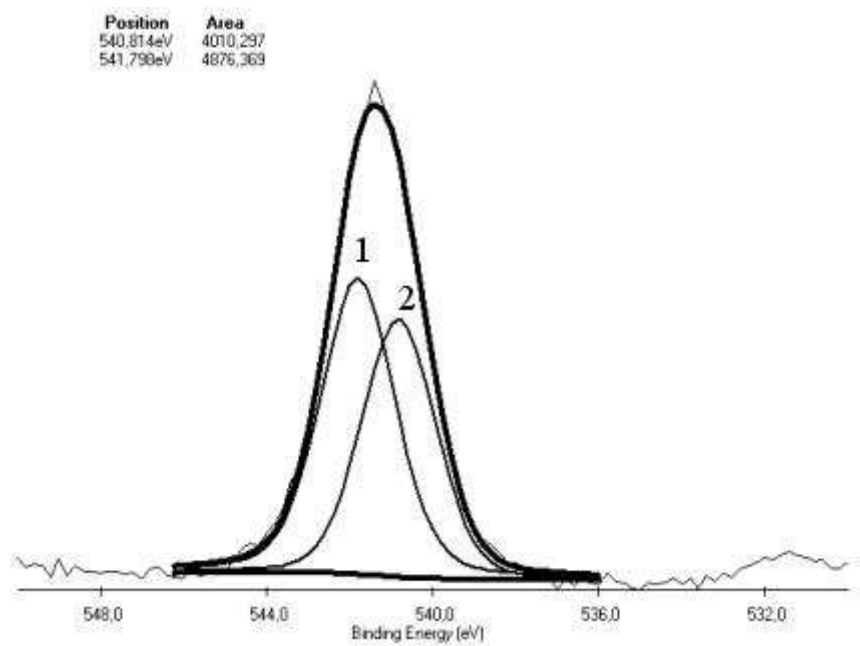


Figura A9- Espectro de energia de ligação do O 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

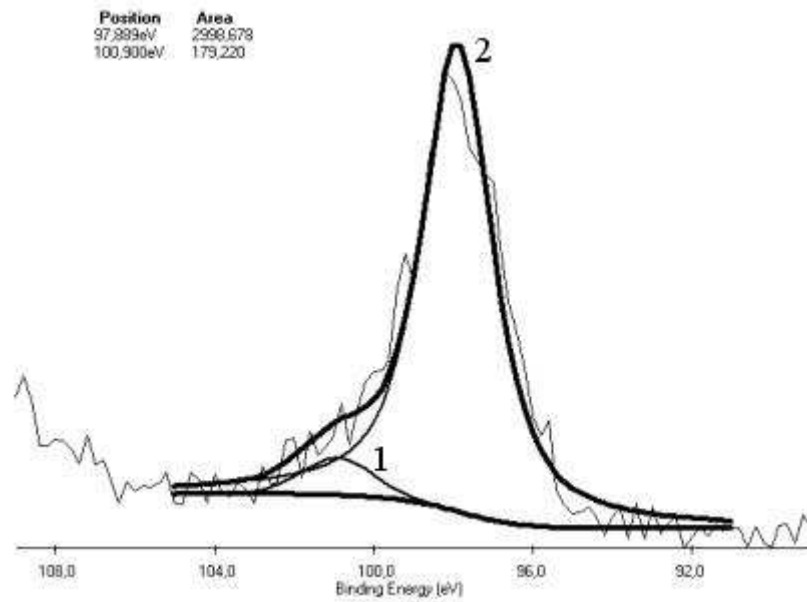


Figura A10- Espectro de energia de ligação do Mg 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

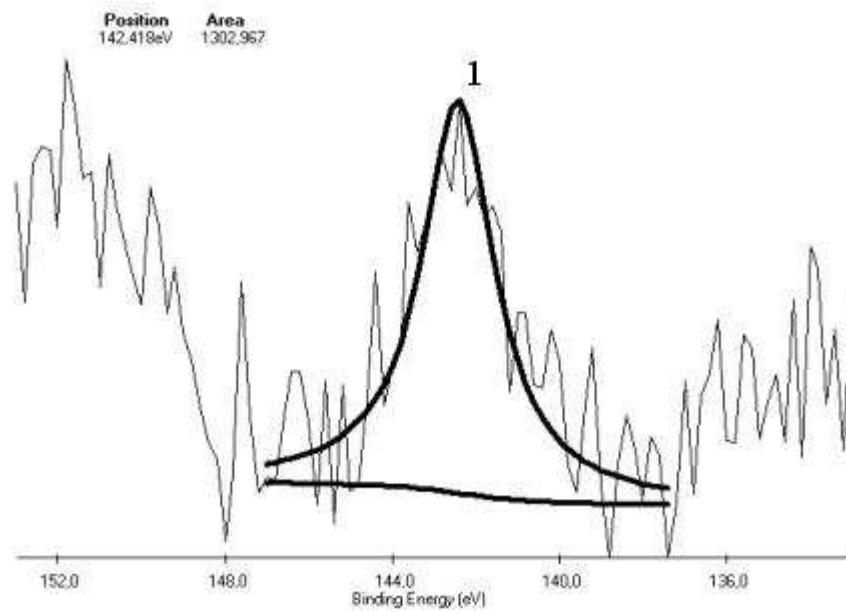


Figura A11- Espectro de energia de ligação do P 2p, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

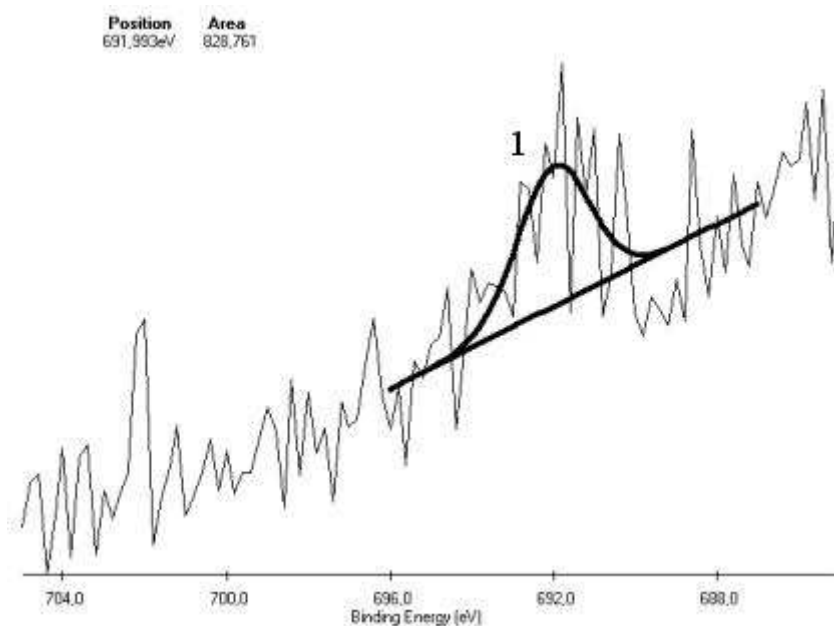


Figura A12- Espectro de energia de ligação do F 1s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

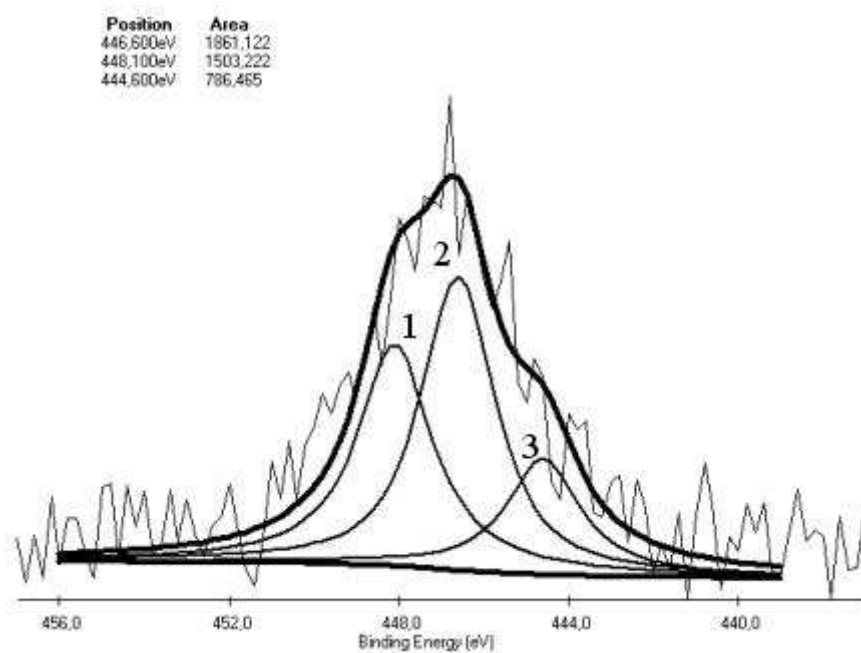


Figura A13- Espectro de energia de ligação do Ca 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

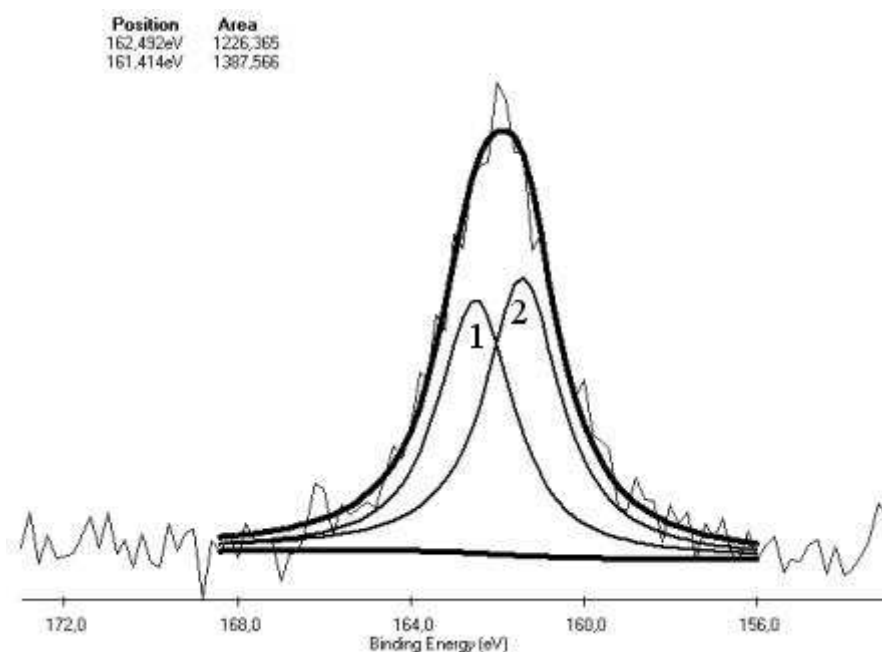


Figura A14- Espectro de energia de ligação do Si 2s, exibindo a deconvolução da curva, presente nas partículas de dolomita do rejeito da flotação direta.

#### **Anexo 4- Artigo publicado na Revista da Escola de Minas**

versão ISSN 0370-4467

Vol.64 n.º.1 Ouro Preto jan./mar. 2011

doi: 10.1590/S0370-44672011000100015

#### **Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica**

**(Concentration by apatite flotation originating from carbonatitic filiation rocks)**

Paulo Renato Perdigão Paiva<sup>I</sup>; Marisa Bezerra de Mello Monte<sup>II</sup>; José Carlos Gaspar<sup>III</sup>

<sup>I</sup> Instituto de Geociências – Universidade de Brasília - Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brasil. E-mails: paulorenato.paiva@gmail.com; gasp@unb.br

<sup>II</sup> Laboratório de Química de Superfície, Coordenação de Processos Minerais - CETEM - Avenida Pedro Calmon, 900 Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, Brasil. Email: mmonte@cetem.gov.br

<sup>III</sup> Instituto de Geociências - Universidade de Brasília Campus Universitário Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brasil E-mail: gasp@unb.br

#### **Resumo**

Este estudo de processamento busca o aprimoramento das operações de flotação direta e de flotação reversa da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica, objetivando obter um concentrado de apatita na especificação da indústria de ácido fosfórico. A flotação

direta da apatita foi realizada em duas etapas de flotação, *rougher* e *cleaner*. O objetivo da flotação direta foi gerar um produto para alimentar o circuito de flotação reversa da apatita. A flotação reversa foi realizada em três etapas (*rougher*, *cleaner* e *recleaner*) e em pH igual a 5,0, utilizando o ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) como depressor da apatita. Em linhas gerais, os resultados dos ensaios de flotação reversa evidenciaram a recuperação da apatita, o que demonstra que os reagentes específicos utilizados favoreceram a seletividade do sistema. Foi possível obter um concentrado de apatita com 38,11% de  $P_2O_5$ , 50,98% de CaO, 1,07% de  $Fe_2O_3$ , 0,67% de MgO e razão CaO/  $P_2O_5$  de 1,34.

