

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS, METALÚRGICA  
E DE MATERIAIS – PPGE3M

NOVA ROTA PARA O BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO FÓSFORO-URANÍFERO DE  
SANTA QUITÉRIA (CE) POR FLOTAÇÃO UTILIZANDO GÁS CARBÔNICO

AMANDA SOARES DE FREITAS

Porto Alegre

2019

AMANDA SOARES DE FREITAS

Engenheira de Minas

NOVA ROTA PARA O BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO FÓSFORO-URANÍFERO DE  
SANTA QUITÉRIA (CE) POR FLOTAÇÃO UTILIZANDO GÁS CARBÔNICO

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial à obtenção de título de Mestre em Engenharia, modalidade Acadêmica.

Orientador: Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues (UFRGS)

Co-orientador: Dr. Elves Matiolo (CETEM/MCTIC)

Porto Alegre

2019

AMANDA SOARES DE FREITAS

NOVA ROTA PARA O BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO FÓSFORO-URANÍFERO DE SANTA QUITÉRIA (CE) POR FLOTAÇÃO UTILIZANDO GÁS CARBÔNICO

Esta dissertação foi analisada e julgada adequada para a obtenção do título de mestre em Engenharia, área de concentração em Metalurgia Extrativa e Tecnologia Mineral e Ambiental e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora designada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Materiais e Metalúrgica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

---

Prof. Dr. Rafael Teixeira Rodrigues

---

Dr. Elves Matiolo

---

Prof. Dr. Afonso Reguly

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. – Ivo André Homrich Schneider (PPGE3M/ UFRGS)

Prof. Dr. – Alexandre Hahn Englert (IQ/ UFRGS)

Dr.– Francisco Gregianin Testa (CBMM)

Aos meus pais e minha irmã,  
**Márcio, Lúcia e Gabriela**

## AGRADECIMENTOS

A todos que apoiaram direta ou indiretamente este trabalho, o meu reconhecimento;

Ao Professor Rafael Teixeira pela supervisão acadêmica e confiança;

Ao Doutor Elves Matiolo pelo seu incentivo à pesquisa científica e tecnológica. Meu reconhecimento pela sua dedicação, orientação e paciência durante estes três anos de convivência, pelo exemplo de profissional e pessoa;

À Professora Daniela Horta por me incentivar a ingressar na área da pesquisa e por sempre estar à disposição para me orientar;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado e ao suporte financeiro via Projeto CT Universal (N ° 426023/2016-1);

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) e pelo suporte durante estes anos;

Aos alunos de graduação que participaram deste projeto Suzanne de Mello e Ariel Rubil (Iniciação Científica);

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelo fornecimento de amostra de minério de fosfato, análises químicas e todo o apoio para o desenvolvimento experimental em escala de laboratório e piloto. E sem citar nomes para não esquecer de ninguém, a todos os técnicos do Setor de Caracterização Tecnológica (SCT) e ao Laboratório e Planta Piloto de Flotação que me auxiliaram na execução do trabalho experimental. Um agradecimento especial aos Doutores Hudson Couto, Reiner Neumann e ao Cláudio Schneider pelo suporte durante a pesquisa;

Aos meus amigos Samantha, Carol Gonçalves, Mara, Thassiana, Leanne, Fernanda e Paola que perto ou longe torceram para o sucesso deste trabalho;

A todos da minha família, tios, tias e primos em especial ao meu pai, Márcio Ângelo, minha mãe Lúcia e minha irmã Gabriela, a quem dedico esta dissertação, pelo carinho e suporte durante estes anos;

Ao povo brasileiro e a todos que trabalham pela pesquisa e ensino no Brasil.

## RESUMO

Apesar do aumento da produção de rocha fosfática registrado em 2018, a produção brasileira de fertilizantes ainda é insuficiente para atender a demanda e há necessidade de se recorrer à importação para suprir o mercado interno. Para aumentar a produção de rocha fosfática e melhorar o aproveitamento deste recurso mineral é fundamental o desenvolvimento de pesquisa visando melhorar a eficiência dos circuitos de beneficiamento de fosfato, principalmente para minérios com ganga carbonatada (calcita/dolomita), que apresentam dificuldades na separação por flotação devido à semelhança das suas propriedades químicas de superfície. Neste contexto, o minério utilizado neste trabalho foi proveniente do depósito fósforo-uranífero de Santa Quitéria (CE), composto por 39% de ganga carbonatada (calcita). O beneficiamento proposto pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) para o minério de Santa Quitéria consiste nas operações unitárias de britagem, moagem, deslamagem (retirada da lama gerada + natural) seguida da flotação. A etapa de flotação envolve a flotação *bulk* da calcita e da apatita seguida da flotação da apatita, com configuração reversa, utilizando-se ácidos inorgânicos ( $H_2PO_4$  e  $H_2SO_4$ ) como depressores da apatita. Apesar desse conceito ser eficiente sob o ponto de vista de separação por flotação entre a apatita e a calcita, o uso intensivo de ácidos inorgânicos ( $> 15$  kg/t) causa acúmulo de íons na água de processo, em especial íons  $Ca^{2+}$ , resultando em problemas na etapa de flotação e também ambientais. Visando a aumentar a eficiência do circuito de beneficiamento, foi proposta uma rota alternativa que constitui na retirada apenas da lama natural, sem a retirada da lama gerada na etapa de moagem, seguida de estudos de separação entre apatita e calcita por flotação, em escala de bancada e piloto, com a injeção de  $CO_2$  associada ao uso do ácido graxo de coco saponificado como coletor. Nos estudos de flotação, também foi avaliado o efeito da concentração de íons  $Ca^{2+}$  na água de processo sobre o desempenho (teor e perda de  $P_2O_5$ ) na etapa de flotação da calcita. A rota alternativa proposta neste trabalho, considerando apenas a retirada da lama natural, proporcionou ganhos relevantes na recuperação de  $P_2O_5$ , atingindo valores finais da ordem de 97%. Nos estudos de flotação da calcita utilizando  $CO_2$ , considerando o desempenho global obtido (fluxo de grossos + finos), a recuperação de  $P_2O_5$  foi de aproximadamente 87% e o teor de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  foi de 28,6%, 10,4% e 1,7%, respectivamente. Nos estudos de avaliação do efeito da concentração de íons na etapa de flotação, os resultados indicaram que o aumento da concentração de íons  $Ca^{2+}$  de 6 para 253 ppm ocasionou uma pequena redução na seletividade do processo, visto que foi identificada uma tendência no aumento da perda de  $P_2O_5$  (de 10,9 para 11,8%), evidenciada pelo aumento do teor de  $P_2O_5$  na fração flotada (rica em calcita). Os resultados mostraram que a rota de beneficiamento proposta neste trabalho, retirada apenas da lama natural e flotação com o uso de gás carbônico, é uma alternativa potencial para a concentração do minério de Santa Quitéria e a de menor impacto sobre a qualidade da água de processo, comparado à rota que envolve a aplicação de ácidos inorgânicos ( $H_2SO_4$  e  $H_3PO_4$ ) como depressores de apatita.

Palavras-chave: flotação de calcita, flotação de apatita, gás carbônico, finos naturais.

## ABSTRACT

Despite the increase in phosphate rock production registered in 2018, Brazilian fertilizer production is still insufficient to meet the demand and there is a need to import to supply the domestic market. In order to increase the production of phosphate rock and improve the use of this mineral resource, research is needed to optimize phosphate processing circuits, especially for carbonated gangue ores (calcite/dolomite), which show difficulties in flotation separation due to similarity of their surface chemical properties. In this context, the ore used in this work came from the uraniferous phosphate deposit of Santa Quitéria (CE), consisting of 39% of carbonated gangue (calcite). The flowsheet proposed by the Center for the Development of Nuclear Technology (CDTN) for Santa Quitéria ore consists of the unit operations of crushing, grinding, desliming (discharge of the grinding fines + natural fines) followed by flotation. The flotation process involves bulk flotation of calcite and apatite followed by reverse flotation, using inorganic acids as apatite depressants. Although this concept is efficient from the point of view of separation between apatite and calcite, the intensive use of inorganic acids (>15 kg/t) causes ions accumulation in the process water, especially  $\text{Ca}^{2+}$ , which leads to problems in the flotation stage as well as to the environment. In order to optimize the beneficiation circuit, an alternative process circuit was proposed, which consists in the discharge of natural fines only, without the removal of the grinding fines, followed by studies of separation between apatite and calcite by flotation, in bench and pilot scale, using carbon dioxide injected into the bubble generation system with the use of saponified coconut fatty acid as a collector. In flotation studies, the effect of  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration in process water on performance ( $\text{P}_2\text{O}_5$  content and its loss) in the calcite flotation stage was also evaluated. The alternative circuit proposed in this study, considering only the discharge of natural fines, provided significant gains in the recovery of  $\text{P}_2\text{O}_5$ , reaching final values of approximately 97%. In the calcite flotation studies using  $\text{CO}_2$ , considering the overall performance obtained (“coarse” + “fine” fraction), the recovery of  $\text{P}_2\text{O}_5$  was approximately 87% and the content of  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  was 28,6%, 10,4% and 1,7%, respectively. In studies evaluating the effect of ion concentration in the flotation process, they indicated that increasing  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration from 6 to 253 ppm caused a small reduction in process selectivity, as a tendency to increase  $\text{P}_2\text{O}_5$  loss was identified (from 10.9 to 11.8%), evidenced by the increase of  $\text{P}_2\text{O}_5$  content in the floated fraction (calcite). The results obtained in this study indicated that the process circuit proposed, discharging only natural fines and flotation process based on the injection of  $\text{CO}_2$ , is a potential alternative for Santa Quitéria ore that causes less impact in flotation performance for the phosphate concentration ores with carbonated gangue compared with the process circuit involving the application of inorganic acids ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) as apatite depressants.

Keywords: calcite flotation, apatite flotation, carbon dioxide, natural fines.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Localização da jazida de Santa Quitéria. Fonte: Consórcio Santa Quitéria (2018).	20
Figura 2. Seção geológica do Depósito de Santa Quitéria. Fonte: Dardenne e Schobbenhaus (2001).	21
Figura 3. Fluxograma de processo da unidade da Bunge Fertilizantes S/A, unidade de Araxá. Fonte: Guimarães e Peres (2003).	25
Figura 4. Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia). Fonte: Amankonah et al. (1985).	31
Figura 5. Isoterma de solubilidade a 25°C para a “monetite” (CaHPO <sub>4</sub> ), apatita e calcita. Fonte: Somasundaran et al. (1985).	32
Figura 6. Diagrama do efeito dos sobrenadantes no PIE da calcita e apatita. Fonte: Amankonah <i>et al.</i> (1985).	34
Figura 7. Esquema básico de uma coluna de flotação. Fonte: Aquino <i>et al.</i> (2018).	47
Figura 8. Diagrama contendo o planejamento experimental desenvolvido no estudo.	54
Figura 9. Peneiramento à úmido.	55
Figura 10. Fluxograma de processo proposto para o desenvolvimento da rota de processo.	59
Figura 11. Etapas de homogeneização e britagem do material. (A) homogeneização, (B) peneiramento e (C) britagem.	60
Figura 12. Peneiramento a úmido em escala piloto.	61
Figura 13. Moinho de barras do CETEM.	62
Figura 14. Desenho esquemático do circuito fechado de hidrociclonagem utilizado: 1- Tanque de polpa; 2- Inversor de frequência; 3- Hidrociclone; 4- Manômetro; R1- Registro de recirculação de polpa; R2- Registro de alimentação.	63
Figura 15. Aparato experimental de deslamagem com o hidrociclone AKW.	63
Figura 16. Máquina de flotação mecânica <i>Denver</i> , modelo D12 do CETEM utilizada nos ensaios de flotação de calcita em escala de bancada (configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> ).	67
Figura 17. Fluxograma simplificado do circuito aberto empregado nos estudos de flotação <i>rougher</i> , do fluxo grossos em colunas de 3”.	68
Figura 18. Fluxograma simplificado do circuito aberto empregado nos estudos de flotação <i>rougher/cleaner</i> , do fluxo finos em colunas de 3”.	69
Figura 19. Detalhe dos dois tanques de condicionamento com os reagentes e tanque de diluição da polpa para alimentação à coluna de flotação.	70
Figura 20. Tanque de preparação de polpa que alimenta o condicionamento.	71
Figura 21. (a) Vista parcial da coluna de flotação de 3” e de 2” utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa <i>rougher/cleaner</i> (b) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do flotado.	71
Figura 22. Colunas de flotação de 3” e de 2” utilizadas para os estudos de flotação considerando apenas a etapa <i>rougher/cleaner</i> .	72
Figura 23. Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 3” e 2” considerando as etapas <i>rougher/cleaner</i> .	74
Figura 23. Distribuição granulométrica de ROM.	77
Figura 24. Composição mineralógica do ROM.	77
Figura 25. Apatita-(CaF) porosa com inclusões de quartzo mais escuro e zircão mais claro. Santa Quitéria (1000x850 µm).	78
Figura 26. Apatita-(CaF) muito porosa com inclusões de quartzo e filossilicato (mica) mais escuro e zircão mais claro. Santa Quitéria (500x300 µm).	78
Figura 27. Apatita-(CaF) porosa com inclusões mais escuras de quartzo e o mineral calcita (cc) (roxo). Santa Quitéria (104x74 µm).	79
Figura 28. Apatita-(CaF) porosa com inclusões mais escuras de quartzo (qz) e urânio (ur) em tom claro (rosa) e filossilicato (mica) avermelhado. Santa Quitéria (104x74 µm).	80
Figura 29. (a) Espectro de liberação da apatita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA – Santa Quitéria; (b) Mesmo espectro de liberação da apatita da figura anterior, rotacionado 180°.	82
Figura 30. (a) Espectro de liberação da calcita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA – Santa Quitéria; (b) Mesmo espectro de liberação da apatita da Figura anterior, rotacionado 180°.	83
Figura 31. Curva de projeção de recuperação global da apatita e calcita <i>versus</i> liberação por classes. A	

curva vermelha representa a distribuição da calcita e a curva preta a distribuição da apatita.....	85
Figura 32. Composição mineralógica do <i>undersize</i> . .....	87
Figura 33. Distribuição granulométrica do <i>undersize</i> .....	87
Figura 34. Distribuição granulométrica dos produtos do 1º e 2º estágio da deslamagem: <i>underflow 1, overflow 1, underflow 2, overflow 2</i> . .....	90
Figura 35. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> da etapa de deslamagem do fluxo de finos ( <i>undersize</i> ), minério de Santa Quitéria. ....	91
Figura 36. Distribuição granulométrica do <i>oversize</i> . .....	93
Figura 37. Composição mineralógica do <i>oversize</i> . .....	93
Figura 38. Balanço de massa e metalúrgico da etapa de classificação em 106 µm (peneiramento a úmido). .....	94
Figura 39. Distribuição granulométrica do <i>oversize</i> , ROM e produto da Moagem. ....	95
Figura 40. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> da etapa de deslamagem do fluxo de finos ( <i>undersize</i> ), minério de Santa Quitéria. ....	95
Figura 41. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> da etapa de britagem, classificação, moagem e deslamagem, minério de Santa Quitéria. Analisado no SCT do CETEM. ....	98
Figura 42. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Fluxo de finos. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . .....	99
Figura 43. Curvas de teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita nas duas configurações, <i>rougher/cleaner/recleaner</i> e <i>rougher/cleaner</i> . (Legenda: afundado <i>rougher</i> : RRG; afundado <i>cleaner</i> : RCL e afundado <i>recleaner</i> : RRCL) .....	100
Figura 44. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Fluxos de grossos. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . .....	102
Figura 45. Gráfico de teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita para o fluxo de finos e grossos. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . Condições: 5NL.min <sup>-1</sup> para as etapas de <i>rougher e cleaner</i> e 3NL.min <sup>-1</sup> para a etapa <i>recleaner</i> ; .....	103
Figura 46. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Configuração <i>rougher/cleaner</i> . .....	104
Figura 47. Curvas de teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de finos utilizando célula mecânica e coluna de 3". Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> e <i>rougher/cleaner</i> . .....	106
Figura 48. Efeito da velocidade superficial da água de lavagem sobre o teor de CaO_calcita (J <sub>w</sub> ) (a) e recuperação metalúrgica de CaO_calcita (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 500 g·t <sup>-1</sup> ; % sólidos no condicionamento = 50%; J <sub>CO2</sub> = 0,73 cm.s <sup>-1</sup> .....	107
Figura 49. Efeito da velocidade superficial de CO <sub>2</sub> (J <sub>CO2</sub> ) sobre o teor de CaO_calcita (a) e recuperação metalúrgica de CaO_calcita (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 500 g·t <sup>-1</sup> , % sólidos no condicionamento = 50%, J <sub>w</sub> = 0,11cm.s <sup>-1</sup> .....	108
Figura 50. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no flotado de calcita. Configuração <i>rougher</i> . Condições fixas: J <sub>w</sub> = 0,11 cm.s <sup>-1</sup> e J <sub>CO2</sub> = 0,73 cm.s <sup>-1</sup> .....	109
Figura 51. Curva teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Ensaio de flotação <i>rougher</i> em coluna de 3", escala bancada. ....	110
Figura 52. Curvas de teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de grossos utilizando coluna de 3" em escala bancada e escala contínua mini planta piloto. Configuração <i>rougher</i> . .....	111
Figura 53. Curva teor <i>versus</i> recuperação de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Ensaio de flotação <i>rougher/cleaner</i> em coluna de 3" e 2", escala contínua MPP. ....	112
Figura 54. Efeito da velocidade superficial de CO <sub>2</sub> (J <sub>CO2</sub> ) sobre a recuperação em massa (a) e a recuperação metalúrgica de CaO_calcita (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 270 g·t <sup>-1</sup> , J <sub>w</sub> de 0,11cm.s <sup>-1</sup> , % sólidos no condicionamento = 50%. .....	113
Figura 55. Efeito da velocidade superficial de CO <sub>2</sub> (J <sub>CO2</sub> ) sobre a perda de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . Condições: altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 330 g·t <sup>-1</sup> , J <sub>w</sub> de 0,11cm.s <sup>-1</sup> % sólidos no condicionamento = 50%. .....	114
Figura 56. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> no flotado	

de calcita. Ensaio de flotação <i>rougher/cleaner</i> em coluna de 3” e 2”, escala contínua mini planta piloto. Condições fixas ( <i>rougher</i> ): $J_w = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{CO_2} = 1,11 \text{ cm.s}^{-1}$ . Condições fixas ( <i>cleaner</i> ): $J_w = 0,33 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{CO_2} = 0,65 \text{ cm.s}^{-1}$ .....	114
Figura 57. Curvas de teor <i>versus</i> recuperação de $P_2O_5$ comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de grossos utilizando célula mecânica e coluna de 3”e 2”. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> e <i>rougher/cleaner</i> . .....	116
Figura 58. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de $P_2O_5$ , $SiO_2$ e $Al_2O_3$ da etapa de britagem, classificação, moagem e deslamagem, flotação para o fluxo de finos e grossos para o minério de Santa Quitéria. Análise química do LCT (USP). .....	119
Figura 59. Efeito do tempo de residência e da concentração de sólidos sobre a concentração de íons cálcio em pH final médio de 7,87. Fonte: Paiva (2011).....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Condições utilizadas na moagem de barras das amostras. ....	61
Tabela 2. Condições utilizadas no 1° e 2° estágio de deslamagem. ....	62
Tabela 3. Lista dos reagentes, fabricante, função e modo de aplicação utilizado nos estudos de flotação. ....	65
Tabela 4. Análise comparativa de concentração de íons $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Mg}^{2+}$ , $\text{F}^-$ e $\text{PO}_4^{3-}$ na água da rede do CETEM. ....	65
Tabela 5. Condições na flotação em células mecânicas em escala bancada, fluxo de grossos e finos. ....	66
Tabela 6. Condições no condicionamento para flotação em coluna de 3” em escala bancada, fluxo grossos e finos. ....	68
Tabela 7. Composição química da amostra ROM expressos na forma de óxidos. ....	75
Tabela 8. Análise química em função da faixa granulométrica e o percentual dos elementos químicos expressos em forma de óxidos no ROM. ....	76
Tabela 9. Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes no <i>undersize</i> . ....	86
Tabela 10. Resultados da deslamagem utilizando o hidrociclone AKW de 40 mm com diferentes pressões. ....	89
Tabela 11. Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes no <i>oversize</i> . ....	92
Tabela 12. Resultados de recuperação em massa; teores de $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ fração flotada e afundada. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . ....	100
Tabela 13. Balanço Global; teores de $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ fração flotada e afundada. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . ....	106
Tabela 14. Resultados de recuperação em massa; teores de $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ fração flotada e afundada. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . ....	110
Tabela 15. Resultados de recuperação em massa; teores de $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ fração flotada e afundada. Configuração <i>rougher/cleaner/recleaner</i> . ....	115
Tabela 16. Balanço Global; teores de $\text{CaO}$ , $\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{Al}_2\text{O}_3$ e $\text{Fe}_2\text{O}_3$ fração flotada e afundada. Configuração <i>rougher/cleaner</i> , realizado em escala contínua na MPP para o fluxo de grossos. ....	117
Tabela 17. Concentração de íons cálcio da água filtrada proveniente da polpa de minério com 50% de sólidos ....	121
Tabela 18. Concentração dos íons cálcio de cada fluxo em função da dosagem de coletor (g/t). Condições fixas ( <i>rougher</i> ): $J_w = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{\text{CO}_2} = 1,11 \text{ cm.s}^{-1}$ . Condições fixas ( <i>cleaner</i> ): $J_w = 0,33 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ cm.s}^{-1}$ ; pH=5,9. ....	122
Tabela 19. Concentração dos íons cálcio de cada fluxo após sete dias. Condições fixas ( <i>rougher</i> ): $J_w = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{\text{CO}_2} = 1,11 \text{ cm.s}^{-1}$ . Condições fixas ( <i>cleaner</i> ): $J_w = 0,33 \text{ cm.s}^{-1}$ e $J_{\text{CO}_2} = 0,65 \text{ cm.s}^{-1}$ ...	122
Tabela 20. Condições de processo adotadas para os ensaios de avaliação do efeito da recirculação da água de processo. Configuração <i>rougher e cleaner</i> ....	123
Tabela 21. Efeito das concentrações dos íons sobre o teor e recuperação de $\text{P}_2\text{O}_5$ no concentrado e afundando da flotação de calcita. ....	124

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
2.1	OBJETIVO GERAL .....	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1	ORIGEM E TIPOS DE DEPÓSITOS FOSFÁTICOS.....	18
<b>3.1.1</b>	<b>MINÉRIO DE SANTA QUITÉRIA</b> .....	<b>20</b>
3.2	CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO.....	23
3.3	MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS .....	27
<b>3.3.1</b>	<b>CALCITA E APATITA</b> .....	<b>27</b>
<b>3.3.2</b>	<b>SOLUBILIDADE DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS</b> .....	<b>28</b>
<b>3.3.3</b>	<b>CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS</b> .....	<b>34</b>
<b>3.3.4</b>	<b>MECANISMOS ENVOLVIDOS NA SEPARAÇÃO APATITA-CARBONATOS</b> .....	<b>40</b>
<b>3.3.5</b>	<b>PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO DE APATITA</b> .....	<b>42</b>
3.4	FLOTAÇÃO EM COLUNA.....	45
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>53</b>
4.1	AMOSTRA DE MINÉRIO.....	54
4.2	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA.....	54
<b>4.2.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO FÍSICA</b> .....	<b>55</b>
<b>4.2.2</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA</b> .....	<b>56</b>
<b>4.2.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA</b> .....	<b>57</b>
4.3	DESENVOLVIMENTO DA ROTA DE PROCESSO .....	59
<b>4.3.1</b>	<b>PROCESSAMENTO DA AMOSTRA ROM (SECAGEM, PENEIRAMENTO E BRITAGEM)</b> .....	<b>60</b>
<b>4.3.2</b>	<b>PROCESSAMENTO DA AMOSTRA PARA FLOTAÇÃO (PENEIRAMENTO, DESLAMAGEM E MOAGEM)</b> .....	<b>60</b>
<b>4.3.3</b>	<b>ESTUDOS DE FLOTAÇÃO</b> .....	<b>64</b>
4.3.3.1	<i>REAGENTES</i> .....	64
4.3.3.2	<i>ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM CÉLULA MECÂNICA</i> .....	65
4.3.3.3	<i>ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM COLUNA DE 3”</i> .....	67
4.3.3.4	<i>ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM ESCALA PILOTO (Mini Planta Piloto)</i> .....	69
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>75</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA (ROM).....	75
5.2	PENEIRAMENTO, MOAGEM E DESLAMAGEM.....	86
5.3	FLOTAÇÃO ESCALA BANCADA-CÉLULA MECÂNICA.....	99
<b>5.3.1</b>	<b>FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE FINOS</b> .....	<b>99</b>
<b>5.3.2</b>	<b>FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE GROSSOS</b> .....	<b>101</b>

5.4	FLOTAÇÃO EM COLUNA.....	103
5.4.1	FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE FINOS.....	104
5.4.2	FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO GROSSOS.....	107
5.4.2.1	COLUNA DE 3” - ETAPA ROUGHER.....	107
5.4.2.2	MINI PLANTA PILOTO (MPP).....	111
5.4.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS Ca <sup>2+</sup> NA FLOTAÇÃO DE CALCITA COM GÁS CARBÔNICO.....	120
6	CONCLUSÕES.....	126
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	129
	REFERÊNCIAS .....	130
	APÊNDICE A. Balanço Metalúrgico do peneiramento: <i>Oversize</i> e <i>Undersize</i> .....	138
	APÊNDICE B. Balanço Metalúrgico da deslamagem: <i>overflow1 e 2</i> e <i>underflow 1 e 2</i> .139	
	APÊNDICE C. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de finos: Célula mecânica_Escala Bancada .....	140
	APÊNDICE D. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de finos: Coluna de 3”_Escala Bancada .....	141
	APÊNDICE E. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de grossos: Célula mecânica_Escala Bancada .....	142
	APÊNDICE F. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de grossos: Coluna de 3”_Escala Bancada .....	143
	APÊNDICE G. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de grossos: Colunas de 3” e 2” (Mini Planta Piloto)_Escala contínua .....	144
	ANEXO A. Distribuição granulométrica obtida através do Malvern para o <i>undersize</i> .145	
	ANEXO B. Distribuição granulométrica obtida através do <i>Malvern</i> para os produtos da deslamagem: <i>Over 1 e 2</i> , <i>Under 1 e 2</i> . .....	146

## 1 INTRODUÇÃO

Os fertilizantes são produtos minero-químicos utilizados como insumos pelo setor agrícola. Constituem uma cadeia produtiva diversificada que contempla a extração e beneficiamento de matéria-prima, a produção de componentes intermediários, os fertilizantes básicos e os produtos finais de fertilizantes simples, mistos e granulados complexos (NPK). As matérias-primas que fornecem os macronutrientes primários e secundários para a cadeia produtiva de fertilizantes são compostas pelas rochas fosfáticas, potássicas e calcomagnesianas, por enxofre e gás natural. Os componentes intermediários são o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e a amônia anidra. Os fertilizantes básicos e intermediários podem ser assim relacionados: MAP (*Monoammonium Phosphate*) ou fosfato de monoamônio (48% de  $P_2O_5$ ); DAP (*Diammonium Phosphate*) ou fosfato de diamônio (45% de  $P_2O_5$ ); SSP (*Single Super Phosphate*) ou superfosfato simples; TSP (*Triple Super Phosphate*) ou superfosfato triplo, termofosfato (misturas); fosfato natural parcialmente acidulado (rocha fosfática com ácido sulfúrico); ureia; nitrato de amônio; nitrocálcio (mistura de nitrato de amônio com pó calcário); sulfato de amônio e cloreto de potássio. A partir dos fertilizantes básicos são feitas as misturas e/ou produtos granulados de formulação N: P: K (N:  $P_2O_5$ :  $K_2O$ ) (MME, 2018).