Palavras-chave: Flotação, minério sílico-carbonatado, carbonatos, apatita, ácido fosfórico.

## Abstract

The current processing study seeks to improve the operations of direct and reverse flotation of apatite originating from carbonatitic filiation rocks to obtain an apatite concentrate according to the phosphoric acid industry specifications. The direct flotation of apatite was carried out in two flotation phases, *rougher* and *cleaner*. The aim of direct flotation was to generate a product to feed the reverse flotation circuit of apatite. Reverse flotation was performed in three stages (*rougher*, *cleaner* and *recleaner*) and at pH 5.0, using phosphoric acid ( $H_3PO_4$ ) as an apatite depressor. Summing up, the results of reverse flotation tests pointed out apatite recovery, which shows that the specific reagents used favored the system selectivity. It was possible to obtain an apatite concentrate with 38.11% of  $P_2O_5$ , 50.98% of CaO, 1.07% of  $Fe_2O_3$ , 0.67% of MgO and ratio CaO/  $P_2O_5$  of 1.34.

Keywords: Flotation, silicon-carbonate ore, carbonates, apatite, phosphoric acid.

## 1- Introdução

As rochas de filiação carbonatítica formam, através de intemperismo químico, o minério sílico-carbonatado. Nos afloramentos intemperizados, o minério sílico-carbonatado ocorre sob a forma de rocha semialterada a muito alterada, mas ainda conservando a estrutura original (Le Maitre, 2002; Lee *et al.*, 2004; Krasnova *et al.*, 2004 a,b; Abouzeid, 2008). De acordo com Ribeiro (2008) o minério sílico-carbonatado pode ser subdividido em função da litologia que lhe deu origem em minério foscorítico e minério flogopitítico.

A dificuldade encontrada na concentração do minério sílico-carbonatado por flotação está intimamente ligada à composição química da apatita que varia, significativamente, nas diferentes rochas portadoras de mineralização apatítica (Pearse, 2005; Lee *et al.*, 2004).

A liberação do mineral é outro fator que afeta fortemente a seletividade e concentração da apatita (Al-Wakeel *et al.*, 2009), contida no minério sílico-carbonatado, pela diversidade de minerais de ganga associados. No caso do minério sílico-carbonatado as operações de cominuição acarretam ainda uma transformação significativa na textura dessas partículas, afetando o seu desempenho no processo de flotação. Mesmo no caso de partículas de apatita liberadas, a eficiência do processo de flotação poderá ser dependente das reações de dissolução do sistema apatita/carbonatos, modificando as características físico-químicas de superfície dos minerais, que constituem a alimentação da flotação (Amankonah & Somasundaran, 1985; Guimarães *et al.*, 2005).

Devido à baixa seletividade dos processos de flotação de apatita em relação aos carbonatos e ao fato dos depósitos de apatita terem uma mineralogia extremamente complexa, tendo contaminantes que influenciam no rendimento de fósforo nas usinas de beneficiamento



(Abouzeid, 2008; Sengul *et al.*, 2006; Zafar *et al.*, 2006; Blazy & Bouhaouss, 2005; Zhong *et al.* 1993; Mishra, 1982), a flotação de carbonatos com depressão de apatita, utilizando ácido fosfórico, é uma alternativa que vem sendo estudada, principalmente, quando o minério contém baixo teor de apatita e uma concentração expressiva de dolomita e calcita.

O processo de flotação de carbonatos foi estudado por Abramov *et al.* (1993) no beneficiamento de um minério fosfático proveniente da Turquia. No processo descrito pelos autores, no primeiro estágio de flotação foram recuperados apatita e os carbonatos, em pH=8,0. Em outra etapa, a flotação foi conduzida com o oleato de sódio e a depressão do fosfato foi obtida na faixa de pH situada entre 5,0 e 6,0 utilizando-se H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. De acordo com os pesquisadores, na flotação conjunta dos minerais de apatita e calcita realizada na faixa alcalina de pH, os íons oleato adsorvem-se quimicamente na superfície desses minerais e os íons PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> e F<sup>-</sup>, provenientes da solubilização da apatita, irão competir com os íons oleato pelos sítios de cálcio na superfície da apatita e da calcita. Quando o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> é adicionado, na etapa de flotação reversa, a concentração do íon PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> aumenta, interferindo no equilíbrio, visto que a concentração desse íon torna-se maior que a concentração do íon oleato. Por outro lado, a calcita não sofre a influência desse equilíbrio e conseqüentemente do aumento da concentração do íon PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, sendo recuperada na espuma de flotação.

Dentro deste contexto, este trabalho buscou desenvolver uma rota alternativa no processamento do minério sílico-carbonatado, utilizando o ácido fosfórico como depressor da apatita presente no minério sílico-carbonatado.

## **2- Experimental**

### **2.1- Materiais**

A amostra *run of mine* (ROM) estudada era constituída, essencialmente, pelo minério foscorítico contendo 7,58% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 29,21% de CaO, 10,05% MgO, 6,80% de SiO<sub>2</sub> e 17,50 de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A amostra ROM foi britada e classificada em peneira SWECO, revestida com tela de abertura de 2,0 mm.

Os coletores utilizados foram o sulfossuccinamato diluído a 1% p/v e o hidrocol saponificado com hidróxido de sódio a 5% p/v. Os depressores utilizados foram o amido gelatinizado com hidróxido de sódio a 4% p/v, o metasilicato de sódio, que atua como depressor de filossilicatos e dispersante para as lamas, e o ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) com 98% de pureza da VETEC Company. Para ajuste do pH foram utilizadas soluções de NaOH e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 10% p/v.

### **2.2- Análises de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura**

As análises de imagens por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram efetuadas num equipamento LEO S440, equipado com detector de elétrons retroespalhados, acoplado a um espectrômetro de dispersão de energia de raios X (EDS), Oxford Link L300, com detector de SiLi Pentfet e janela ultrafina ATW2, com resolução de 133 eV a 5,9 keV. Essa técnica foi empregada para obter as imagens para o estudo de liberação.

Para as análises de imagens, as alíquotas foram classificadas a úmido nas peneiras de 297 µm, 210 µm, 149 µm, 103 µm, 74 µm, 53 µm, 44 µm, 37 µm e 20 µm e, de cada fração, foi preparada uma secção polida para geração das imagens por MEV. A face polida foi recoberta com carbono condutor.

As imagens geradas por MEV foram transferidas para uma estação de trabalho Linux, para serem processadas utilizando um *software* especializado para análise de liberação

(*MMIA – Mineral Metallurgical Image Analysis*) de King e Schneider (1993). A simulação de liberação é baseada em um modelo de balanço populacional que permite que o cálculo seja feito independentemente das características do minério (King, 1990 e Schneider 1995).

### 2.3- Ensaio de Flotação

O processamento das amostras, para os ensaios de flotação direta da apatita, consistiu das operações unitárias de moagem ( $P_{80} = 250 \mu\text{m}$ ), separação magnética (1000 Gauss), atrição em pH natural da polpa e deslamagem (fração  $< 37 \mu\text{m}$ ), respectivamente.

Para a flotação reversa da apatita (flotação direta dos carbonatos), o processamento das amostras consistiu na remoagem, em  $P_{80}$  de  $75 \mu\text{m}$  e deslamagem em  $20 \mu\text{m}$ , do concentrado *cleaner* obtido na etapa de flotação direta da apatita.

Os ensaios de flotação foram realizados em célula de laboratório *Denver* subaerada, modelo D12, utilizando-se uma cuba nominal de 3 L, amostras de 1,000 g, velocidade de agitação de 1200 rpm para a etapa de condicionamento e 1400 rpm nas etapas de flotação *rougher* e *cleaner*.

Os processos de flotação foram realizados em dois estágios. No primeiro estágio, denominado de flotação direta da apatita, utilizando duas etapas de flotação (*rougher* e *cleaner*), foram recuperados apatita e os carbonatos, em  $\text{pH}=8,0$ . Os reagentes utilizados foram os depressores metasilicato de sódio (1,0 mg/g), amido (0,5 mg/g) e o coletor sulfossuccinamato (1,0 mg/g). Os tempos de condicionamento foram de 5 min para os depressores e de 1 min para o coletor.

No segundo estágio, denominado de flotação direta dos carbonatos ou flotação reversa da apatita, foram recuperados os carbonatos com conseqüente depressão da apatita, em  $\text{pH}=5,0$ , utilizando-se três etapas de flotação (*rougher*, *cleaner* e *recleaner*). O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  foi utilizado como depressor da apatita. A flotação foi realizada com o coletor hidrocol (0,5 mg/g) e o espumante metil isobutil carbinol (MIBIC, 0,10 mg/g). Os tempos de condicionamento foram de 3 min para o depressor e de 1 min para o coletor e o espumante.

## 3- Resultados

### 3.1- Estudo de Liberação

A Figura 1 mostra o espectro de liberação da apatita contida no minério foscorítico. Observa-se que a liberação da ganga atinge valores acima de 55 % das partículas, para todas as classes de tamanho. Por outro lado, a apatita 100% liberada não atinge 12 % das partículas. Uma particularidade que ocorre com a liberação é que, após um discreto aumento entre as granulções de  $297 \mu\text{m}$  e  $74 \mu\text{m}$ , a liberação volta a diminuir nas granulções mais finas ( $44 \mu\text{m}$  a  $20 \mu\text{m}$ ). Esta diminuição pode estar relacionada com a presença de finas inclusões de minerais de ganga na apatita de granulções mais grossas, como mostra a imagem da Figura 2 (gerada pelo MEV), e estas inclusões deslocariam a liberação da apatita em direção a uma classe de menor teor.

As partículas de ganga liberada ou contendo pouca apatita, que correspondem a até 70% da massa do minério, podem ser removidas para o rejeito, sem implicar em perdas significantes de apatita, como mostra a curva de separação ideal entre as populações de partículas (Figura 3).

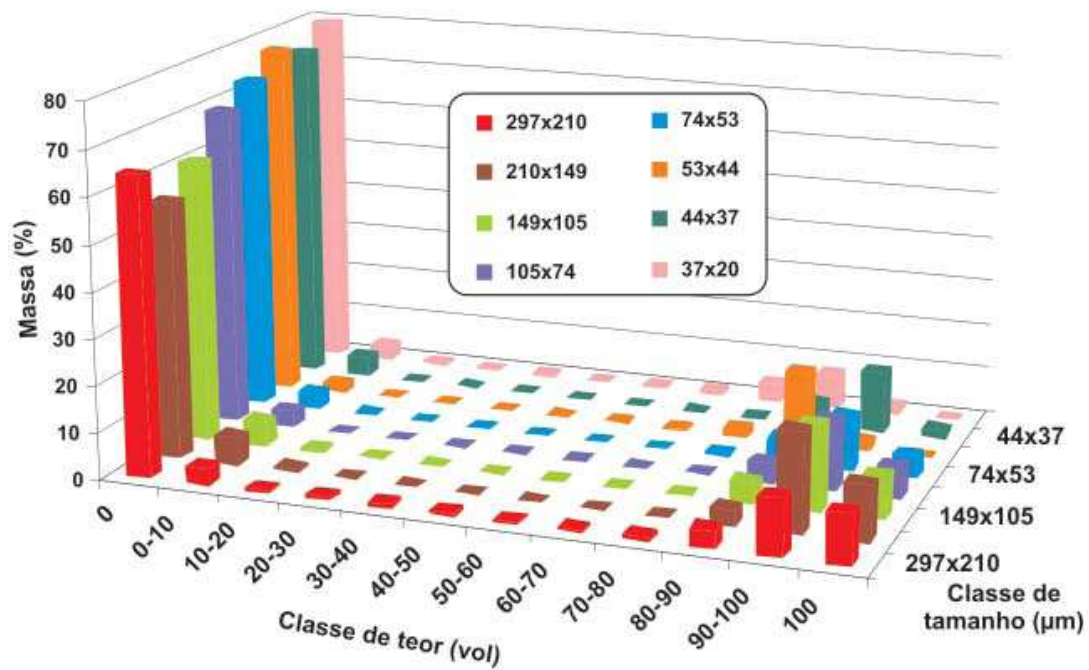


Figura 1- Espectro de liberação da apatita, condicional por tamanho.