A produção brasileira de fertilizantes é insuficiente para atender a sua própria demanda e há necessidade de se recorrer à importação para suprir o mercado interno. A produção de compostos químicos para fins fertilizantes básicos, em 2017, foi de 8Mt e a importação, 26,3 Mt. Em comparação com 2016, os indicadores do setor de fertilizantes apontaram acréscimo de 10% para os fertilizantes entregues ao mercado, decréscimo de 9,5% para a produção de fertilizantes intermediários e aumento de 7% para as importações de fertilizantes intermediários (MME, 2018).

Na indústria de fertilizantes, a rocha fosfática é usada como o principal insumo, sendo um recurso mineral bem distribuído no globo terrestre e sem perspectivas de exaustão das jazidas. Apesar de sua distribuição no mundo, apenas três países são responsáveis por 73% da produção mundial (China, Estados Unidos e Marrocos, incluindo Saara Ocidental). O crescimento contínuo da população exigirá um suprimento crescente de rocha fosfática para produzir fertilizantes para a agricultura (produção de alimentos) e aplicações industriais (USGS, 2019).

Em 2018, a produção mundial de rocha fosfática alcançou o montante de 270.000 Mt, com acréscimo de 0,37% em relação ao ano anterior. Os maiores produtores mundiais foram a China (51,8%), Marrocos e Oeste do Saara (12,2%) e Estados Unidos (10%). O Brasil manteve a 6ª colocação com 2% do total mundial. A produção interna de rocha fosfática foi de 5.400 Mt, em

2018, aumentando 3,7% referente ao ano anterior (USGS, 2019).

O mineral portador de  $P_2O_5$  (pentóxido de fósforo), composto utilizado para a produção de fertilizantes, é a apatita  $((Ca_{10}(PO_4)_6(F,OH,Cl)_2))$ . As reservas mundiais de rocha fosfática ocorrem principalmente como fosforitos marinhos sedimentares. Os maiores depósitos sedimentares são encontrados no norte da África, China, Oriente Médio e Estados Unidos. Ocorrências ígneas significativas são encontradas no Brasil, Canadá, Finlândia, Rússia e África do Sul (USGS, 2018).

Contudo, para a fabricação de fertilizantes ou produção de ácido fosfórico, o concentrado fosfático, independentemente da origem do minério, precisa atingir determinados critérios de qualidade. O minério fosfático possui, como principais impurezas, a calcita, dolomita, óxidos de ferro, de alumínio ou de magnésio, sílica e cloro. Dentre eles, os carbonatos têm um impacto considerável na operação e custo de produção do ácido fosfórico. Uma grande quantidade de carbonatos implica em um consumo maior de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato. Altos teores de dolomita (magnésio) é crítico devido ao fato deste composto formar um material gelatinoso e apresentar efeito negativo na taxa de filtração e na capacidade do filtro de ácido fosfórico. Além de aumentar a viscosidade do ácido superfosfórico, a dolomita diminui a quantidade de  $P_2O_5$  solúvel durante a acidulação. (PENG e GU, 2005; EL-SHALL et al., 2003). Com isso, o concentrado de fosfato de valor comercial deve conter teor de  $P_2O_5$  igual ou superior a 30%, razão  $CaO/P_2O_5 < 1,6$ ; razão  $MgO/P_2O_5 < 0,022$  e porcentagem de  $MgO < 1\%$  (ABOUZEID, 2008; SIS; CHANDER, 2003a, 2003b).

A flotação é a tecnologia mais amplamente empregada para a produção de concentrados fosfáticos (PEARSE, 2005). O desempenho do processo de flotação das apatitas é dependente do tipo de apatita (primária ou secundária); grau de cristalinidade; substituição química na estrutura da apatita; associações mineralógicas e impregnações e, composição mineralógica da ganga associada ao depósito. Minerais semisolúveis como apatita e calcita são hidrofílicos, e a hidrofobização seletiva desses minerais é determinante para a seletividade do processo de flotação (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). A separação desses sais semisolúveis, de óxidos de ferro e de minerais silicatados tem sido efetiva através do processo de flotação. Depósitos de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados (10-37%) e óxidos/hidróxidos de ferro (30-51%) com menos de 5% de ganga carbonatada (ZHONG et al., 1993).

Entretanto, a separação entre os sais (apatitas) e a ganga carbonatada (calcita/dolomita) é difícil

dada a semelhança entre as propriedades químicas superficiais desses minerais (ELGILLANI e ABOUZEID, 1993, SIS e CHANDER, 2003a; LEDO *et al.*, 2004). O beneficiamento de depósitos de rocha fosfática tanto de origem sedimentar quanto ígnea com alto conteúdo de carbonatos como ganga (atingindo valores de até 70% como, por exemplo, para o minério de Cajati-SP ou até valores de 40% para o minério de Santa Quitéria) é um grande desafio. Tendo em vista as dificuldades encontradas na flotação direta de apatita em minérios sílico-carbonatados, muitos estudos foram direcionados para concentração de apatita via flotação reversa de carbonatos (HOUOT, 1982; KARI *et al.*, 1987; MOUDGIL, 1987 A,B,C; MOUDGIL E INCE, 1988; HSIEH, 1988; ZHONG *et al.*, 1991; ELGILLANI e ABOUZEID, 1993; ZHENG E SMITH, 1997; ABDEL-KHALEK, 2000; GRUBER *et al.*, 2001; EL-SHALL *et al.*, 2003; EL-MIDANY, 2004; ABOUZEID, 2008; AQUINO *et al.*, 1985; ALBUQUERQUE, 2010, MATIOLO *et al.*, 2015).

O minério utilizado nesta dissertação faz parte de um projeto em andamento que a Galvani Fertilizantes possui no Estado do Ceará, município de Santa Quitéria. O depósito de minério fósforo-uranífero possui reservas lavráveis de 80 milhões de toneladas com teor médio de 11% de  $P_2O_5$  e 1000 ppm de  $U_3O_8$ . Apatita (contendo urânio), calcita, quartzo e grafite correspondem a mais de 90% da composição do minério. Sob o ponto de vista tecnológico, o processamento do minério apresenta o desafio da separação entre calcita e apatita por flotação. O Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN) foi responsável pela maioria dos estudos de processo de concentração e nos anos 80 desenvolveu a rota de flotação atualmente considerada nas avaliações econômicas do projeto, que compreende a flotação *bulk* de calcita e apatita com ácido graxo como coletor em pH alcalino, seguida da flotação da calcita, com configuração reversa, utilizando  $H_3PO_4$  como depressor de apatita (AQUINO e FURTADO, 1985).

Embora este conceito seja eficiente do ponto de vista da separação entre apatita e carbonatos, o uso intensivo de ácidos inorgânicos (>15 kg/t) causa acúmulo de íons na água do processo, especialmente  $Ca^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$  o que leva a problemas no desempenho da flotação e também ambientais (GUIMARÃES e PERES, 1999; SANTOS *et al.*, 2010; AQUINO, 1985). Foi informado ao CETEM que testes experimentais com o minério de Santa Quitéria foram desenvolvidos em escala piloto utilizando o fluxograma proposto pelo CDTN e o desempenho do processo (teor e recuperação de  $P_2O_5$ ) alcançou o esperado<sup>1</sup>. No entanto, quando a água processada é recirculada, contendo alta concentração de íons cálcio, ela afeta seriamente a

---

<sup>1</sup> Informação fornecida por Adriano Tavares, engenheiro da INB, em reunião proferida no CETEM em Rio de Janeiro, 2017.

recuperação da apatita. Como alternativa o CETEM vem estudando um processo para separação entre minerais de carbonatos e apatita que envolve o uso de gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas das máquinas de flotação em substituição aos ácidos inorgânicos. Os estudos preliminares desenvolvidos mostram que essa tecnologia tem grande potencial de aplicação para a concentração da apatita do minério de Santa Quitéria (MATIOLO *et al.*, 2015)

Dada a grande dependência do Brasil de importações de fertilizantes fosfatados e a presença de elementos estratégicos como o urânio, além de ser imperativo a atenuação dos problemas causados pelo acúmulo de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  nas águas residuais de processo devido ao uso de ácidos inorgânicos como depressores de apatita, o desenvolvimento deste projeto de pesquisa visou desenvolver uma rota alternativa para o tratamento do minério fósforo-uranífero de matriz carbonatada de Santa Quitéria (CE) e, avaliar o impacto desta mudança na separação entre calcita e apatita por flotação utilizando gás carbônico.

O desenvolvimento da rota alternativa consistiu na alteração do circuito de preparação do minério previamente à etapa de flotação, considerando apenas a retirada da lama natural (sem a retirada da lama gerada na etapa de moagem); e, avaliar o impacto desta mudança na separação entre a apatita e calcita através da flotação, em escala de bancada e piloto, injetando  $\text{CO}_2$  no sistema de geração de bolhas nas máquinas de flotação associado ao uso do ácido graxo de coco saponificado como coletor.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver uma rota alternativa para o tratamento do minério fósforo uranífero de Santa Quitéria, modificando o circuito de preparação do minério previamente à etapa de flotação considerando apenas a retirada da lama natural (sem a retirada da lama gerada na etapa de moagem); e, avaliar o impacto desta mudança sobre a flotação de calcita, em escala de bancada e piloto, injetando bolhas de CO<sub>2</sub> nas máquinas de flotação associado ao uso do ácido graxo de coco saponificado como coletor. Foi pretendido com essa proposta de processo proporcionar um melhor aproveitamento da jazida, alcançando melhores resultados metalúrgicos (teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) aos obtidos aplicando-se a tecnologia de flotação desenvolvida no CDTN, a qual emprega ácidos inorgânicos (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) como depressores de apatita. Além disso, este trabalho visou realizar o estudo da solubilidade dos minerais apatita e calcita durante o processo de flotação com o uso de gás carbônico de forma comparativa ao processo convencional através da determinação da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> na água residual de processo e seu impacto no desempenho da flotação sobre o teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Para a execução deste projeto, foram considerados os seguintes objetivos específicos:

- Realizar a caracterização física, química e mineralógica da amostra de minério ROM da jazida de Santa Quitéria (CE);
- Alterar o circuito de preparação do minério, previamente à etapa de flotação, que compreende as operações unitárias de cominuição e classificação por tamanho (incluindo deslamagem e peneiramento);
- Avaliar, em escala de bancada e piloto, o processo de separação entre a apatita e calcita através da flotação injetando bolhas de CO<sub>2</sub> com a rota de processo proposta;
- Avaliar a influência da concentração de íons cálcio na água residual de processo sobre o desempenho da flotação (teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>).

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em quatro tópicos: origem e tipos de depósitos fosfáticos, concentração de minério fosfático, minerais levemente solúveis e flotação em coluna. No primeiro tópico descreve-se a origem e tipos de depósitos fosfáticos incluindo uma descrição breve a respeito do depósito de Santa Quitéria. Em seguida, são apresentadas as metodologias utilizadas para a concentração de minério fosfático. No tópico posterior são apresentadas informações pertinentes sobre o tema central deste estudo: os minerais levemente solúveis, incluindo uma breve descrição sobre as principais características dos minerais calcita e apatita, abordando aspectos de solubilidade, metodologias empregadas para a sua concentração, os mecanismos envolvidos nesta separação e, por fim, os principais reagentes empregados na flotação de minerais levemente solúveis. O último tópico descreve a tecnologia de flotação em coluna e os parâmetros de processo envolvidos nesta operação de separação.

#### 3.1 ORIGEM E TIPOS DE DEPÓSITOS FOSFÁTICOS

O fósforo, símbolo químico “P”, é um elemento pertencente ao grupo dos metaloides, integrante do grupo V da Tabela Periódica dos Elementos, com número atômico 15. Esse elemento se apresenta abundantemente distribuído no globo terrestre (ocorre sob a única forma estável, como íon ortofosfato  $(\text{PO}_4)^{3-}$ , com oxidação mais estável, o “pentavalente”), através de seus diversos compostos, mais comumente na forma de sais, denominados fosfatos, sendo esses compostos muito ativos, mesmo em baixas temperaturas. Por conta dessa propriedade não é encontrado livre na natureza e, devido, principalmente pelas funções e ou papéis que desempenha é o grande responsável pela geração de energia (macronutriente) para produção vegetal. É crucial na fotossíntese e para a reprodução além de participar ativamente do processo de crescimento e sustentação corporal dos vegetais e animais, não tem sucedâneo e nem reposição para ele. Ressalta-se que o fósforo apresenta um leque variado de aplicações, mas é na agricultura, sob as formas de fertilizantes (adubos), que ele desempenha a sua principal utilização (SOUZA E FONSECA, 2009).

A apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ , é a forma mineralógica mais comum do fósforo. A principal aplicação da apatita é na fabricação do ácido fosfórico. É um mineral pouco solúvel, por isso é necessário transformá-lo em produtos que possam liberar fósforo para as plantas. Existe ainda uma infinidade de minerais portadores de fósforo, especialmente os secundários, como os do grupo da crandalita, dentre outros, mas sem aproveitamento na indústria de fertilizantes (ABRAM, 2016a). A apatita, principal mineral de fosfato encontrado na crosta terrestre, ocorre

em uma ampla variedade de ambientes. É previsível, portanto, que variações na composição química das apatitas relacionem-se ao ambiente da sua formação, seja esse ígneo, metamórfico, sedimentar ou hidrotermal (MOURÃO, 1995). Na maioria dos depósitos sedimentares predominam as variedades carbonato-fluorapatita  $[Ca_5(PO_4,CO_3)_3(F,OH)]$  – francolita (MCCLELLAN, KAUVENBERGH, 1990).

Gremillion e 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 sequência 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 concentrados fosfáticos são usualmente expressos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ) e do percentual das principais impurezas (silicatos, carbonatos e óxidos de ferro, alumínio ou magnésio) pois, independentemente da origem do minério, critérios de qualidade para o concentrado fosfático devem ser obedecidos para uso subsequente na fabricação de fertilizantes ou produção de ácido fosfórico. Em termos mundiais, a rocha fosfática é a única fonte de fósforo viável, estando contida nos depósitos de origens diferentes sendo eles sedimentares, ígneas, metamórficos e biogênicas (SOUZA e FONSECA, 2009). Segundo dados do USGS (2018), as reservas mundiais de fosfato são da ordem de 70 bilhões de toneladas e estão associadas a depósitos de origem sedimentar (em torno de 85% da oferta mundial), ígnea/metamórfica (próximo de 15%) e biogênica (menos que 1%). Nos panoramas mundiais de fosfato, o Brasil está em 5º lugar (com 1700.000 Mt) como reserva e em 6º como produtor (5.400 Mt) (USGS 2018). As reservas mundiais de rocha fosfática ocorrem principalmente como fosforitos marinhos sedimentares. Os maiores depósitos sedimentares estão localizados no norte da África, China, Oriente Médio e Estados Unidos. Ocorrências ígneas significativas são encontradas no Brasil, Canadá, Finlândia, Rússia e África do Sul. Grandes recursos de fosfato foram identificados nas plataformas continentais e montes submarinos no Oceano Atlântico e no Oceano Pacífico. Os recursos mundiais de rocha fosfática estão estimados em 300 bilhões de toneladas.

As maiores reservas brasileiras ocorrem em rochas ígneas alcalino-carbonatíticas e mantos de

intemperismo associados (com fator de enriquecimento de 3 a 4 vezes maior que na rocha sã subjacente). Nesse caso, com teores médios variando entre 4 e 15% de  $P_2O_5$ , mineralogia mais complexa e baixo grau de uniformidade, o que resulta em um aproveitamento industrial mais complexo e, conseqüentemente, com um elevado custo (SOUZA e FONSECA, 2009). O fosfato de depósitos de origem ígnea é proveniente da Província Alcalina do Alto Paranaíba, Província da Serra do Mar, Província do Arco de Ponta Grossa e Província Alcalina de Goiás. Os depósitos e ocorrências de Minas Gerais pertencem à Província Alcalina do Alto do Paranaíba, a oeste no estado. Esses são: Serra Negra/Salitre (908 Mt e 5 a 11% de teor de  $P_2O_5$ ), Tapira (987 Mt e 7% de teor de  $P_2O_5$ ), Araxá (560 Mt e 15% de teor de  $P_2O_5$ ) e Mata da Corda (520 Mt e 3,5% de teor de  $P_2O_5$ , não explorado) (ABRAM, 2016a).

Comparando os depósitos do Brasil de origem ígnea com os depósitos sedimentares, os de origem sedimentar representam cerca de 20% destas reservas totais de fosfato nacional. Apesar deste número menor de reservas, os seus teores de  $P_2O_5$  são maiores (25-33%), destacando-se a nível nacional os depósitos neoproterozoicos de Rocinha e Lagamar (Minas Gerais) e Irecê (Bahia) (ABRAM 2016a).

### 3.1.1 MINÉRIO DE SANTA QUITÉRIA

A jazida de minério fósforo uranífero de matriz carbonatada de Santa Quitéria foi descoberta em 1976 por técnicos da NUCLEBRÁS localizado na região central do estado do Ceará, a 210 km de Fortaleza, no município de Santa Quitéria (Figura 1).



Figura 1. Localização da jazida de Santa Quitéria. Fonte: Consórcio Santa Quitéria (2018).

A jazida encontra-se associada a uma seqüência metamórfica constituída por migmatitos na base, sotopostos a quartzitos e gnaisses capeados por calcários cristalinos, atribuída ao Paleoproterozóico. É cortada por corpos graníticos e pegmatíticos brasileiros. A mineralização uranífera (Fig. 2) é associada a epissienitos, os quais resultam do metassomatismo sódico sofrido pelos gnaisses. É constituído por colofanito maciço, por *stockwork* de colofanito preenchendo fraturas dos mármores, e por brechas carbonosas. O colofanito é composto por fluorapatita microcristalina, límpida, e de esfeluritos com estrutura fibrorradial, intimamente associados a massas de colofanacriptocristalina (DARDENNE e SCHOBENHAUS, 2001).

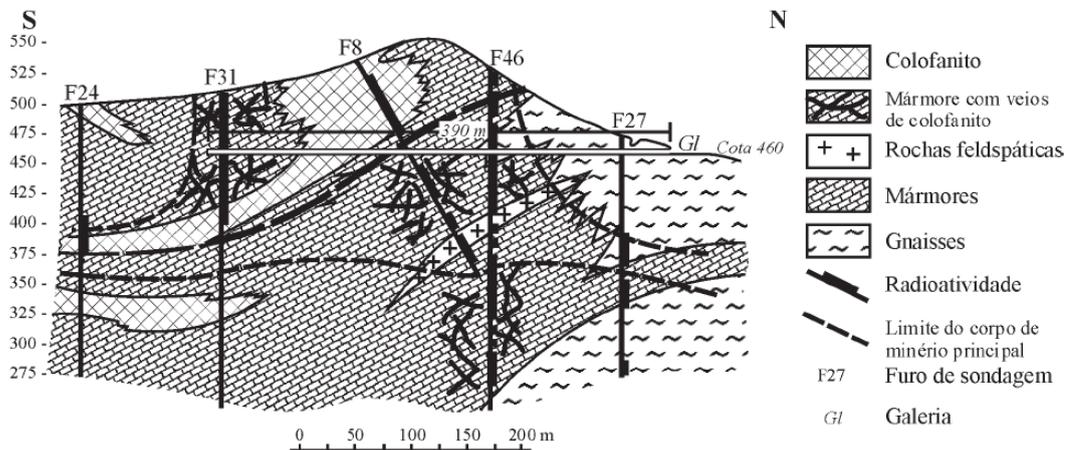


Figura 2. Seção geológica do Depósito de Santa Quitéria. Fonte: Dardenne e Schobbenhaus (2001).

O depósito divide-se em duas unidades tectônicas conhecidas como Cinturão Dobrado do Jaguaribe e o Maciço de Santa Quitéria. A jazida possui reservas geológicas de 142.500 t de urânio associado a fosfato. A reserva lavrável tem 80 Mt de minério com teores de 11,5% de  $P_2O_5$  e 1.000 ppm de  $U_3O_8$ , podendo-se inferir um total de 9 t e 80.000t de  $P_2O_5$  e  $U_3O_8$  contidos, respectivamente. O minério ocorre desde a superfície até a profundidade de 180 metros. Tem-se ainda uma reserva de 34 Mt de calcário associado ao minério no corpo principal e 46 Mt de calcário calcítico, isento de mineralização fósforo-uranífera, com características adequadas para fabricação de cimento, cal, tintas e ração animal. Nessa jazida pode-se também aproveitar cerca de 300Mt  $m^3$  de mármore, praticamente isento de urânio (AQUINO e FURTADO, 1985).

O Brasil possui uma significativa reserva de urânio, o que leva o país a ocupar a sétima posição no ranking mundial: são 309.000 toneladas do minério distribuídas entre os estados da Bahia e do Ceará, Paraná e Minas Gerais. Mas estima-se que as reservas brasileiras sejam ainda maiores, já que menos de um terço do território brasileiro foi alvo de pesquisas em busca do minério. Especialistas avaliam que somente a região Norte do país tenha potencial para abrigar mais 300

mil toneladas de urânio. Já foram identificados depósitos em Pitinga (Amazonas), onde o urânio encontra-se associado a outros minerais, e no Pará (INB, 2019).

Atualmente, mais de 11% de toda a energia elétrica consumida no mundo vem do urânio. Segundo a *World Nuclear Association* (2018) as maiores reservas de urânio se encontram nos seguintes países: Austrália, Cazaquistão, Canadá, Rússia, África do Sul, Níger e Brasil. Em 2017 a geração nuclear cresceu na Ásia e no leste da Europa mas diminuiu na Europa Ocidental e Central e também América do Sul e na África, embora a produção nessas regiões seja determinada por um número relativamente pequeno de reatores e tenha permanecido pouco alterada nos últimos dez anos.

A única mina de urânio atualmente em atividade no Brasil está localizada em Caetité/Bahia, onde se encontram reservas estimadas em 100 mil toneladas de urânio. Nessa área já foram identificadas mais de 38 anomalias (áreas de grande concentração de urânio), por isso ela é denominada Província Uranífera. A Unidade de Concentrado de Urânio – a INB Caetité tem capacidade de produzir cerca de 400 toneladas/ano, podendo chegar a 800t com a lavra da mina do Engenho, da mina subterrânea e a duplicação da capacidade de produção da unidade (INB, 2019).

Com o objetivo de aumentar a produção de urânio a INB formou, em parceria com o Grupo Galvani, o Consórcio Santa Quitéria para explorar a jazida de minério fósforo-uranífero localizado no município de Santa Quitéria, no Ceará. Ali as reservas estão estimadas em 80 mil toneladas; quando em operação, a mina produzirá anualmente 1.600 toneladas de concentrado de urânio. A operação do Consórcio Santa Quitéria vai quadruplicar a produção de concentrado de urânio, usado pela INB na produção do combustível nuclear, e aumentará em 10% a produção brasileira de fertilizantes fosfatados (INB, 2019).

O Brasil, tem como planejamento, aumentar a produção de fosfato para se tornar autossuficiente nesse bem mineral em quatro ou cinco anos. O Projeto Santa Quitéria contribuirá para diminuir a dependência externa que o Brasil tem de fosfato, colaborando para a concretização da autossuficiência que o país almeja. No caso do urânio, também tem um planejamento do Governo, por meio do Plano Nacional de Energia PNE 2030, que prevê a implantação de 4 a 8 mil megawatts elétricos de origem nuclear. Para isso, é preciso aumentar a quantidade de urânio para a operação das usinas de Angra 1, 2, e 3 (RIMA, 2014).

O urânio presente no minério de Santa Quitéria encontra-se preferencialmente na estrutura da apatita, o processo de concentração visa elevar o teor de  $P_2O_5$  de 15% para 33% a fim de

concentrar este elemento também. Porém o elevado teor de carbonatos, especificamente a calcita, presente no minério implica em dificuldades tecnológicas no processamento para a concentração da apatita devido à semelhança em suas propriedades superficiais (FURTADO, 1985; SIS e CHANDER, 2003a).

### 3.2 CONCENTRAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO

A operação unitária mais empregada para a concentração de minérios fosfáticos tem sido a flotação (PEARSE, 2005). O método consiste, basicamente, na separação feita em uma suspensão em água (polpa) baseado nas características superficiais dos minerais através de bolhas de ar, permitindo que as partículas hidrofóbicas se ligam as bolhas para serem flotadas e as partículas hidrofílicas permanecem em suspensão e afundam. Como poucos minerais apresentam a superfície naturalmente hidrofóbica a seletividade da flotação é alcançada pela introdução de reagentes químicos que promovem a hidrofobicidade no mineral que se deseja flotar.