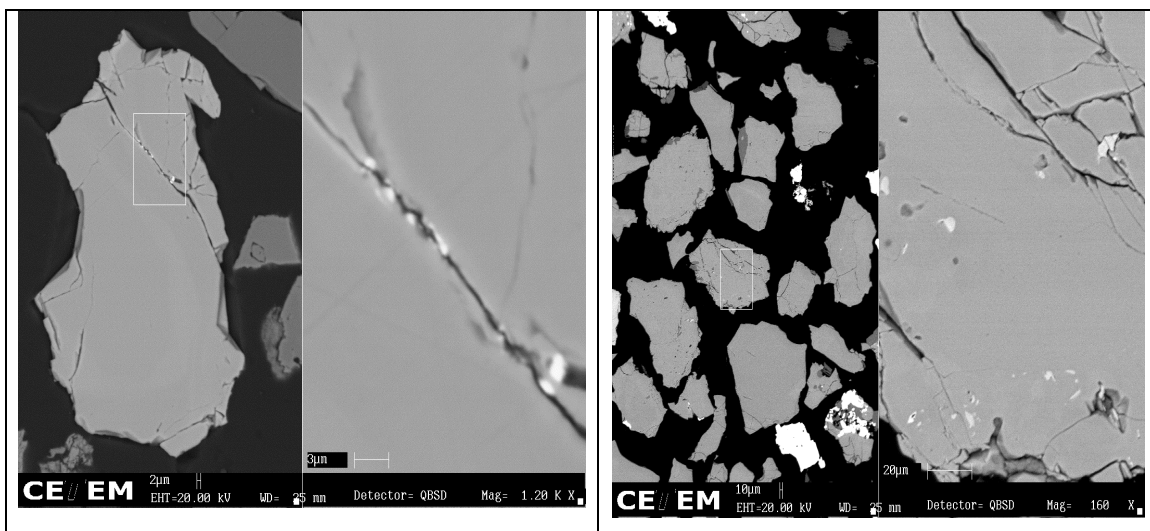


Figura 2- Detalhes das inclusões finas nas granulações mais grossas.

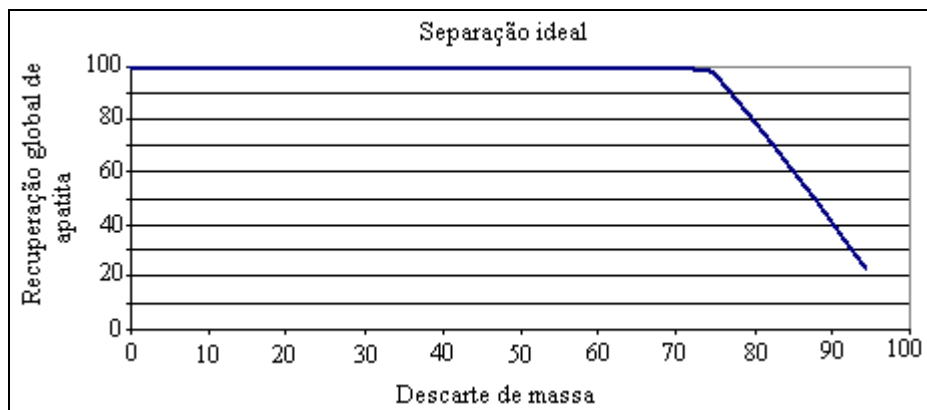


Figura 3- Curva de projeção de recuperação global da apatita *versus* descarte de massa, calculada a partir dos dados de liberação.

### 3.3- Ensaios de Flotação

A Tabela 1 apresenta as recuperações em massa, metalúrgica, bem como os percentuais dos elementos principais contidos nos produtos obtidos para as diferentes operações adotadas. Conforme os resultados, pode-se observar que após a separação magnética, deslamagem e atrição ocorreram mudanças significativas nos teores de  $P_2O_5$ , CaO e MgO. Observa-se um incremento no teor de  $P_2O_5$  de 7,58% para 10,17%. A separação magnética e a deslamagem removeram 42,03% do MgO, 54,73% de  $SiO_2$  e 74,11% de  $Fe_2O_3$  contido no minério ROM. O material obtido, após a deslamagem, consistiu da alimentação do circuito de flotação direta da apatita.

Tabela 1- Recuperações em massa, metalúrgica e teores obtidos nas diferentes operações unitárias.

Operações unitárias	Produtos	Peso (%)	Recuperação (%)				
			$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$
Separação magnética	Produto não magnético	79,80	92,81	91,15	85,95	36,86	86,90
	Produto magnético	20,20	7,19	8,85	14,05	63,14	13,10
Remoção da fração <37 $\mu$ m	Finos	19,00	11,98	16,52	27,98	10,97	41,63
	Alimentação do circuito de flotação	60,80	80,83	74,63	57,97	25,89	45,27
Operações unitárias	Produtos	Teor (%)					
		$P_2O_5$	CaO	MgO	$Fe_2O_3$	$SiO_2$	
Separação magnética	Produto não magnético	8,82	33,36	10,82	8,08	7,40	
	Produto magnético	2,70	12,80	6,99	54,70	4,41	
Remoção da fração <37 $\mu$ m	Finos	4,78	25,40	14,80	10,10	14,90	
	Alimentação do circuito de flotação	10,17	35,94	9,59	7,49	5,10	

A Figura 4 mostra que a flotação direta da apatita atingiu um teor máximo, no concentrado *cleaner*, de  $P_2O_5$  de 17,90% com uma recuperação no circuito de flotação de 85,87%. Observa-se também que a flotação removeu 21,70% do MgO, 35,70% de  $SiO_2$  e 25,11% do  $Fe_2O_3$ .

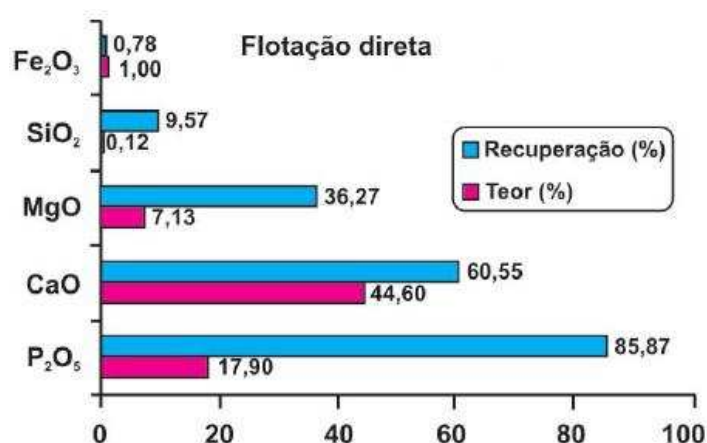


Figura 4- Fluxograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa de flotação direta da apatita.

O resultado obtido no ensaio de flotação reversa proporcionou obter um concentrado de apatita com teor de  $P_2O_5$  de 38,11% com uma recuperação no circuito de flotação de

62,84%, como mostra a Figura 5. A relação  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  obtida no concentrado foi de 1,34. De acordo com os teores dos elementos obtidos na análise por FRX (fluorescência de raios-X) foi possível estimar que o concentrado obtido era constituído (composição mineralógica) por: 89,77% de apatita, 2,33% de dolomita, 5,48% de calcita, 1,80% de minerais de ferro e 0,62% de filossilicatos.

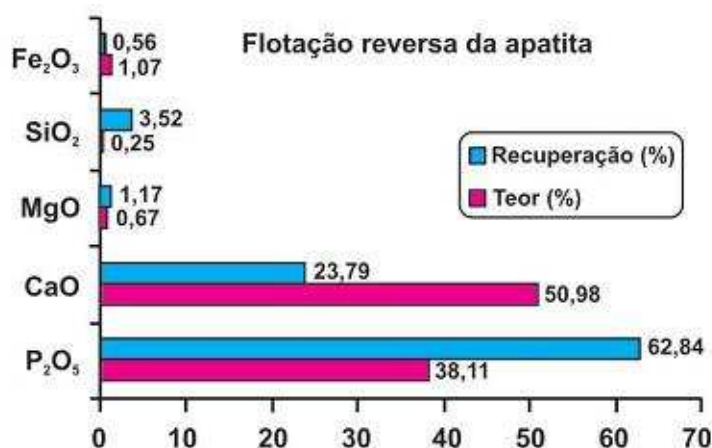


Figura 5- Fluxograma apresentando os teores e as recuperações contidas no produto obtido na etapa de flotação reversa da apatita.

### 3- Discussões

As operações unitárias de moagem ( $P_{80} = 250 \mu\text{m}$ ), atrição em pH natural, separação magnética (1000 Gauss) e deslamagem (fração  $< 37 \mu\text{m}$ ), foram etapas essenciais no processo, uma vez que, normalmente, os ensaios de flotação requerem amostras com uma distribuição granulométrica controlada, já que o tamanho da partícula e a presença/ausência de lama são variáveis fundamentais no processo de flotação, com forte influência na cinética e na recuperação (Bravo et al. 2005; Pease *et al.* 2006).

A determinação da granulometria de moagem em  $P_{80}$  de 250 micrômetros foi realizada a partir do estudo de liberação (Figuras 1 e 3). Este valor, relativamente alto, reduz as perdas na etapa de deslamagem e favorece a separação da ganga silicática, magnetitas e de grande parte dos carbonatos. Na Figura 1, fica claro que a concentração da apatita é uniforme para a granulagem mais grossa ( $297 \mu\text{m}$  a  $53 \mu\text{m}$ ).

A remoagem do concentrado obtido na flotação direta da apatita teve como principal função gerar superfícies frescas nos minerais constituintes, basicamente, dolomita, calcita e apatita, portanto a liberação de apatita não é o objetivo primário da etapa de remoagem. A remoagem foi realizada com  $P_{80}$  de  $75 \mu\text{m}$ , pois este valor, aparentemente, foi mais adequado às condições de flotabilidade dos carbonatos.

As etapas de deslamagem realizadas, após a moagem do minério ROM e a remoagem do concentrado *cleaner*, foram utilizadas com intuito de minimizar a aderência de partículas ultrafinas nas superfícies das partículas grossas (este fenômeno é denominado de *slime coating*) e essa interação entre as partículas ultrafinas e grossas diminuiu a seletividade induzida pelo sistema de reagente empregado. Além disso, as gerações de partículas finas ou ultrafinas criam superfícies ativas de cátions metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ), os quais funcionam como sítios para a adsorção específica do coletor (Johnston e Leja, 1978). Entretanto, o  $\text{P}_2\text{O}_5$  presente nas lamas não pode ser considerado como perda, pois as mesmas



podem ser submetidas ao processo de flotação em coluna, aumentando a recuperação da apatita presente nesse minério.

A baixa seletividade no processo de flotação direta da apatita (Figura 4) demonstra que, para o minério sílico-carbonatado, os reagentes específicos utilizados não favorecem a obtenção de um concentrado rico em apatita. Em linhas gerais, os resultados dos ensaios de flotação direta evidenciaram a recuperação conjunta dos carbonatos e da apatita. A associação da apatita com os carbonatos foi considerada um dos principais impedimentos para o aumento da seletividade do processo de flotação utilizado.

Acredita-se que a flotação reversa da apatita alcançou bons resultados (Figura 5) porque em pH=5,0 a espécie do ácido fosfórico predominante em solução é o íon  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e esse íon é, provavelmente, responsável pela depressão da apatita. Esse íon ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) adsorve-se na superfície da apatita e forma pontes de hidrogênio com moléculas de água, tornando a superfície da apatita hidrofílica, como foi demonstrado por Louzada *et al.* (2008). Além disso, o processo de flotação reversa da apatita em pH=5,0 minimiza a dissolução/precipitação dos íons cálcio e magnésio na superfície da apatita, aumentando a eficiência do processo. Em circuitos industriais concentrações de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  na faixa entre 500 e 1000  $\text{mg.l}^{-1}$ , respectivamente, não são incomuns (Giesekke and Harris, 1994).

Destacando que, os critérios de escolha dos reagentes foram baseados em dados oferecidos pela literatura especializada (Johnston e Leja, 1978; Aquino *et al.*, 1985; Abramov *et al.*, 1993; Guimarães *et al.*, 2005; Louzada *et al.*, 2008) e pela experimentação intensiva.

#### 4- Conclusões

As operações unitárias e a etapa de flotação direta foram essenciais ao processo, uma vez que, elas favoreceram a remoção da ganga silicática, magnetitas e uma parte da ganga carbonática, contribuindo para que a flotação reversa alcance-se bom resultado.