O concentrado de fosfato de valor comercial deve conter teor de  $P_2O_5$  igual ou superior a 30%, razão  $CaO/P_2O_5 < 1,6$ ; razão  $MgO/P_2O_5 < 0,022$  e porcentagem de  $MgO < 1\%$  que são os critérios de qualidade necessários para que o concentrado fosfático seja utilizado na fabricação de fertilizantes ou ácido fosfórico. Dentre as principais impurezas no minério fosfático, os carbonatos têm um impacto considerável na operação e custo de produção do ácido fosfórico, pois uma grande quantidade de carbonatos implica em um consumo maior de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato (ABOUZEID, 2008; SIS e CHANDER, 2003a, 2003b).

O método de concentração do minério fosfático depende da origem do depósito, podendo ser ígneo, sedimentar ou metamórfico e também da natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, a serem removidas. No caso de minérios fosfáticos ígneos, a remoção da ganga de silicatos é normalmente realizada mediante flotação de fosfato na faixa de pH alcalina, usando ácido graxo como coletor. Já para os minérios de origem sedimentar e metamórfico normalmente é adicionado um estágio de flotação envolvendo o uso de aminas graxas para remoção do quartzo e uso de ácidos inorgânicos para a remoção dos carbonatos (ZHONG; VASUDEVAN; SOMASUNDARAN, 1993). Outros métodos de beneficiamento como calcinação, lixiviação ácida e separação magnética aplicados na indústria têm certas desvantagens e limitações quando comparadas com a flotação (SIS E CHANDER, 2003).

No Brasil, em geral o circuito de processo desenvolvido para o beneficiamento de fosfato ígneo é composto pelas operações unitárias de britagem, moagem, separação magnética, deslamagem

e flotação. Um exemplo é o esquema do fluxograma de processo aplicado na unidade de concentração da Mosaic S/A no município de Araxá, Minas Gerais (Figura 3). Após a britagem e homogeneização em pilhas alongadas o minério alimenta um circuito de moagem de barras. Em seguida, o material é submetido a uma operação unitária de separação magnética de baixo campo que é realizada para remoção de magnetita. O produto da moagem de barras passa por uma pré-classificação através de ciclones e o fluxo “overflow” segue para a etapa de deslamagem em dois estágios e o *underflow* da deslamagem, os finos naturais ( $d_{50}=24\ \mu\text{m}$ ), segue para o processo de concentração através de flotação em coluna. O produto *underflow* da pré-classificação é encaminhado para o moinho de bolas e o produto é classificado através de ciclones obtendo assim o “*underflow*”, denominado grossos ( $d_{50}=105\ \mu\text{m}$ ), e em “*overflow*” denominado finos gerados ( $d_{50}=15\ \mu\text{m}$ ). Essas frações são deslamadas, condicionadas e concentradas separadamente através do processo de flotação. A concentração deste tipo de minério envolve a flotação de barita, com configuração reversa (quando se aplica), seguida por flotação de apatita. Amido de milho é utilizado para deprimir óxidos portadores de ferro e titânio, e ácidos graxos são utilizados como coletores de apatita (AQUINO *et al.*, 2002b; LEAL *et al.*, 2010; GUIMARÃES e PERES, 2003).

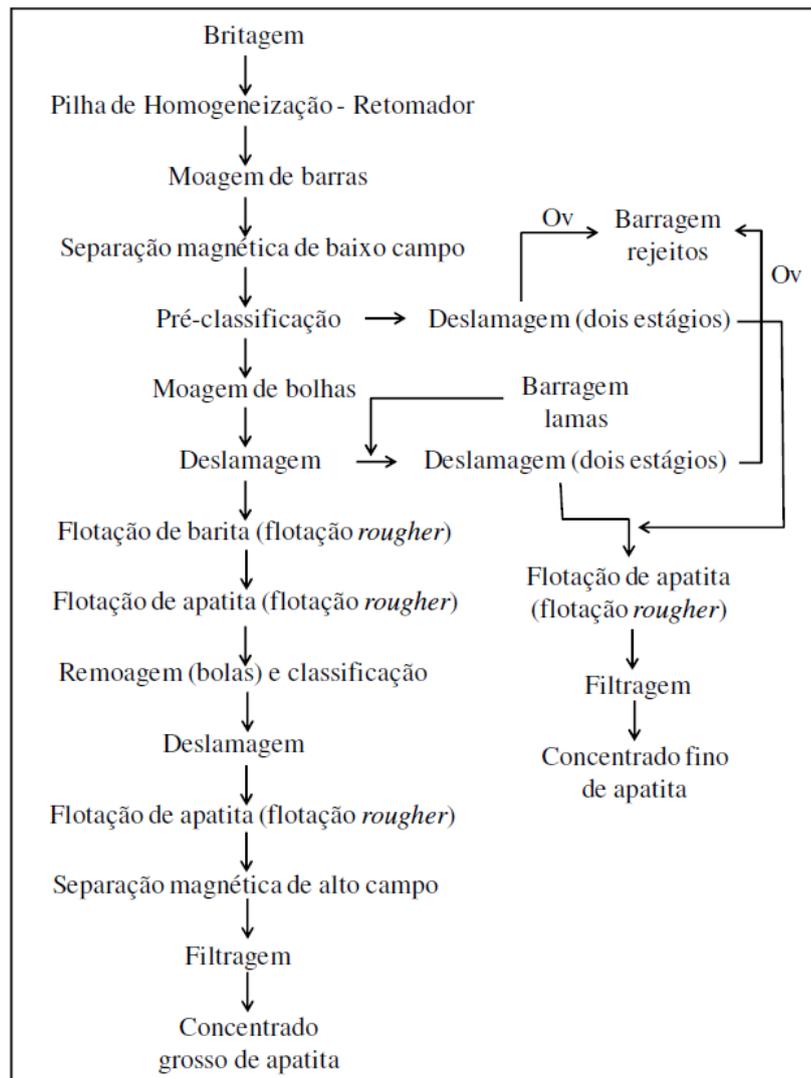


Figura 3. Fluxograma de processo da unidade da antiga Bunge Fertilizantes S/A, unidade de Araxá. Fonte: Guimarães e Peres (2003).

O minério de fosfato beneficiado em Araxá-MG possui como principais gangas óxidos portadores de ferro e titânio (50%), barita (2-10%), quartzo (< 10%) e menor quantidade de carbonatos (< 5%) (LEAL *et al.*, 2010).

Já a concentração de minérios fosfáticos ígneo com ganga carbonatada por flotação é mais complexa devido à similaridade das características físico-químicas da apatita e carbonatos. Dentro deste universo, um exemplo no Brasil que merece destaque é o processo de beneficiamento do minério de fosfato ígneo, rico em carbonato, principalmente calcítico (57% de calcita) de Cajati/SP. O minério lavrado na mina, com 12% de apatita, 57% de calcita e 21% de dolomita, alimenta uma usina de beneficiamento mineral, com etapas de moagem, separação magnética, deslamagem, flotação de grossos (partículas entre 500- 44  $\mu\text{m}$ ), flotação de ultrafinos (44 – 5  $\mu\text{m}$ ), espessamento e filtração. O circuito de flotação é composto por células

mecânicas e em coluna para os grossos e em colunas para ultrafinos utilizando apenas coletores naturais (ácido graxo de óleos vegetais) ou misturas de coletores naturais e sintéticos (sulfossucinatos, sulfossucinamatos), e amido de milho como depressor conseguem separar, com recuperação de 70% de  $P_2O_5$ , a apatita dos carbonatos, viabilizando o beneficiamento do minério primário com apenas 5% de  $P_2O_5$  (SAMPAIO *et al.*, 2001; ANDERY, 1968). Entretanto vale ressaltar que o caso do minério de Cajati é uma exceção, e o minério apresenta um comportamento diferente frente aos demais minérios sílico-carbonatados no Brasil, como por exemplo o minério proveniente da mina de Barreiro em Araxá (MG) e a mina de Catalão (GO) (REZENDE *et al.*, 2011; TAKATA e SHIMABUKURO, 2006).

Assis *et al.* (1987) relataram que, apesar de possuírem composição mineralógica similar, o método aplicado para concentrar apatita do fosfato de Cajati-SP, depósito de origem ígnea com teor de  $P_2O_5$  igual a 5% e 80% de carbonatos era inapropriado para concentrar o fosfato de Santa Quitéria-CE, depósito caracterizado como metamórfico com 11% de  $P_2O_5$  e aproximadamente 38% de calcita. Portanto a conclusão dos autores foi que a composição mineralógica do minério não é o único parâmetro que controla o desempenho da flotação, mas também a heterogeneidade física (textura) e química (presença de impurezas) na superfície dos minerais. Apesar dos minérios apresentarem similaridade na composição mineralógica diferentes respostas frente aos processos de flotação são obtidas para diferentes origens ou até mesmo de diferentes frentes de lavra dentro de uma mesma reserva.

Os depósitos de origem sedimentar também são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados. Um exemplo é a produção de fosfato da Flórida que corresponde a aproximadamente  $\frac{3}{4}$  da produção do país. A maioria do minério de alto teor da Flórida é proveniente da mina de gênese sedimentar de *Bone Valley*. O processo dominante utilizado no tratamento de minérios de fosfato silicatados na Flórida é o chamado *Crago Double Float* (HOUOT, 1982; MOUDGIL, 1988; EL-SHALL *ET AL.*, 2004; ABOUZEID, 2008). Nesse processo, após deslamagem e classificação, a polpa é condicionada com ácidos graxos e óleo combustível em pH 9-9,5. Na etapa *rougher*, a apatita é flotada da sílica e dos carbonatos com consumo entre 360 e 900 g/t de ácidos graxos e 450 e 1800 g/t de óleo combustível. O concentrado *rougher* passa por etapas de acidificação com ácido sulfúrico e escrubagem para remoção dos coletores que cobrem a superfície da apatita. Daí segue para a etapa *cleaner* onde é realizado a flotação inversa da sílica com aminas (consumo entre 45-90 g/t) e querosene (20 g/t) em pH 7. Um concentrado de flotação típico desse circuito contem em torno de 18-25% de  $P_2O_5$  no *rougher* e 30% no *cleaner* (SIS e CHANDER, 2003).

Devido à esta complexidade do processo de concentração por flotação, o capítulo seguinte será dedicado aos minerais levemente solúveis, abordando brevemente sobre os principais minerais deste trabalho: calcita e apatita, no que tange ao entendimento de suas propriedades, a concentração destes minerais, os mecanismos envolvidos na separação entre apatita e carbonatos e por fim será dissertado sobre os principais reagentes utilizados para a separação entre estes minerais por flotação.

### 3.3 MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS

Os minerais como apatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$ ), fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ) e barita ( $\text{BaSO}_4$ ) são considerados levemente solúveis por apresentarem solubilidade inferior a minerais como halita [ $\text{NaCl}$ ] e silvita [ $\text{KCl}$ ] e muito superior a minerais constituídos por óxidos e silicatos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; AMANKONAH *et al.*, 1985).

A solubilidade em água dos minerais levemente solúveis é importante sob o ponto de vista da flotação por causa do seu papel na composição química da fase aquosa e nas características da carga superficial das partículas minerais. A maioria destes minerais possui produto de solubilidade ( $K_{ps}$ ) igual a aproximadamente  $10^{-10}$ . Espécies químicas presentes como substituições isomórficas ou constituintes de algum mineral do minério podem dissolver-se e afetar as propriedades físico-químicas do sistema, tornando complexa a separação seletiva por flotação (XIAO *et al.*, 1991).

#### 3.3.1 CALCITA E APATITA

A calcita é carbonato de cálcio, ( $\text{CaCO}_3$ ), sendo o principal constituinte mineralógico das rochas calcárias. Além de ocorrer como mineral predominante em rochas sedimentares, a calcita pode ocorrer também em rochas ígneas, como mineral secundário, além de ser um constituinte importante de arenitos calcáreos. Sua formação está ligada à deposição de material calcáreo como conchas e esqueletos de animais marinhos no fundo do mar, podendo também ser formada inorganicamente pela precipitação de carbonato de cálcio (SAMPAIO e ALMEIDA, 2005).

Calcita e dolomita correspondem a mais de 90% dos carbonatos de ocorrência natural. Os minerais calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) são os dois carbonatos que aparecem comumente em depósitos fosfáticos como minerais contaminantes. A estrutura dos minerais do grupo dos carbonatos contém o grupo aniônico  $\text{CO}_3^{2-}$  com geometria triangular plana, que não

compartilha seus átomos de oxigênio com outros grupos carbonatos. Na calcita, os ânions carbonatos se combinam com os íons cálcio de tal forma que são produzidas camadas de cátions e ânions. Cada íon cálcio está coordenado a seis átomos de oxigênio e cada oxigênio está coordenado a dois íons cálcio (DANA, 1969).

A apatita é o mineral portador do elemento fósforo, com grande importância na indústria química e também na ciência biológica. Pode ocorrer em praticamente todos os ambientes geológicos e possui uma mineralogia complexa (CHANDER e FUERSTENAU, 1979). A apatita apresenta uma cristalografia hexagonal de classe bipiramidal hexagonal e seus cristais apresentam-se em formas de prismas que podem ser caracterizados por terminações em forma de pirâmides ou planos basais e outros ainda podem apresentar faces na forma de uma bipirâmide hexagonal (DANA, 1969).

O grupo das apatitas é caracterizado pelo elevado número de substituições dos íons da rede cristalina. A fórmula química geral das apatitas é  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{F},\text{OH},\text{Cl})_2$ , sendo que fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita são as apatitas naturais mais comuns denominadas de acordo com o conteúdo aniônico de  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ , respectivamente. O cátion alcalino é normalmente cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), mas pode ser substituído por sódio ( $\text{Na}^+$ ), manganês ( $\text{Mn}^{2+}$ ), estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), etc. O ânion trivalente, geralmente  $\text{PO}_4^{3-}$ , pode ser substituído por  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{4-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$  e  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Provavelmente, a substituição parcial de  $\text{PO}_4^{3-}$  por  $\text{UO}_4^{3-}$  explica a ocorrência de urânio no minério de Santa Quitéria. Já os sítios ocupados pelo ânion  $\text{PO}_4^{3-}$  podem ser substituídos por  $\text{CO}_3^{2-}$  originando a carbonato-apatita (TOLEDO e PEREIRA, 2001).

Em função à grande possibilidade de substituições e aos diversos meios de formação, a composição química das apatitas e, portanto, suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro, ou seja, de depósito pra depósito. Devido a esse fato, pode-se notar diferentes respostas à flotação de apatitas de diversas localidades (HANNA E SOMASUNDARAN, 1976).

### 3.3.2 SOLUBILIDADE DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS

O equilíbrio químico do sistema mineral-solução envolvendo as reações de dissolução, hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial é fundamental no processo de flotação pois é responsável pela determinação das propriedades interfaciais dos sólidos em ambiente aquoso. (AMANKONAH *et al.*, 1985; SOMASUNDARAN *et al.*, 1985; CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

O comportamento dos minerais semi-solúveis em solução aquosa pode ser avaliado

considerando-se aspectos termodinâmicos ou cinéticos. A solubilidade é um parâmetro termodinâmico do equilíbrio químico, condição em que as reações direta (dissolução) e inversa (precipitação) ocorrem com a mesma velocidade (MORSE, 1986; MORSE e ARVIDSON, 2002).

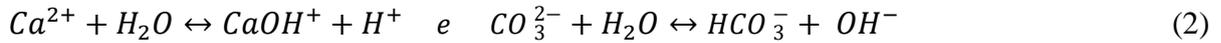
A cinética química tem como princípio básico as reações em meio aquoso que consistem em uma série de processos químicos e físicos que limitam a velocidade de dissolução, podendo ser controlado pelo transporte, etapas que envolvam o transporte de reagentes e produtos entre solução e superfície ou; controlado por reações superficiais envolvendo as etapas de adsorção dos reagentes na superfície e dessorção dos produtos que pode ser precedida pela migração a partir dos sítios ativos (CHRISTOFFERSEN *et al.*, 1978; PLUMMER e WIGLEY, 1976; MORSE, 1986; MORSE e ARVIDSON, 2002).

Minerais muito solúveis tendem a sofrer reações controladas por transporte, enquanto minerais pouco solúveis se dissolvem com velocidade controlada por reações superficiais até que elevados graus de desequilíbrio sejam atingidos. A calcita possui solubilidade intermediária e, portanto, sua dissolução é governada por ambos os tipos de controle cinético (BERNER, 1978). As apatitas, todavia, são muito pouco solúveis e sua dissolução é governada preferencialmente por reações superficiais (CHRISTOFFERSEN *et al.*, 1978).

Somasundaran e Agar (1967) descobriram que a mudança de pH da solução está relacionada com a dissolução da calcita; com o aumento do pH da solução (consumo de prótons como na Eq. (3)) mais cálcio e carbonato foram encontrados em solução. Eles também observaram que o pH aumentava quando o pH inicial da solução era ácido ou neutro e diminuía quando o pH inicial da solução era básico, embora tais variações de pH invariavelmente convergissem para o mesmo pH (equilíbrio) a cerca de 8,2 que estava associado ao ponto de carga zero de calcita (PCZ).

Na mesma linha estudos recentes desenvolvidos por Filippova *et al.* (2018) confirmam a dissolução dos íons presentes na rede cristalina da apatita e da calcita e a hidrólise das espécies constituintes da superfície e da solução, por meio de curvas de pH em função do tempo de condicionamento de cada mineral em água. Foram testados dois tipos de calcitas e os resultados mostram que o pH da solução (6,7) aumenta muito rapidamente após a adição do mineral, e atinge um platô após 1 a 2 min. para a calcita M, aproximadamente 8 min. para calcita C e 15 min. para fluorapatita. Estas mudanças no pH da solução após a adição mineral são bem conhecidas para minerais semisolúveis, como a calcita, e têm sido associadas com a dissolução dos minerais (Eq. 1) e a hidrólise de íons cálcio e carbonato na superfície ou em solução para

produzir  $H^+$  e  $OH^-$ , respectivamente como na Eq. (2) (SOMASUNDARAN e AGAR, 1966).



Outros estudos também relataram a ligação entre a alteração do pH da solução e a dissolução do cálcio. Por exemplo, Pugh e Stenius (1984) descobriram que a mudança do pH da solução e da dissolução de cálcio eram maiores para a calcita do que para a apatita e, finalmente, para a fluorita. A maior dissolução da calcita do que da apatita também é bem prevista pelo cálculo através da teoria termodinâmica (SOMASUNDARAN et al. 1985).

Contudo no sistema mineral-solução o equilíbrio químico tende a ser afetado pela presença de impurezas, mudança na estrutura cristalina do sólido como também pela adição de eletrólitos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Considerando exposto anteriormente, a solubilidade pode ser afetada de acordo com o tipo de álcali usado para ajustar o pH. Hanna e Somasundaran (1976) por exemplo descreveram que a solubilidade da fluorita diminuiu quando o eletrólito utilizado possuía íons comuns ao mineral e aumentou quando outro eletrólito (indiferente) foi adicionado. A mudança causada pelo o tipo de eletrólito adicionado na suspensão de hidroxapatita para o ajuste de pH também foi verificado por Chander e Fuerstenau (1979).

A solubilidade de um mineral também pode ser afetada pela solubilidade de outro mineral na suspensão e vice-versa. Por exemplo Amankonah *et al.* (1985) ao estudar as características de dissolução da calcita e da apatita em solução, observaram que a solubilidade e o comportamento eletrocinético de ambos os minerais são influenciados pela composição da suspensão na qual são condicionados, ou seja, pela presença de íons dentre os quais os da rede cristalina recíproca. (no “sobrenadante” um do outro). Este comportamento pode ser observado na Figura 4, mesmo que as solubilidades da calcita e apatita sejam diferentes em água pura um valor intermediário é atingido quando a reação é conduzida nos “sobrenadantes” um do outro.

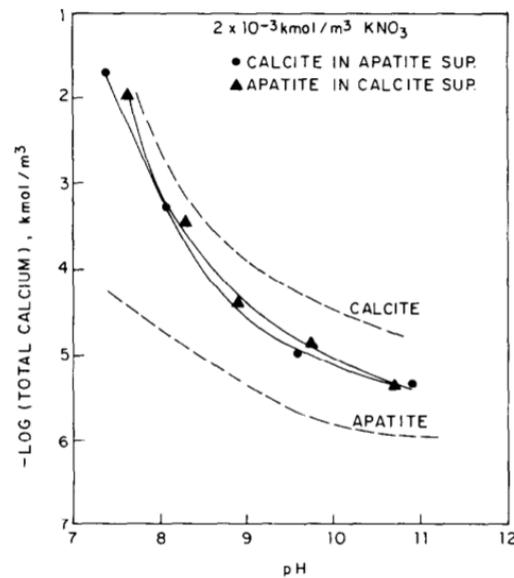
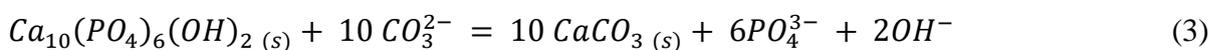


Figura 4. Solubilidade de calcita e apatita em água (linha tracejada) e em soluções sobrenadantes (linha cheia). Fonte: Amankonah et al. (1985).

A solubilidade de calcita em água pura é maior do que a da apatita em toda a faixa de pH. Quando esta é submetida ao “sobrenadante” de apatita se torna menos solúvel, sendo mais pronunciado em pH alcalino. Considerando que nesta faixa de pH os íons  $PO_4^{3-}$  são predominantes, a calcita se torna mais estável na presença de íons fosfato do que em água pura (AMANKONAH *et al.*, 1985).

Amankonah *et al.* (1985), a partir de estudos de isotermas de solubilidade para apatita e calcita a 25°C, identificam o ponto singular para esses minerais como sendo pH 9,3. Acima deste pH a calcita é mais estável do que a apatita. Isto implica que, se a apatita estiver em contato com soluções alcalinas (pH > 9,3), a calcita pode precipitar a partir da solução e subsequentemente formar um revestimento superficial na apatita. A partir de considerações semelhantes, a conversão da calcita em apatita também é possível abaixo do ponto singular. Somasundaran *et al.* (1985) teoricamente concluíram, através de isoterma de solubilidade, que embora sejam necessárias quantidades relativamente maiores de carbonato para a conversão de apatita em calcita, a conversão de calcita em apatita é possível mesmo na presença de concentrações micromolar de fosfato. As condições para a conversão de apatita em calcita podem ser mais facilmente identificadas considerando-se a reação química responsável pelo processo descrita na Eq. (3).



Quando os minerais são condicionados nos “sobrenadantes” uns dos outros, de acordo com os autores, uma terceira fase é formada, com características tanto do mineral calcita quanto de apatita, sendo esta chamada de “*monetite*”. A Figura 5 mostra isotermas de solubilidade para apatita, “*monetite*” e calcita a 25 ° C. O ponto singular da “*monetite*” e da apatita é de 4,8 e o da apatita e da calcita 9,3. Isto mostra que, abaixo de pH 4,8, a “*monetite*” é mais estável (isto é, menos solúvel) do que a apatita. A implicação é que, se a apatita for colocada em contato com soluções ácidas (pH <4,8), dois processos podem ocorrer: a fase mais estável “*monetite*”, poderia precipitar da solução com a formação de um revestimento na superfície das partículas de apatita, ou a superfície das partículas de apatita poderia sofrer reações para converter em “*monetite*”. Em qualquer caso, o comportamento de solubilidade aparente da apatita numa solução mais ácida do que o ponto singular pode ser bem diferente do esperado para a apatita. A formação do fosfato mais ácido na forma de um revestimento na superfície da apatita pode levar a aparentes baixas solubilidades para a apatita (SOMASUNDARAN *et al.*, 1985).

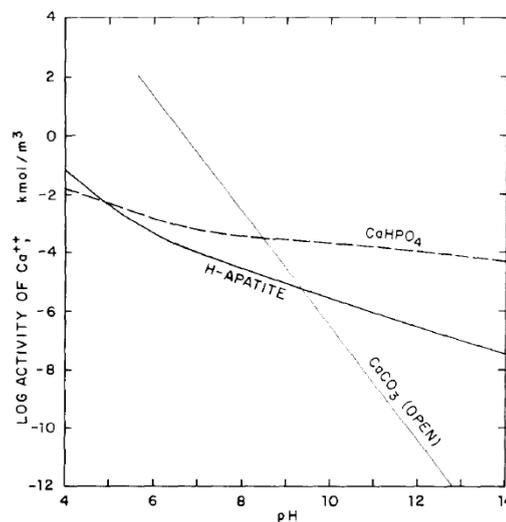


Figura 5. Isoterma de solubilidade a 25°C para a “*monetite*” ( $\text{CaHPO}_4$ ), apatita e calcita. Fonte: Somasundaran et al. (1985).

A importância do pH da solução no processo de dissolução da apatita e da calcita foi identificada em diversos trabalhos (SOMASUNDARAN e AGAR, 1966; CHANDER e FUERSTENAU, 1979; PUGH e STENIUS, 1985; FILIPPOVA *et al.* (2018)). A solubilidade tanto da apatita quanto da calcita diminui com aumento do pH, o que pode ser verificado na Figura 3. A calcita apresenta baixa solubilidade na região alcalina com grande aumento para valores de pH menores que 9. Reduzindo o pH de 8 para 6, a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  presentes em suspensão de calcita em água fica 100 vezes maior.

As espécies minerais dissolvidas desempenham um papel importante no comportamento interfacial de minerais semi-solúveis, tais como calcita e apatita e determina os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies destes minerais. A dissolução do mineral em solução aquosa pode originar diversas espécies iônicas. As espécies iônicas comuns ao sólido e à solução, que são responsáveis por determinar o pH potencial na interface sólido/solução, são denominadas íons determinadores de potencial (CHANDER e FUERSTENAU, 1979).

Grande parte dos estudos reportam que a dissolução da apatita ocorre de maneira não estequiométrica das espécies constituintes do mineral com readsorção das espécies carregadas resultantes das reações de hidrólise, bem como pela dissociação ou hidrólise anfotérica. De acordo com Chander e Fuerstenau (1979) a carga positiva da superfície da apatita, para valor de pH menor que o PIE determinado (8,7), é provavelmente adquirida pela adsorção dos íons  $\text{Ca}^{2+}$ , ao passo que a carga negativa para pH maior que 8,7 é resultado da adsorção dos íons  $\text{OH}^-$ . Já para a calcita, os principais parâmetros que influenciam a cinética de sua dissolução são pH, temperatura, pressão parcial de gás carbônico ( $\text{pCO}_2$ ), grau de saturação da solução pelos solutos  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , morfologia superficial e concentração de espécies estranhas em solução, sendo o íon  $\text{Mg}^{2+}$  o mais mencionado pela literatura. Os íons responsáveis por determinar a carga superficial na calcita são  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ .

Estudos desenvolvidos por Amankonah *et al.* (1985) foram conduzidos num sistema heterogêneo calcita-apatita para compreender a maneira como as espécies dissolvidas afetam esse comportamento. Conforme a Figura 6 os pontos isoeletricos de calcita e apatita na solução de água e  $\text{KNO}_3$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ kmolm}^{-3}$ ) são 10,5 e 7,4, respectivamente. Quando os minerais são condicionados nos “sobrenadantes” um do outro, eles trocam aproximadamente os seus pontos de carga zero. A apatita condicionada nos sobrenadantes da calcita, muda seu ponto isoeletrico de 7,4 para cerca de 11,0. De forma semelhante, o ponto isoeletrico da calcita é deslocado de 10,5 para cerca de 6,5.

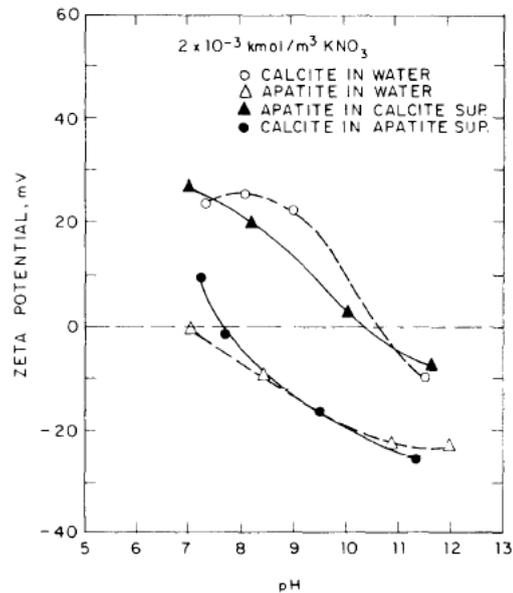


Figura 6. Diagrama do efeito dos sobrenadantes no PIE da calcita e apatita. Fonte: Amankonah *et al.* (1985).

Os minerais levemente solúveis (calcita/apatita) apresentam desempenho semelhante na flotação devido a semelhança entre as suas propriedades físico-químicas o que torna a separação por flotação complexa (ELGILLANI e ABOUZEID, 1993, SIS e CHANDER, 2003a; LEDO *et al.*, 2004). No próximo tópico são apresentadas as metodologias até o momento aplicadas para promover a separação entre estes minerais.

### 3.3.3 CONCENTRAÇÃO DE MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS

Os minerais levemente solúveis são hidrofílicos, e a hidrofobização seletiva desses minerais é determinante para a efetividade do processo de flotação. A separação desses sais semisolúveis de óxidos de ferro e de minerais silicatados tem sido efetiva através do processo de flotação. Depósitos de fosfato de origem sedimentar e ígnea são tratados eficientemente por flotação quando a ganga é constituída basicamente de minerais silicatados e óxidos/hidróxidos de ferro (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976; AMANKONAH *et al.*, 1985; SIS e CHANDER, 2003a).

Entretanto a separação por flotação entre os sais (apatita da calcita/dolomita, por exemplo) é difícil dada a semelhança entre as propriedades superficiais desses minerais (ELGILLANI E ABOUZEID, 1993, SIS E CHANDER, 2003a; LEDO *et al.*, 2004). O beneficiamento de depósitos de rocha fosfática tanto de origem sedimentar quanto ígnea com alto conteúdo de carbonatos como ganga é um grande desafio. Diversos estudos em escala de laboratório e piloto foram realizados sobre o tratamento desses minérios (HOUOT, 1982; KARI *et al.*, 1987;

MOUDGIL, 1987 A,B,C; MOUDGIL E INCE, 1988; HSIEH, 1988; ZHONG *et al.*, 1991; ELGILLANI e ABOUZEID, 1993; ZHENG E SMITH, 1997; ABDEL-KHALEK, 2000; GRUBER *et al.*, 2001; EL-SHALL *et al.*, 2003; EL-MIDANY, 2004; ABOUZEID, 2008; AQUINO *et al.*, 1985; ALBUQUERQUE, 2010, MATIOLO *et al.*, 2015).

Abdel-Khalek (2000) avaliou diferentes estratégias para a separação tanto de silicatos quanto de calcita em uma amostra de minério sedimentar de fosfato proveniente do Egito. Três diferentes alternativas de processo foram testadas para separar calcita da apatita. A primeira alternativa foi a flotação da calcita com o uso de 2000 g/t de ácido oleico utilizando  $H_3PO_4$  e  $H_2SO_4$  para ajuste de pH em 5,5 para depressão da apatita. Outra opção testada foi a adição de 300 g/t de sulfato de alumínio e 600 g/t de tartrato de Na-K como depressor entre pH 5,5 e 7,8 e por fim, flotação catiônica de sílica com 500 g/t de amina em pH neutro. Os resultados mostraram que o uso de ácido fosfórico produz os melhores resultados em termos de teor e recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$ .

El-Shall *et al.*, (2003) e El-Midany (2004) desenvolveram um processo para redução do teor de dolomita em minérios de fosfatos da Flórida denominado “flotação reativa”. Esse processo consiste no recobrimento das partículas de dolomita com um surfactante (álcool polivinílico – PVA) em meio ácido através da adição de  $H_2SO_4$ . A ação do ácido sulfúrico sobre a superfície da dolomita leva a geração de bolhas de  $CO_2$  e por consequência a flotação deste mineral.

Abdel-Khalek (2000) os pesquisadores do Instituto de pesquisa de Lianyungang (CLDRI – Lianyungang Design and Research Institute) desenvolveram uma metodologia para flotação de partículas finas para um melhor aproveitamento do minério. O circuito de processo consiste na etapa de moagem do minério, com granulometria abaixo de 105  $\mu m$  para liberação de carbonatos e outras impurezas. O produto da moagem é submetido à flotação de carbonatos (sem etapa de deslamagem) com ácido graxo como coletor, em meio ácido, cujo ajuste de pH é realizado com ácido fosfórico e sulfúrico. O afundado pode ser concentrado por flotação direta ou reversa da apatita-sílica (GAO *et al.*, 2002; GRUBER *et al.*, 2001).

Na mesma linha dos autores citados acima Peng e Gu (2005) realizaram ensaios para testar a flotação reversa através de duas fases para remover a dolomita no minério de fosfato carbonatado da Flórida. Na flotação de dolomita, o minério com granulometria abaixo de 140  $\mu m$  é flotado utilizando uma mistura de ácido fosfórico e ácido sulfúrico na proporção 2:1 para controlar o pH (5-5,5) e deprimir apatita e como agente coletor de carbonatos foi utilizado o ácido graxo (PA-31). O afundado da flotação é classificado em 38  $\mu m$  e o produto *oversize* é moído para granulometria abaixo de 38  $\mu m$  e ambos fluxos são submetidos à flotação catiônica

dos silicatos com amina graxa e óleo diesel em pH 7 a 8. Os resultados obtidos pelos autores, em escala de bancada, foi um concentrado de fosfato com 31,6% de  $P_2O_5$  e 0,8% de MgO com recuperação de 92% de  $P_2O_5$  a partir de minério contendo 26,7% de  $P_2O_5$  e 2,2% de MgO. Segundo Peng e Gu (2005) e Abdel-Khalek (2000), a flotação reversa de dolomita/calcita com ácido graxo, combinada com a depressão de fosfato, é uma rota promissora para separação seletiva dos minérios fosfáticos com ganga de carbonatos.

Grande parte das reservas da China, cerca de 90%, possuem como ganga carbonatada o mineral dolomita com teor de MgO entre 2 e 10%. O processo de flotação mais empregado em escala industrial para o tratamento de minérios de fosfato contendo ganga carbonatada, principalmente na China, Marrocos e Arábia Saudita, consiste na metodologia aplicada nos ensaios laboratoriais pelos autores citados acima no qual é utilizado ácidos inorgânicos (como o ácido sulfúrico, fosfórico por exemplo) como depressores de apatita. Um exemplo é planta de beneficiamento de minério de fosfato localizada em Yichang, província de Hubei, na China. O minério possui como principal ganga a dolomita com teores nos valores de 3,5 a 4,5% de MgO e 24,5 a 27,0% de  $P_2O_5$  na alimentação. O circuito de flotação para obtenção do concentrado de fosfato possui configuração reversa, composto por uma etapa *rougher* e duas etapas de *scavenger*. Utilizando ácido graxo como coletor em torno de 700g/t e ácido fosfórico (aproximadamente 3 a 5 kg/t) como regulador de pH e depressor de apatita são obtidos produtos com teor de 30% de  $P_2O_5$  e 0,5% de MgO com recuperação metalúrgica de 97%. Já na planta de fosfato na província de Yunnan, na China, a configuração da etapa de flotação é a mesma, flotação reversa composta pelas etapas *rougher e scavenger*. Porém a composição do minério que alimenta a planta é diferente, com valores maiores de teor de MgO em torno de 6 a 9% com teor médio de  $P_2O_5$  de aproximadamente 24%. Portanto são utilizadas dosagens maiores de ácido sulfúrico, em torno de 15 kg/t, como regulador de pH e depressor de apatita e ácido graxo em torno de 600 a 800 g/t. O resultado de processo obtido é teor de 33% de  $P_2O_5$  com menos de 1% de MgO e uma recuperação metalúrgica de até 93% (WANG *et al.*, 2015).

Vários estudos já vêm apontando o quanto a água de processo, contaminada com íons, pode afetar recuperação de minerais por concentração através de flotação. A composição da água de processo depende do processamento do minério, dos reagentes utilizados, da fonte de água e de seu tratamento. Por exemplo, sais em solução que causam dureza da água são particularmente susceptíveis de reagir com o reagente ácido graxo e formam complexos insolúveis. As referências citadas acima apontam que o uso de ácidos inorgânicos como depressores de apatita é uma alternativa eficiente sob o ponto de vista de processo. Contudo, em um processo de

flotação de apatita (usando  $\text{H}_3\text{PO}_4$  como um depressor) contendo altos níveis de sais dissolvidos a recirculação da água de processo pode afetar seriamente a recuperação de apatita devido ao acúmulo de íons, principalmente os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{PO}_4^{-3}$  além de causar impactos ambientais aos mananciais próximos (RAO e FINCH, 1989). Os efeitos das espécies dissolvidas no desempenho da flotação de apatita têm sido bastante estudado (AQUINO, 1987; GUIMARÃES e PERES, 1999; SANTOS, 2010).

Estudos publicados décadas atrás já apontavam como uma experiência comum as baixas recuperações alcançadas ao realizar a flotação com água de processo recirculada (PICKETT, 1973; PICKETT e JOE, 1974). Isso sugeriria a conveniência de aplicar métodos de tratamento de água para melhorar a qualidade da água reciclada ou procurar um processo de flotação alternativo para um menor impacto no desempenho de flotação (RAO e FINCH, 1989).

Um processo alternativo tem sido estudado para separação entre minerais de carbonatos e apatita envolvendo o uso de gás carbônico em substituição ao uso de ácidos inorgânicos (BISWAS, 1967; KUMAR *et al.*, 1971; MEHROTRA e SIVARAMAKRISHNAN 1986; REZENDE *et al.*, 2011; TAKATA e SHIMABUKURO, 2006; MATIOLO *et al.*, 2015).

Na década de 60, Biswas (1967) estudou um processo de concentração por flotação de minerais carbonatados onde neste estudo, o autor mostra que para baixas concentrações de oleato de sódio, a flotação da calcita é maior quando substitui o ar adicionado ao sistema de geração de bolhas na flotação por gás carbônico. Em outro estudo Kumar *et al.* (1971) concluíram que a melhora na recuperação da flotação de calcita utilizando  $\text{CO}_2$  foi devido á indução de carga positiva na interface da calcita, levando a uma maior atração eletrostática e uma densidade de adsorção significativamente maior do coletor aniônico, além de concluir também que a flotação de calcita utilizando gás carbônico necessita de concentrações menores de oleato de sódio para atingir os mesmos resultados de processo.

Mehrotra e Sivaramakrishnan (1986) destacaram os problemas associados ao uso de ácidos como depressores de fosfato, incluindo os altos custos e a contaminação da água de processo, evitando assim a recirculação de água nos processos de flotação. Como alternativa, eles patentearam um processo para beneficiar rochas de alto teor de carbonato de fosfato ao condicionar a polpa com  $\text{CO}_2$  e um coletor aniônico. Minerais de carbonato são concentrados na espuma e  $\text{CO}_2$  atua como um depressor de apatita.

Outro trabalho desenvolvido nesta linha de pesquisa foi o processo para concentração de minério de fosfato com ganga carbonática para a concentração da fração friável do minério da Mina do Chapadão, localizada em Catalão (GO). Neste projeto, foi realizada uma flotação *bulk*

de carbonatos e apatitas com o uso de um coletor sintético (sulfossuccinato ou sulfossuccinamato), fubá de milho gelatinizado como depressor e a flotação foi conduzida em pH alcalino (9,5). A fração flotada nesta etapa foi enviada a uma segunda etapa de flotação onde o ar é substituído por gás carbônico nos mecanismos de geração de bolhas das máquinas de flotação o que leva a uma queda do pH, depressão dos minerais de carbonato e a flotação da apatita. Foram realizados testes injetando gás carbônico somente na segunda etapa de flotação como descrito anteriormente e também ensaios contínuos em escala piloto de flotação em circuito aberto, *rougher/cleaner*, com injeção de gás carbônico em ambos os estágios. Os testes de flotação foram realizados em colunas de 2 polegadas de diâmetro com o teor de alimentação de 9,5% de  $P_2O_5$ , 20,3% de CaO e 18,3% de MgO. O concentrado final apresentou um teor de 36,1%  $P_2O_5$ , para uma recuperação de apatita de 69,4%. (REZENDE et al., 2011).