A flotação direta da apatita seguida da flotação reversa da apatita apresentou uma recuperação em massa e de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , no circuito de flotação, de 16,77% e 62,84%, respectivamente, e um concentrado fosfático com a seguinte especificação: 38,11% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 50,98% de CaO, 1,07% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0,67% de MgO e razão CaO/  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 1,34.

Considerando os resultados obtidos para o circuito de flotação pode-se afirmar que a metodologia aplicada nesse estudo é pertinente, ou seja, a flotação direta da apatita seguida da flotação direta de carbonatos pode ser considerada uma rota viável para a obtenção de um concentrado de apatita dentro da especificação da indústria de ácido fosfórico.

A metodologia aplicada nesse estudo pode ser estendida a outros depósitos de rocha fosfática e minérios relacionados a complexos carbonatíticos em que os teores de fósforo são economicamente compatíveis, mas, a presença da dolomita e/ou calcita e suas associações não permitem seu processamento e aplicação, sendo considerados como estéreis.

#### Referências bibliográficas

- ABOUZEID, A.Z.M. Physical and thermal treatment of phosphate ores - an overview. *International Journal Mineral Processing*, v. 85, p. 59-84, 2008.
- ABRAMOV, A. A., ABRAMOV, AL., ONAL, G., ATAK, S., CELIK, M. S. Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores. In: EL-SHALL, H., MOUDGIL, B. M., WIEGEL, R. (Eds.): *Beneficiation of phosphate. Theory and practice*. Littleton, Colorado: 1993. Cap.29, p.281-288.

- AQUINO, J. A., FURTADO, J. R. V., REIS JUNIOR, J. B. Concentration of phosphate ore with siliceous-carbonated gangue via reverse flotation. In: LATIM-AMERICAN CONGRESS ON FROTH FLOTATION, 2. *Proceedings...* Concepción-Chile, august, p. 185-200, 1985.
- AL-WAKEEL, M. I., LIN, C. L., MILLER, J.D. Significant of liberation characteristics in the fatty acid flotation. *Minerals Engineering*, v. 22, p. 244-253, 2009.
- AMANKONAH J., SOMASUNDARAN, P. Effects of dissolved mineral on the electrokinetic behavior of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 335-353, 1985.
- BLAZY, P., BOUHAOUSS, A. Removal of organic matter in Moroccan Youssoufia phosphate by flash calcinations. *Minerals & Metallurgical Processing*, v. 22, n. 2, p.107-115, 2005.
- BORN, H., KAHN, H. Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimento fosfáticos. In: ENCONTRO NACIONAL DE ROCHAS FOSFÁTICAS - IBRAFOS, 5. São Paulo: 1990.
- BRAVO, S.V.C., TOREM, M.L., MONTE, M. B. M., DUTRA, A. J. B., TONDO, L.A. The influence of particle size and collector on the flotation of a very low grade auriferous ore. *Minerals Engineering*, v. 18, p. 459-461, 2005.
- GIESEKKE, E. W., HARRIS, P. J. The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa). *Minerals Engineering*, v. 7 1, p. 1345-1361, 1994.
- GUIMARAES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p. 199-204, 2005.
- JOHNSTON, D. J., LEJA, J. Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy*, London, v.87, Section C, p. 237-242, 1978.
- LOUZADA, J. C. G., AQUINO, J. A., OLIVEIRA, J. F. Selective flotation of calcite from apatite by using phosphoric acid and citric as depressants. In: Beneficiation of phosphates: technology advance and adoption. *Published by: Society for Mining, Metallurgy & Exploration (SME)*. Littleton, Colorado, USA. Section 7, p. 305-310, 2008. ISBN-13: 978-0-87335-319-9.
- KRASNOVA, N. I., BALAGANSKAYA, E. G., GARCIA, D. Kovdor-classic phoscorites and carbonatites. In: WALL, F., ZAITZEV, A. N. (Eds.). Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province, 4. *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*. London Press, 2004a. p.99-132.
- KRASNOVA, N. I., PETROV, T. G., BALAGANSKAYA, E. G., GARCIA, D., MOUTTE, J., ZAITSEV A. N., WALL, F. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: WALL, F., ZAITZEV, A.N. (Eds). Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province, 2. *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*. London Press, 2004b. p. 45-74.
- KING, R. P. Calculation of the Liberation Spectrum in Products Produced. In: COUNTINUOS MILLING CIRCUITS - EUROPEAN SYMPOSIUM ON COMMINUTION, 7. *Proceedings...* Ljubljana: 1990. 429p.
- KING, R. P., SCHNEIDER, C. L. An effective SEM-based image analysis for quantitative mineralogy. *KONA*, v.11, p. 165-177, 1993.

LEE, M. J., GARCIA, D., MOUTTE, J., WILLIAMS C. T., WALL, F. Carbonatites and phoscorites from de Sokly complex, Finland. Introduction to phoscorites: occurrence, composition, nomenclature and petrogenesis. In: WALL, F., ZAITZEV, A. N. (Eds.). Phoscorites and carbonatites from mantle to mine: the key example of the Kola Alkaline Province, 5. *Mineralogical Society of Great Britain & Ireland*. London Press, 2004. p. 133-162.

LE MAITRE, R.W. Igneous rocks. A classification and glossary terms. *Cambridge University press*. Cambridge, UK: 2002. 236p.

MISHRA, S. K. Electrokinetic properties and flotation behavior of apatite and calcite in the presence of sodium oleate metasilicate. *International Journal Mineral Processing*, v.9, p. 59-73, 1982.

PEASE, J. D., CURRY, D. C., YOUNG, M. F. Designing flotation circuits for fines recovery. *Mineral Processing*, v. 19, p. 831-840, 2006.

PEARSE, M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. *Minerals Engineering*, v.18, p.139-149, 2005.

RIBEIRO, C. C. *Geologia, geometalurgia, controles e gênese dos depósitos de fósforo, terras raras e titânio do complexo carbonatítico catalão I, GO*. Universidade de Brasília, UNB, Brasil, 2008. (Tese de Doutorado em Geologia).

SCHNEIDER, C. L. *Measurement and calculation of liberation in continuous milling circuits*. Departamento de Engenharia Metalúrgica, Universidade de Utah, 1995. 356 p. (Tese de Doutorado).

SENGUL, H., OZER, A. K., GULABOGLU, M. S. Beneficiation of Mardin-Mazidagi (Turkey) calcareous phosphate rock using dilute acetic acid solutions. *Chemical Engineering Journal*, v. 122, p.135-140, 2006.

ZAFAR, I. Z., ANWAR, M. M., PRITCHARD, D. W. Selective leaching of calcareous phosphate rock in formic acid: optimisation of operating conditions. *Minerals Engineering*, v. 19, p.1459-1461, 2006.

ZOHNG, T. V., VASUDEVAN, A. N., SUMASANDARAN, P. Flotability of apatites of different type and origin: role of surface area and porosity. *International Journal of Mineral Processing*, v. 38, p.177-188, 1993.

## **Anexo 5- Artigo publicado na Minerals Engineering**

Volume 24, Issue 5, April 2011, Pages 387-395  
doi:10.1016/j.mineng.2010.11.009

### **In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface**

P.R.P. Paiva<sup>a\*</sup>; M.B.M. Monte<sup>c\*</sup>; R.A. Simão<sup>b</sup>; and J.C. Gaspar<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institute of Geosciences - UnB - University Campus Darcy Ribeiro, Brasília, DF, Brazil.

<sup>b</sup> Metallurgical and Materials Engineering Program – UFRJ - P.O. Box 68505, Rio de Janeiro, 21941-972, Brazil.



<sup>c</sup> Laboratory for Surface Chemistry, Coordination of Mineral Processing - CETEM - Avenida Pedro Calmon, 900 Ilha da Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972 - Brazil.

\* Corresponding Author:

E-mail addresses: mmonte@cetem.gov.br (M.B.M Monte); ppaiva@cetem.gov.br (P.R.P. Paiva)

## Abstract

This study investigates the effect of ionic strength on the adsorption of potassium oleate in apatite surfaces *in situ* by atomic force microscopy (AFM). Natural apatite crystals were equilibrated with calcium nitrate solutions in the presence and absence of potassium oleate ( $4 \times 10^{-3}$  M). AFM images for each experiment along with their histograms were recorded. The contact AFM mode allowed visualizing the topography of the surfaces with the formation of adsorbed layers and calcium dioleate colloids. The presence of calcium ions in aqueous solution ( $2 \times 10^{-4}$  M) led to the formation of precipitated calcium carbonate/hydroxide, as evidenced in the histogram. Oleate adsorption, in the presence of high ionic strength, occurs through the formation of clusters of calcium dioleate, observed in both 2D and 3D micro-topography. The presence of these clusters makes the apatite surface heterogeneous and rough, thus influencing its flotability.

Keywords: Apatite; Potassium oleate; Atomic force microscopy; Micro-topography; Calcium adsorption

## 1- Introduction

The presence of high concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  plays an important role in the adsorption of collectors on the surface of semi-soluble minerals (Somasundaran *et al.*, 1985; Amankonah and Somasundaran, 1985). The ions calcium and magnesium, present in the solution, are a result of the dissolution of these minerals, which occur in association with phosphate rocks. The presence of these ions has been considered to be one of the main factors which affect the selectivity of flotation systems. Concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ranging between 500 and 1000  $\text{mg.l}^{-1}$ , respectively, are not uncommon, particularly in industrial circuits (Giesekke and Harris, 1994).

With basis on studies of fatty acid adsorption on apatite, different mechanisms, such as chemisorption, precipitation on mineral surface, chemisorption followed by the formation of a compound on the surface and also chemisorption followed by the formation of hydrophobic aggregates (Fuerstenau, 1984; Rao & Forssberg, 1991; Mielczarski *et al.* 1993) have been reported in the literature. The chemisorption mechanism is the result of the interaction between the collector anion and cations of the crystal lattice, without the latter being moved from its original position. The so-called surface reaction mechanism demonstrates the interaction between the collector and the mineral, where the metallic cations would be leaving their original positions in the crystal lattice and reacting with the collector anions, at a very close range of the interface, precipitating the calcium oleate salt. In general, such mechanisms depend on the concentration of the collector, on the pH and also on the concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ , present in the bulk.

The application of atomic force microscopy (AFM) has revealed new details of the mechanisms of apatite dissolution and oleate adsorption. Fa *et al.* (2006) have utilized the AFM technique to evaluate the interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces. The results obtained were analyzed in the light of the extended DLVO theory (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), determining the balance between attractive

and repulsive forces among mineral surfaces and calcium dioleate colloids. The authors found that there is a strong attraction between the calcium dioleate colloids and the surface of a fluorite, which could be attributed to the hydrophobic attractive forces, assuming that chemisorption of oleate has not occurred during the experiment. On the other hand, the direct interaction force measured between the dioleate colloid and the surface of a calcite was found to be repulsive. In that way, the strong attraction explains the better flotation behavior of fluorite when compared to calcite with oleate collector colloids.

Chennakesavulu et al. (2009) utilized AFM to study oleate adsorption in natural fluorite crystals. In that study fluorite crystals were conditioned in oleate solutions in concentrations from  $10^{-7}$  M to  $10^{-3}$  M and AFM images and the corresponding height profiles were recorded for each concentration. Even at low concentrations of  $10^{-7}$  M, concomitant monolayer and bilayer structures were observed. The concurrent monolayer and bilayer on the same surface shows that normal-normal bonding of hydrocarbon chains takes place before the surface is completely covered with monolayer. This indicates that the oleate adsorption on fluorite crystals proceeds by admicelle hypothesis, i.e. patches of bilayer could be seen even before the completion of monolayer coverage.

This study investigates the effect of ionic strength on the adsorption of potassium oleate on apatite surfaces *in situ* by atomic force microscopy (AFM).

## 2- Experimental

### 2.1- Materials

A sample of apatite, with an average composition of 16.7% P, 37.1% Ca, 0.6% Mg, 0.04% Al, 0.08% Si, 0.17% Na, 0.03% K, 0.5% Fe and 4600 ppm F, was obtained from Ward's Natural Science Establishment (US). The oleic acid (98% purity) used in this study was obtained from VETEC Company. All inorganic reagents were analytically pure. A potassium oleate solution of  $10^{-4}$  M KNO<sub>3</sub> was prepared using potassium hydroxide stirred for 20 min prior to use. Potassium nitrate ( $10^{-4}$  M) was used as electrolyte, with pH adjusted to 8.0. The solutions were prepared using deionized and purified water (Milli-Q, 18.2 MΩ cm). To evaluate the interaction of Ca<sup>2+</sup> ions with the surface of the fluorapatite crystal, a Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> solution was used in the presence and in the absence of oleate ( $4 \times 10^{-3}$  M). The Ca<sup>2+</sup> concentration evaluated in this study was equal to  $2 \times 10^{-4}$  M, close to the threshold for obtaining calcium dioleate colloids (Fa *et al.* 2006). All experiments were carried out at pH=8.

### 2.2- Atomic Force Microscopy

The atomic force microscope used was the Nanowizard® model (JPK Instruments, USA). The equipment operation was performed in contact AFM mode, using NCR-10 (AIBS) or CSC11 (AIBS) tips manufactured by Nanoworld®.

Initially, all apatite crystals used in this study were washed in Milli-Q water, with the aid of an ultra-sound bowl, dried at 100°C in oven and then fixated on a glass plate.

Firstly, the AFM images were obtained for the apatite crystals immersed in electrolyte, as a comparison. For this purpose, a KNO<sub>3</sub> ( $10^{-4}$  M) solution was dropped on the apatite surface and after 10 min equilibrating time, the AFM images were recorded. Following preparation, and while holding the crystal and the cantilever in the same position, potassium oleate ( $4 \times 10^{-3}$  M) or calcium nitrate ( $2 \times 10^{-4}$  M) were dropped on the surface of the crystal.

After equilibrating the surface with these solutions for 40 min, the AFM images were recorded.

In another set of experiments, the mixture of these solutions, calcium nitrate ( $2 \times 10^{-4}$  M) and potassium oleate ( $4 \times 10^{-3}$  M), was evaluated after equilibrating a new crystal surface with electrolyte. Topographical AFM images for each experiment along with their histograms were recorded. The contact AFM mode was selected in order to obtain the topographical images during the contact between the surface and the solutions.

The surface was selected and the corresponding values for surface roughness and maximum height were recorded, then, the treatment was done and the new values were compared for the same evaluated area ( $16.000 \mu\text{m}^2$ ). It was done in order to minimize the risk of moving the cantilever relative to the surface during liquid exchange. The analysis of images were carried out by the use of WSxM 5.0, software developed by Horcas et al. (2007), and SPIP<sup>TM</sup> 5.1.3, software developed by Company Image Metrology A/S.

### 3- Results

Figure 1 shows the micro-topography in 3D (three-dimensional) and the corresponding histogram for the apatite crystals immersed in electrolyte before equilibration with a solution that contained potassium oleate. As it can be observed, the AFM images denote the uneven surface of unpolished crystals. The image in Figure 1 displays a homogeneous surface showing clearly that there was no reaction between the surface of the apatite crystal and the electrolyte.

The histogram, which was done using the WSxM 5.0 software and SPIP<sup>TM</sup> 5.1.3 software, provides information about the average height, roughness average, material volume and void volume, calculated for area of  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ . The graphics show heights of points in the sample and the number of points which have that height.

The corresponding histogram to the sample immersed in electrolyte (Figure 1) reveals an average height of 25.297 nm, while for the sample immersed in oleate (Figure 2) the average height was 28.854 nm. The roughness average increased from 6.075 nm to 6.879 nm and the material volume increased from  $0.409 \mu\text{m}^3$  to  $0.465 \mu\text{m}^3$ , following the interaction with oleate. The differences in average height (3.557 nm), roughness (0.804 nm) and material volume ( $0.056 \mu\text{m}^3$ ) are attributed to oleate adsorption on the surface of the sample. The oleate adsorption for a concentration of  $4 \times 10^{-3}$  M occurs homogeneously, as shown in the image of Figure 2.

The images in Figures 3 and 4 show the micro-topographies in 3D for the apatite samples immersed in electrolyte and after contact with the  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  solution, respectively. Comparing the histograms showed in Figures 3 and 4, a difference between the average height of approximately 1.91 nm was obtained, revealing the precipitation of calcium. The precipitation is also confirmed by increased roughness average of the surface which climbed from 28.390 nm to 31.314 nm. On the other hand, the void volume has decreased from  $2.096 \mu\text{m}^3$  (Figure 3) to  $1.981 \mu\text{m}^3$  (Figure 4) suggesting that these voids could be filled up by precipitates.

Figure 5 shows the micro-topography in 3D (three-dimensional) and the corresponding histogram for the apatite crystals before equilibrating with a solution that contained both calcium nitrate and potassium oleate. When the crystal surface is immersed in an oleate solution in the presence of high concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$  ions, it becomes covered by agglomerates, as shown in the AFM images presented in Figure 6. Roughness average

increased from 18.146 nm to 78.204 nm, after the calcium oleate reaction, when comparing the histograms from Figures 5 and 6, respectively.

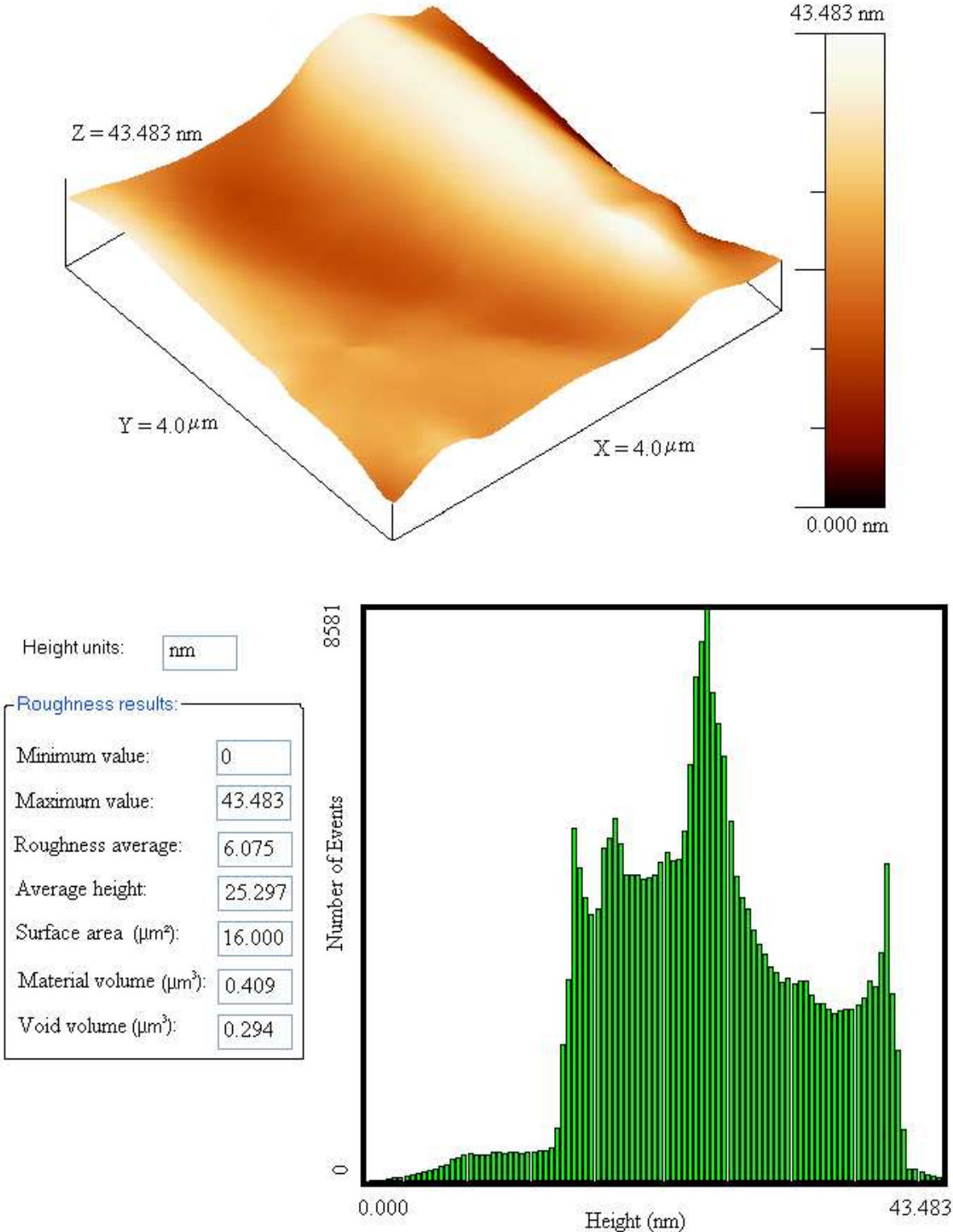


Figure 1- micro-topography in 3D and the corresponding histogram for the sample immersed in electrolyte (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ) before equilibration with a solution that contained potassium oleate.

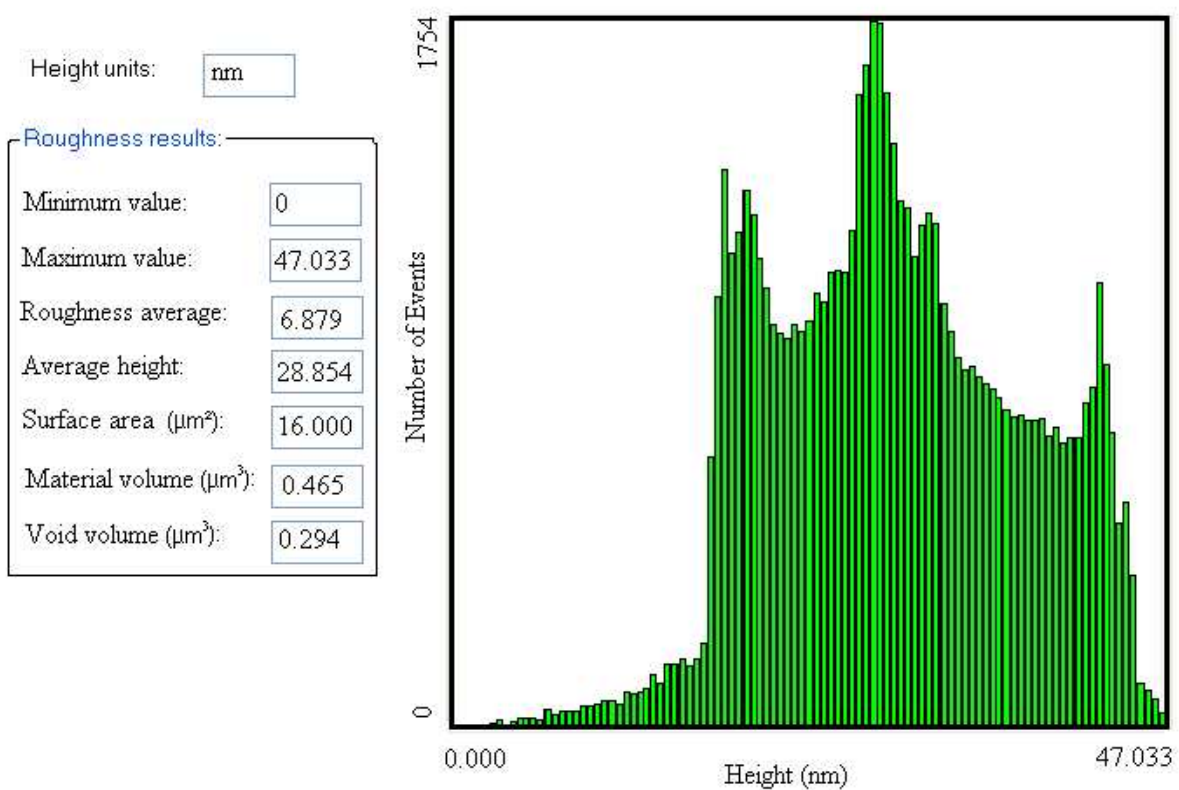
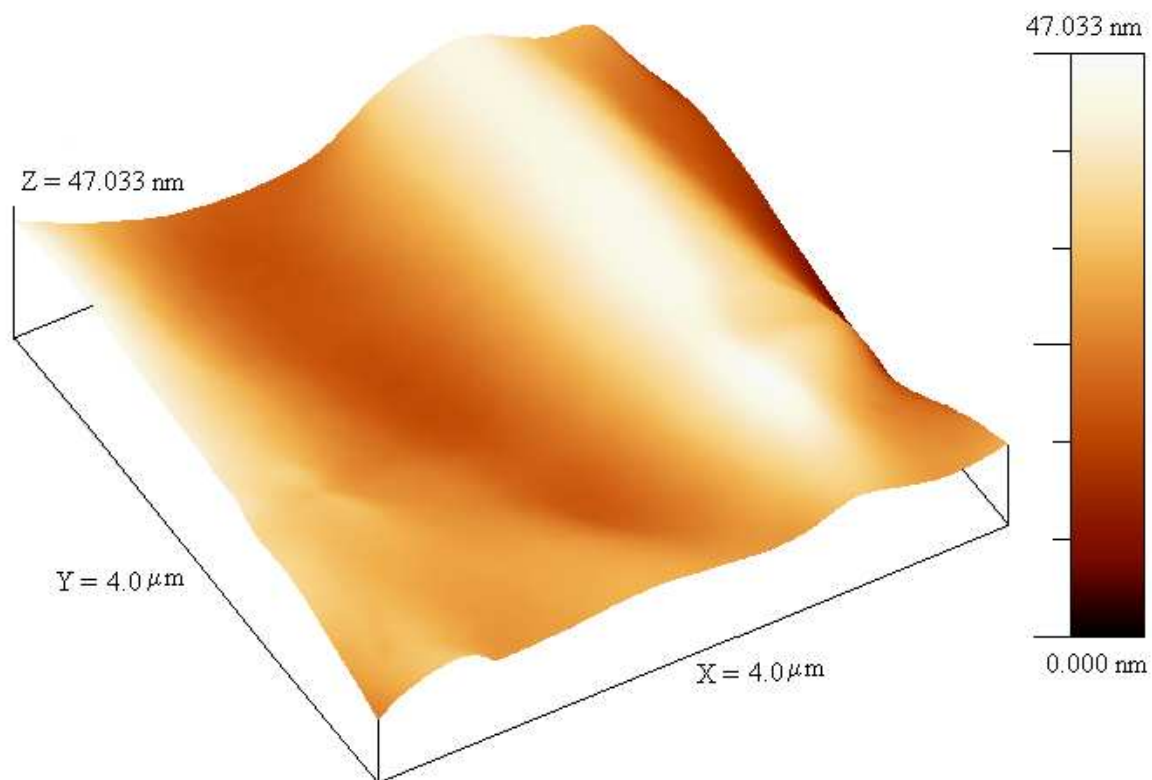


Figure 2- micro-topography in 3D for the sample immersed in potassium oleate and the corresponding histogram (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ).

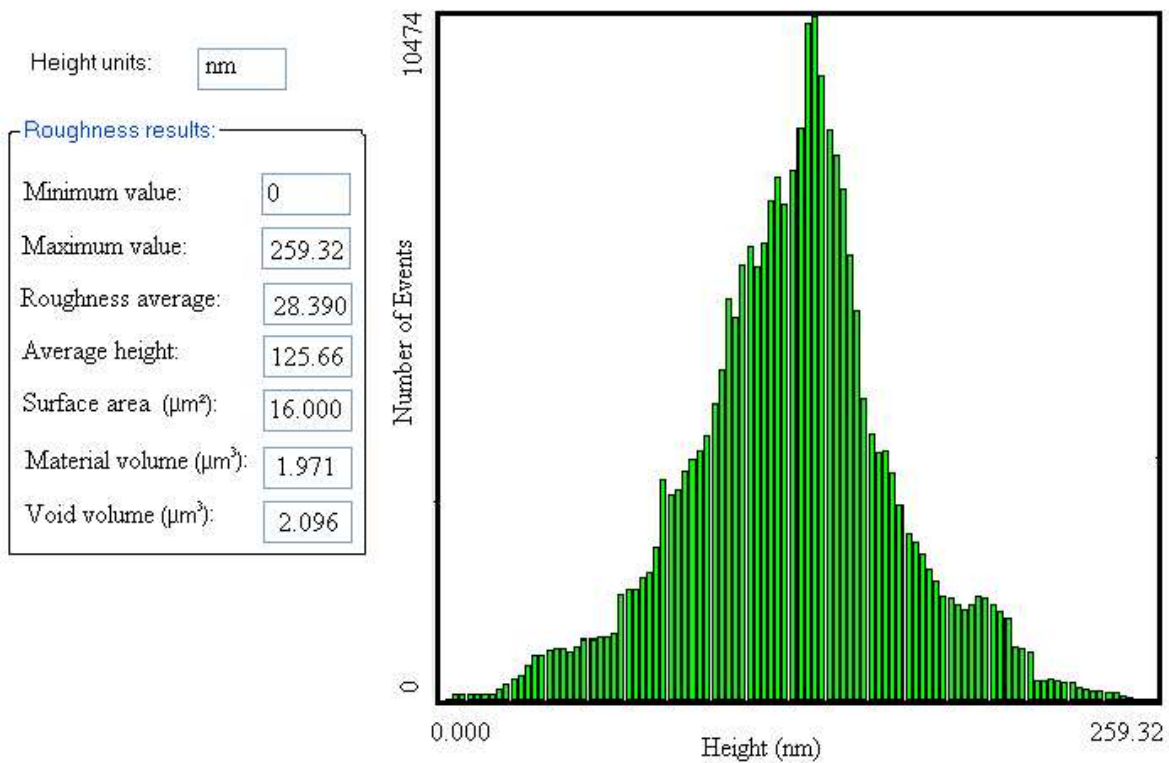
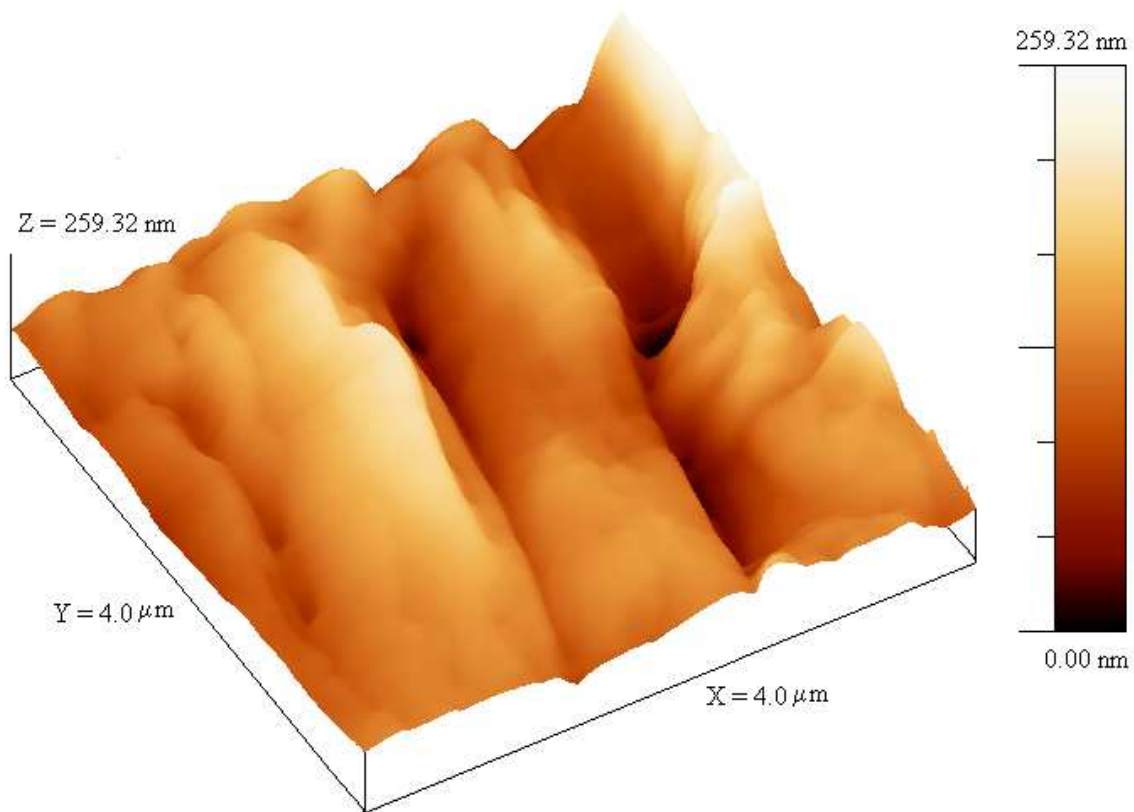


Figure 3- micro-topography in 3D and the corresponding histogram for the sample immersed in electrolyte (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ) before equilibration with a solution that contained calcium nitrate.

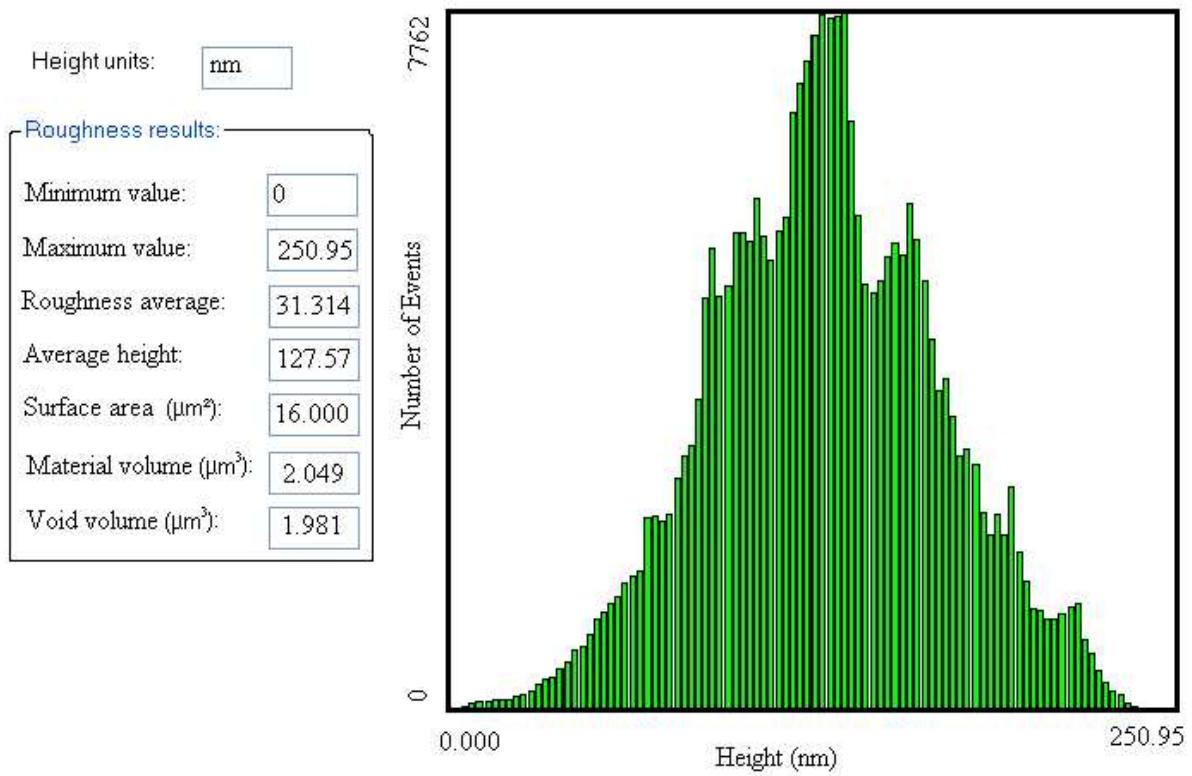
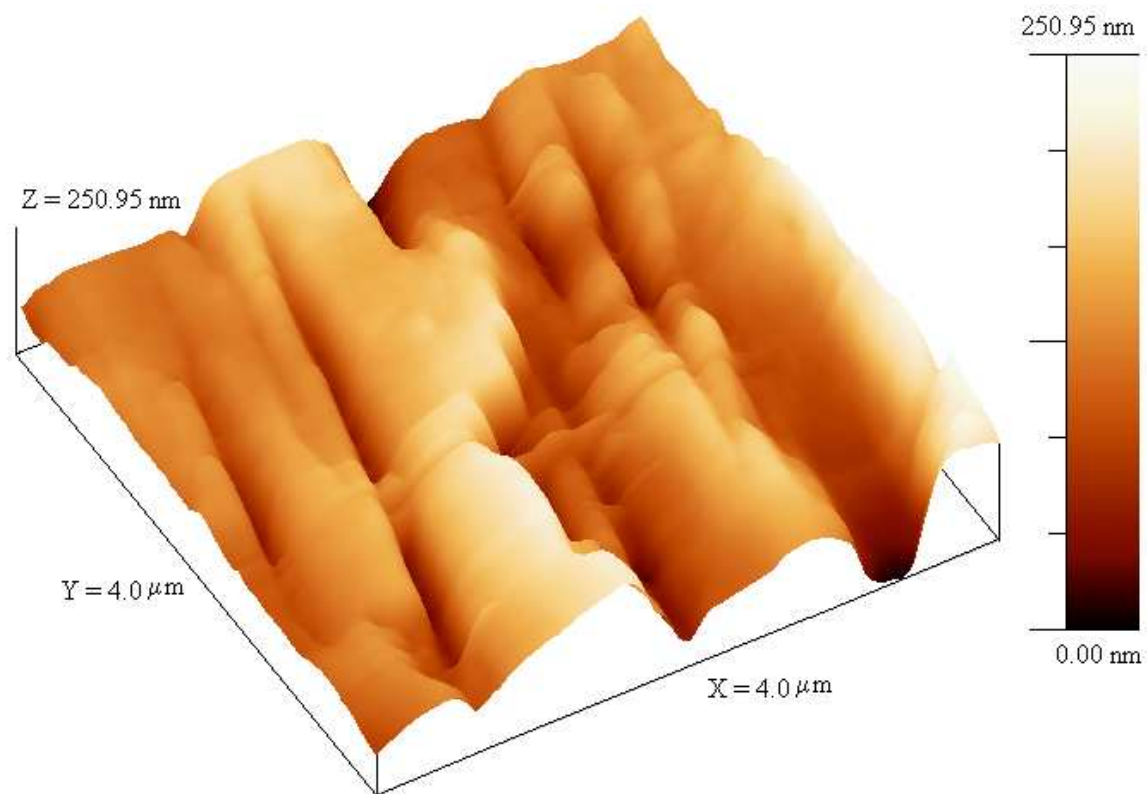


Figure 4- micro-topography in 3D for the sample immersed in solution containing calcium nitrate and the corresponding histogram (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ).



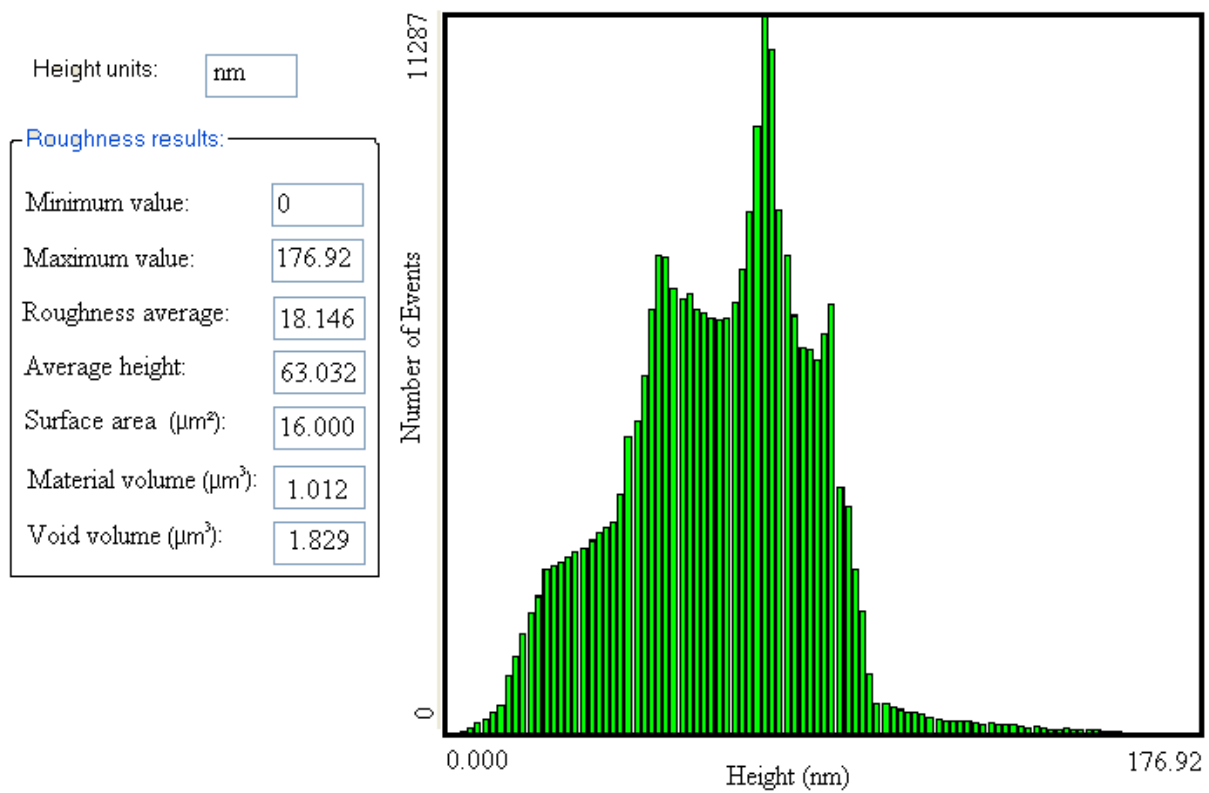
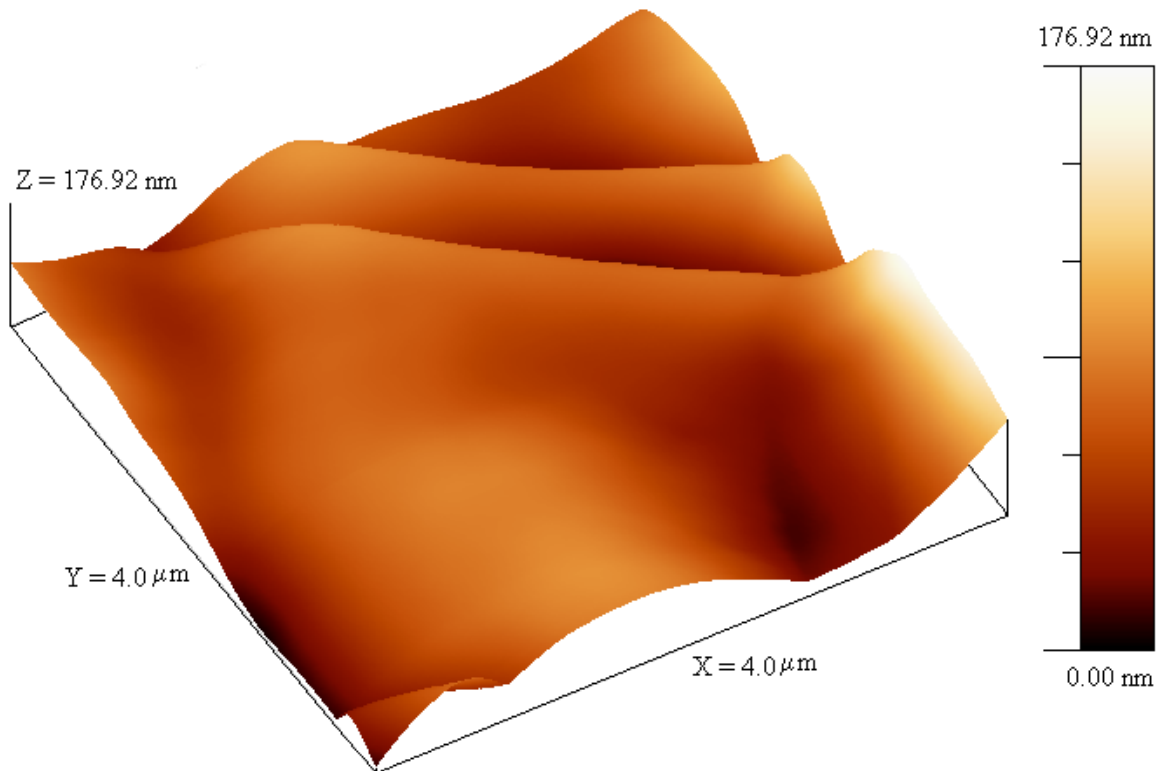


Figure 5- micro-topography in 3D and the histogram corresponding for the apatite crystals immersed in electrolyte (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ) before equilibrating with a solution that contained both calcium nitrate and potassium oleate.



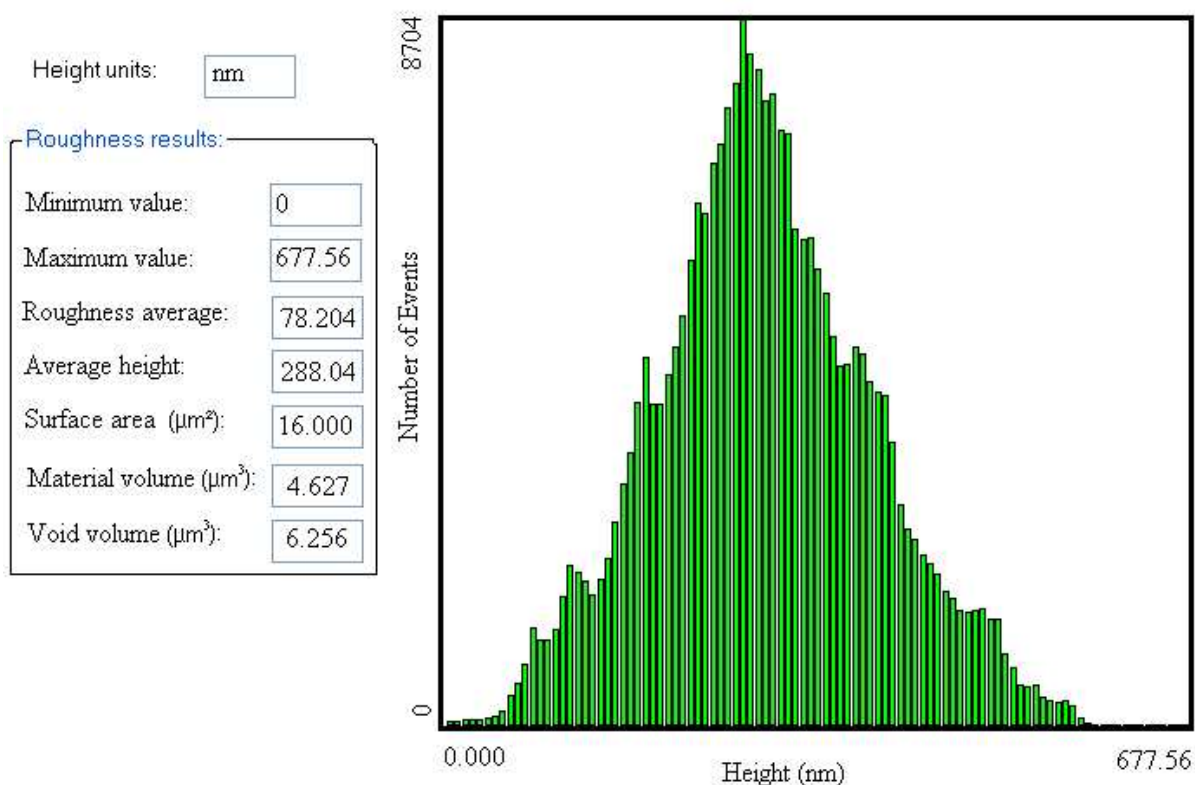
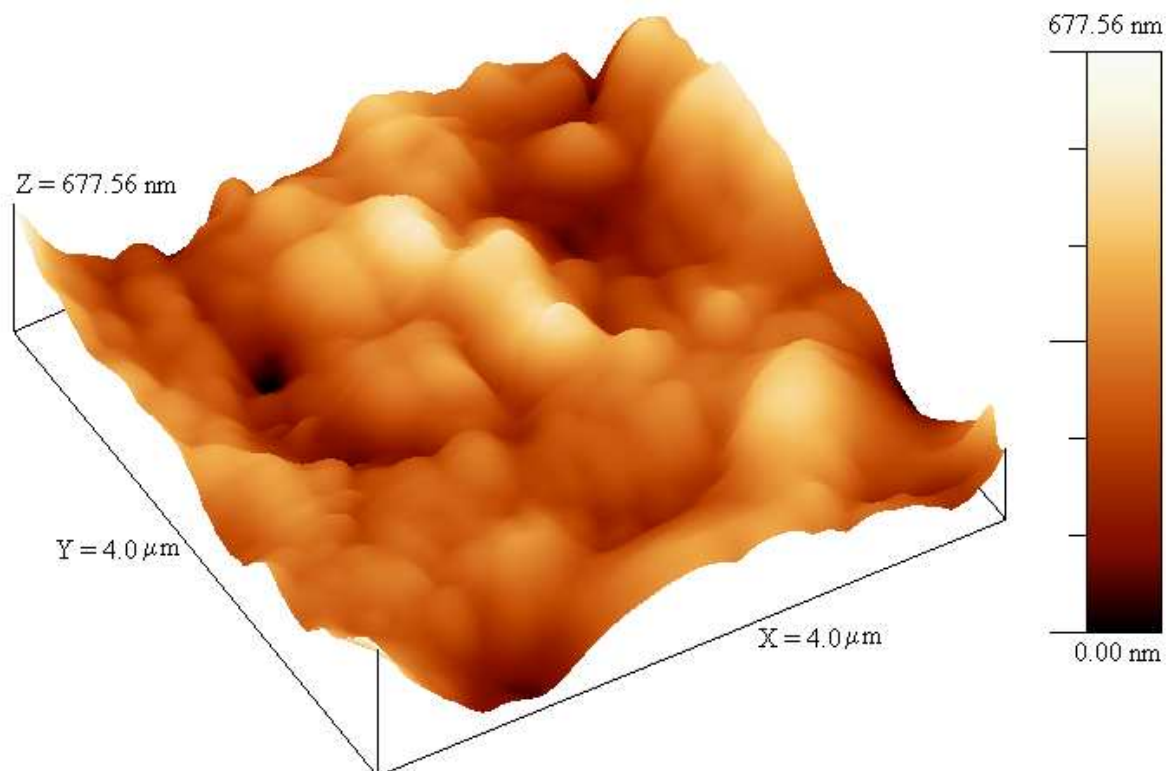


Figure 6- micro-topography in 3D for the sample immersed in solution containing potassium oleate and calcium nitrate (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ) and the corresponding histogram.

The 2D image and the corresponding height profile (Figure 7) show agglomerates with diameters ranging from 0.3 μm to 1.0 μm, which may result from the precipitation/adsorption

of calcium dioleate on the apatite surface. The agglomerates are formed *in situ* through the interaction of potassium oleate with  $\text{Ca}^{2+}$  ions, forming dioleate colloids

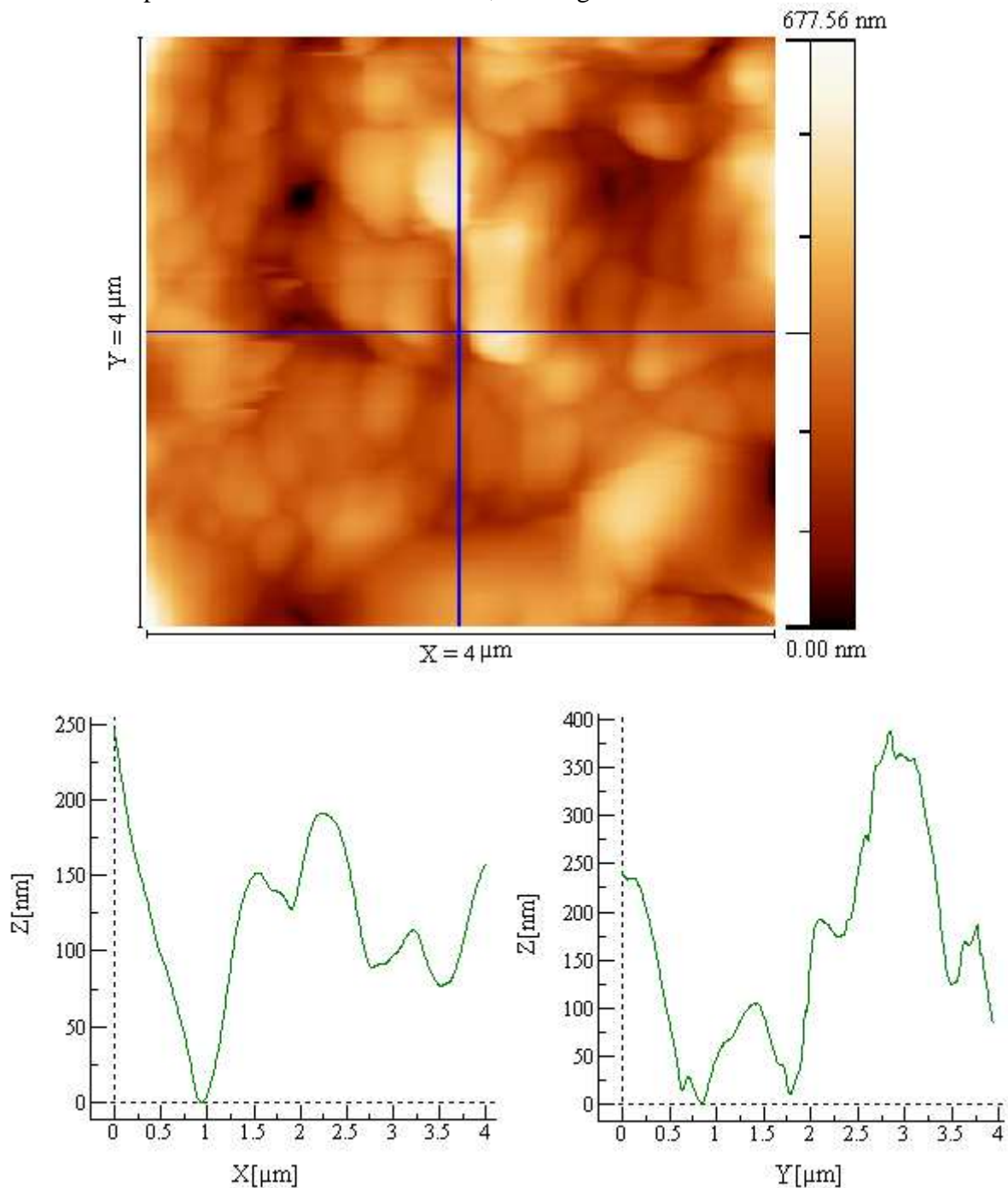


Figure 7- micro-topography in 2D for the sample immersed in solution containing potassium oleate and calcium nitrate and the corresponding height profile (ionic strength  $10^{-4}$  M  $\text{KNO}_3$ ).

#### 4- Discussions

The corresponding histogram for the apatite crystal immersed in indifferent electrolyte has revealed an average height of 25.297 nm, before equilibrating with oleate. In the presence of oleate, the difference in average height was of 3.557 nm (Figure 2). When the surface was equilibrated with a solution that contained both calcium nitrate ( $2 \times 10^{-4}$  M) and potassium oleate ( $4 \times 10^{-3}$  M), the difference in average height was of 60.05 nm (Figure 6). This could be interpreted due to the formation of calcium oleate.

The  $\text{Ca}^{2+}$  ion precipitation on the surface of the apatite crystals (shown in the histogram in Figure 4) occurs because the apatite surface interacts with the salt solution used to perform the *in situ* experiments. In other words, when a calcium nitrate solution ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) is added in concentration of  $2 \times 10^{-4}$  M and at pH=8, calcium may precipitate on the surface, forming  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  and/or  $\text{CaCO}_3$  (Ananthapadmanabhan and Somasundaran, 1984; Somasundaram, 1968). In fact, the apatite surface interacts more strongly with the  $\text{Ca}^{2+}$  from the solution, resulting in the formation of a thick layer. The increase in thickness obtained with the interaction of  $\text{Ca}^{2+}$  is superior to that observed during oleate adsorption on the apatite surface in the absence of high concentrations of  $\text{Ca}^{2+}$ .

When the oleate interacted with the apatite surface at high ionic strength, the *in situ* AFM images showed the formation of precipitates (Figures 6 and 7). Calcium dioleate precipitation will only occur under the following condition, as proposed by Finkelstein (1989):

$$[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{R-COO}^-]^2 > K_{ps} > 10^{-15.6} \text{ mol/L}$$

where  $[\text{Ca}^{2+}]$  is the total concentration of calcium in the solution,  $[\text{R-COO}^-]$  is the total oleate anion concentration in the solution and  $K_{ps}$  is the solubility product of calcium oleate.

The calculated solubility product for the concentrations used here is equal to  $3 \times 10^{-9}$  mol/L. As this  $K_{ps}$  value is greater than  $10^{-15.6}$  mol/L, the formation of  $(\text{Ca}(\text{R-COO}))_{2(s)}$  calcium dioleate should occur on apatite surface.

Through the use of *in situ* AFM, it was possible to identify that  $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$  precipitates on the crystal surface in the form of agglomerates. The precipitation reaction by saturation and the formation of an inorganic compound on the apatite surface have already been studied by several authors (Antar *et al.* 2007, Chairat *et al.* 2007a,b, Antar *et al.* 2006, Higuchi *et al.*, 1969; Higuchi *et al.*, 1965).

## 5- Conclusions

From the AFM images obtained, along with the corresponding histograms, it was possible to visualize the behavior of potassium oleate adsorption and the precipitation of  $\text{Ca}^{2+}$  ions on the surface of the apatite crystal. Under the experimental conditions used here, the formation and precipitation of calcium dioleate occurred in the form of agglomerates on the apatite surface.

The presence of agglomerates clearly made the apatite surface rougher and heterogeneous. The heterogeneous chemistry that occurs at the surface as well as surface roughness are key factors in apatite flotability.

It is also believed that  $\text{Ca}^{2+}$  ion precipitation on the apatite surface plays a determining role in the nature of the interactions between the collectors and the interfacial region of the particles, interfering in the selectivity and efficiency of flotation. Given this assertion, it can be stated that AFM is an extremely useful tool to examine and elucidate the behavior of the apatite surface during the flotation stage.

## References

- Amankonah J.; Somasundaran, P. 1985. Effects of Dissolved Mineral on the Electrokinetic Behavior of Calcite and Apatite, *Colloids and Surfaces*, 15 pp. 335-353.
- Ananthapadmanabhan, K.P.; Somasundaran, P. 1984. Role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. *Mineral and Metallurgical Processing*, v. 1, n. 1, p. 36-42.

- Antar, K. & Jemal, M., 2006. Kinetics and thermodynamics of the attack of fluorapatite by a mixture of sulfuric and phosphoric acids at 55 °C. *Thermochimica Acta*, 452:71-75.
- Antar, K., Brahim, K. & Jemal, M. 2007. Étude cinétique et thermodynamique de l'attaque d'une fluorapatite par des mélanges d'acides sulfurique et phosphorique à 25 °C. *Thermochimica Acta*, 449:35-41.
- Chairat, C., Oelkers, E.H., Shott, J. & Lartigue, J.E. 2007a. Fluorapatite surface composition in aqueous solution deduced from potentiometric, electrokinetic, and solubility measurements, and spectroscopic observations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:5888-5900.
- Chairat, C., Shott, J., Oelkers, E.H., Lartigue, J.E. & Harouya, N. 2007b. Kinetics and mechanism of natural fluorapatite dissolution at 25°C and pH from 3 to 12. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:5901-5912.
- Chennakesavulu, K.; Bhaskar Raju, G.; Prabhakar, S.; Madhavan Nair, C.; Murthy K.V.G.K. 2009. Adsorption of oleate on fluorite surface as revealed by atomic force microscopy. *International Journal Mineral Processing*, 90, p.101-104.
- Fa, K.; Nguyen, A.V.; Miller, J.D. 2006. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surface as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *International Journal Mineral Processing*, 81: 166-177.
- Finkelstein, N.P. 1989. Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. *Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy. Section C*, v. 98, p. 157-178.
- Fuerstenau, D.W. 1984. Principles of mineral flotation. The Wark Symposium. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, Victoria, p. 7-29.
- Giesekke E.W.; Harris P.J. "The role of polyoxyethylene alkyl ethers in apatite flotation at Foskor, Phalaborwa (South Africa)". *Minerals Engineering*, 7 (11), pp. 1345–1361, 1994
- Higuchi, W.I., Gray, J.A., Hefferren, J.J & Patel, P.R. 1965. Mechanisms of enamel dissolution in acid buffers. *Journal of Dental Research*, 44, 330-341.
- Higuchi, W.I., Mir, N.A., Patel, P.R., Becker, J.W. & Hefferren, J.J. 1969. Quantification of Enamel demineralization mechanisms: III. A critical examination of the hydroxyapatite model. *Journal of Dental Research*, v.48, 396-409.
- Horcas, I.; Gómez-Rodríguez, J. M.; Colchero, J.; Gómez-Herrero, J.; Baro, A. M. 2007. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Rev. Sci. Instrum.* 78, 013705.
- Mielczarski, J.A.; Cases, J.M.; Bouquet, E.; Barres, O.; Delon, J.F. 1993. Nature and structure of adsorption layer on apatite contact with sodium oleate solution. 1. Adsorption and Fourier transform infrared reflection studies. *Langmuir*, v. 9, p. 2370-2382.
- Rao, K.H. & Forssberg, E. 1991. Interactions of anionic collectors in flotation of semi-soluble salt minerals. In: *Nato advanced Study institute on innovations in flotation technology*.
- Somasundaran, P.; Amankonah J.O.; Ananthapadmanabhan, K.P. 1985. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Mineral Systems, *Colloids and Surfaces*, 15 pp. 309-333.
- Somasundaran, P. 1968. Zeta potencial of apatite in aqueous solutions and its charge during equilibration. *alcite-apatite Journal of Colloid and Interface Science* 27(4)659-666.