Takata e Shimabukuro (2006) desenvolveram um processo de flotação para o beneficiamento do minério carbonático de Araxá (Mina do Barreiro) baseado na flotação de calcita e dolomita seletiva da apatita utilizando-se um ácido graxo de cadeia curta como coletor e injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas, seguido da flotação seletiva da apatita dos demais minerais de ganga com o uso de fubá de milho gelatinizado como depressor e uma mistura de ácidos graxo de soja saponificado e um reagente sintético (sulfocinamato) como coletor em pH alcalino. Este processo de concentração de apatita do minério sílico-carbonatado, conforme descrito acima, permite a obtenção de concentrados com teores de  $P_2O_5$  iguais ou superiores a 33% e conteúdo de impurezas, expressos em termos de somatória de teores de  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e MgO, inferiores a 5%.

Albuquerque (2010) desenvolveu estudos de flotação de calcita para o minério de Santa Quitéria utilizando  $CO_2$  somente no condicionamento da polpa seguido da flotação de apatita. Os resultados mostram que para a flotação de calcita utilizando 21g/t de espumante Flotanol D25, 6 NL/min de  $CO_2$  e baixas dosagens de óleo de soja (120 g/t) foram alcançados perdas de 8,7% de  $P_2O_5$  no flotado de calcita, obtendo assim no concentrado final de apatita valores de 32,5% de teor de  $P_2O_5$  e recuperação metalúrgica de 85,5%. O autor justifica o bom desempenho da flotação por meio da minimização da barreira eletrostática devido a mudança de potencial zeta da calcita, de negativo (-15mV) para positivo (+4,5 mV), na presença de oleato e  $CO_2$ , em pH 5,5 o que acarretou num aumento da adsorção do oleato de cálcio.

Matiolo *et al.* (2015) desenvolveram o circuito de processo para a concentração da apatita por flotação do minério de Santa Quitéria. O estudo consiste nas operações unitárias de britagem, moagem e deslamagem seguido da flotação de calcita seletiva da apatita utilizando-se um ácido

graxo de cadeia curta como coletor (óleo de coco saponificado) e injeção de gás carbônico no sistema de geração de bolhas, atuando como regulador de pH e depressor de apatita. Após a flotação da calcita é realizado a flotação seletiva da apatita dos demais minerais de ganga utilizando coletor do tipo sulfosuccinamato e fubá de milho gelatinizado como depressor em pH alcalino. Partindo de alimentação contendo 16,7% de  $P_2O_5$  e 38% de calcita, foi obtido concentrado do fluxo de grossos com 32% de  $P_2O_5$  e do fluxo de finos com 33,2% de  $P_2O_5$  e recuperação global de  $P_2O_5$  de aproximadamente 68%.

De acordo com o relatório de impacto ambiental apresentado, RIMA (2014), o beneficiamento proposto para o minério fósforo uranífero de Santa Quitéria, com teores médios de  $P_2O_5$  de 11,2% e 889 ppm (0,09%) de  $U_3O_8$  consiste nas operações unitárias de britagem primária, secundária (britador de mandíbulas) e terciária (britador cônico), o material passante na peneira com a abertura de  $\frac{3}{4}$ " (707  $\mu\text{m}$ ) segue para a etapa de moagem, o qual tem como objetivo obter o material passante em 220  $\mu\text{m}$ . Esta operação é executada em dois estágios: o primeiro em moinho de barras, em circuito aberto, e o segundo em moinho de bolas operando em circuito fechado com os hidrociclones de classificação. O *overflow* dos hidrociclones classificador alimenta a deslamagem. A etapa de deslamagem é feita por sua vez em circuito fechado e em dois estágios, com a utilização de hidrociclones. A lama natural e a gerada (material fino abaixo de 5  $\mu\text{m}$ ) saem no *overflow* dos ciclones, sendo encaminhadas para a barragem de rejeitos após o espessamento. O material mais grosso (-220  $\mu\text{m}$  +5  $\mu\text{m}$ ) é direcionado para o *underflow* alimenta o circuito de flotação. O processo de flotação para a concentração da apatita do minério de Santa Quitéria, metodologia desenvolvida pelo CDTN, consiste na da flotação *bulk* da calcita e da apatita dos demais minerais (principalmente silicatos e grafita) utilizando-se amido de milho gelatinizado e silicato de sódio como depressores e ácido graxo saponificado como coletor em pH alcalino (regulado com NaOH). Após a flotação *bulk*, é realizada uma nova etapa de flotação utilizando-se ácido fosfórico como depressor da apatita. A calcita é obtida na fase espuma e o concentrado de apatita na fração afundada. A flotação *bulk* é realizada em colunas de flotação, adotando a configuração *rougher/cleaner* e a flotação reversa é realizada em células mecânicas adotando a configuração *rougher/scavenger*. Aplicando-se esse processo, a partir de uma amostra contendo 15,8% de  $P_2O_5$  e 24,4% de calcita, foi obtido um concentrado com teor de 32,2% de  $P_2O_5$  e 49,3% de CaO, com recuperação global de  $P_2O_5$  em torno de 77% (recuperação de  $P_2O_5$  de 85% na flotação) (AQUINO E FURTADO, 1985).

Os mecanismos envolvidos no uso de ácidos orgânicos e inorgânicos como reguladores de pH e depressores de apatita para a separação entre apatitas e carbonatos têm se tornado alvo de

diversos trabalhos devido à grande aplicabilidade, os quais serão apresentados no tópico a seguir (JOHNSTON e LEJA, 1985; ELGILLANI e ABOUZEID, 1993; AL-KHALDI *et al.*, 2007; LOUZADA, 2008; LOUZADA *et al.*, 2010; X. LIU *et al.*, 2017;

Porém, apesar do grande número de estudos e processos sugeridos, os mecanismos envolvidos no processo de separação por flotação entre as apatitas e carbonatos utilizando gás carbônico em substituição ao ar ainda não estão bem estabelecidos o que acarreta limitações para otimizações dos processos e também para a determinação de condições otimizadas para o beneficiamento de minérios de diferentes origens e composições.

### 3.3.4 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA SEPARAÇÃO APATITA-CARBONATOS

Um trabalho importante para o entendimento da complexa natureza do sistema apatita-carbonatos foi o desenvolvido por Johnston e Leja (1985). Esses autores investigaram o comportamento da flotação de duas amostras de apatitas e uma amostra de dolomita separadamente na presença de ácido oleico e soluções contendo íons fosfatos em meio ácido e as principais conclusões desse estudo foram: (1) A apatita é deprimida pela ação de íons fosfato solúveis enquanto a dolomita é rapidamente flotada; (2) Grandes quantidades de íons fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) são necessárias para depressão das apatitas na presença de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), por causa da rápida reação entre a gipsita e íons ortofosfatos que podem ser superados pela adição de íons sulfatos ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Em outro estudo, Bertolluci (1968 *apud* Hanna e Anazia, 1990) sugere que a ação de depressão da apatita pelos íons fosfatos é dada pela formação de pontes de hidrogênio mais fortes ao redor das partículas de apatita em relação às partículas de carbonatos (hidratação das apatitas). Também, a adesão de bolhas de  $\text{CO}_2$  em soluções ácidas na superfície dos carbonatos causa perturbações nas pontes de hidrogênio ao redor destas, levando à adsorção preferencial do coletor resultando assim na flotação das partículas de carbonato.

Um modelo termodinâmico foi desenvolvido e testado por Elgillani e Abouzeid (1993) para a separação por flotação de carbonatos das apatitas em meio ácido. Baseado nas análises termodinâmicas do sistema apatitas/carbonatos/água e do conhecimento adquirido pelas investigações destes autores, as seguintes conclusões foram estabelecidas: (1) A faixa de pH entre 5,5 - 6,0 é considerada a faixa ideal onde os carbonatos podem ser flotados da mistura apatitas/carbonatos; (2) A depressão da apatita está provavelmente relacionada a sua instabilidade em meio ácido; (3) A concentração de complexos cálcio/fosfatos aumenta com a diminuição do pH; (4) O efeito deletério dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  provenientes dos carbonatos na

flotabilidade das apatitas é devido a seu efeito na estabilização das apatitas; (5) A adição de íons sulfato ou oxalato podem contribuir na diminuição da espécie  $\text{Ca}^{2+}$  nos sistemas formados por apatitas/carbonatos devido a sua precipitação como sais de cálcio; (6) A adição de sais de fosfatos solúveis diminui a estabilidade das apatitas, tendo assim ação de depressão sobre esses minerais; (7) No caso do uso de soluções de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ou  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , a prioridade de depressão das apatitas é a seguinte:  $\text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 > \text{H}_2\text{SO}_4$ .

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 *bulk* foram recuperados apatita e os carbonatos, em pH = 8,0. Na etapa seguinte, a flotação foi conduzida com o oleato de sódio e a depressão da apatita foi realizada na faixa de pH entre 5,0 e 6,0 utilizando-se  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . De acordo com os autores, na etapa de flotação *bulk* os íons oleato adsorvem-se quimicamente na superfície dos minerais e os íons  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{F}^-$ , provenientes da solubilização da apatita irão competir com os íons oleato pelos sítios de cálcio na superfície do mineral. Já na etapa de flotação reversa, a adição de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  causa o aumento da concentração do íon  $\text{PO}_4^{3-}$ , interferindo no equilíbrio químico, visto que a concentração desse íon torna-se maior que a concentração do íon oleato. Por outro lado, a calcita não sofre a influência do aumento da concentração de íons  $\text{PO}_4^{3-}$ , sendo recuperada na espuma.

Louzada (2008), utilizando amostras puras de calcita e apatita de Santa Quitéria, realizou medidas de ângulo de contato, buscando subsidiar tal separação. Os resultados mostraram que a hidrofobicidade dos dois minerais é influenciada pela concentração de ácido fosfórico. Para valores superiores a  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , a apatita apresentou ângulo de contato igual a zero (hidrofílica), enquanto para calcita foi em torno de  $30^\circ$ . Para uma concentração de ácido fosfórico igual a  $10 \text{ mmol.L}^{-1}$ , os estudos referentes à variação do pH revelaram que os dois minerais apresentam hidrofobicidades diferentes, sendo que a apatita apresentou-se hidrofílica em toda faixa de  $\text{pH} \leq 6,0$ . Resultados semelhantes foram obtidos substituindo o ácido fosfórico pelo cítrico. Estudos de flotação em bancada comprovaram a eficiência dos dois modificadores na depressão da apatita deste minério.

Louzada *et al.* (2010) desenvolveram estudos que comprovaram que tanto o ácido cítrico quanto o ácido fosfórico atuam como depressor da apatita no processo de flotação reversa em pH 5,5 e não apenas como regulador de pH. Segundo os autores, a depressão da apatita pelo ácido cítrico foi ocasionada pela formação do citrato de cálcio na superfície do mineral. O ácido cítrico apresenta três grupamentos carboxílicos. Ao se adsorver na superfície dos minerais, o

citrato apresenta grupos carboxílicos disponíveis para formar pontes de hidrogênio com a água tornando os minerais hidrofílicos. Entretanto, na superfície da calcita há a formação de  $\text{CO}_2$  em meio ácido, conforme mostrado por Al-Khaldi *et al.* (2007), que poderia, assim como ocorre com o ácido fosfórico, afetar as pontes de hidrogênio entre o citrato adsorvido e a água ou também interferir na adsorção do mesmo na superfície do mineral.

Liu *et al.* 2017 confirmaram a atuação do ácido fosfórico como depressor alcançando a separação seletiva entre a apatita e a dolomita. As conclusões deste trabalho foram as seguintes: (1) O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  deprime seletivamente a apatita. O íon aquoso  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  é essencial para deprimir a apatita em condições ligeiramente ácidas ( $\text{pH} = 5,0-6,0$ ), porque reage com  $\text{Ca}^{2+}$  para deprimir a apatita e promover a formação de  $\text{CaHPO}_4$  aquoso; (2) O  $\text{H}_3\text{PO}_4$  é adsorvido na superfície da apatita pela formação de  $\text{CaHPO}_4$  aquoso e  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ . O  $\text{CaHPO}_4$  é a principal espécie que deprime a apatita.

A dissolução de  $\text{Mg}^{2+}$  e  $\text{Ca}^{2+}$  da superfície da dolomita é termodinamicamente mais favorável que a do  $\text{Ca}^{2+}$  da superfície da apatita. Como o  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  é solúvel, o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  apresenta um efeito depressivo fraco para dolomita. Além disso, a reação entre  $\text{Mg}^{2+}$  e o oleato de sódio aumenta a quimissorção do coletor na superfície da dolomita, permitindo que o oleato de sódio mantenha a dolomita hidrofóbica na presença de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Portanto, o  $\text{H}_3\text{PO}_4$  deprime seletivamente a apatita no sistema de flotação apatita / dolomita.

### 3.3.5 PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS NA FLOTAÇÃO DE APATITA

Como já foi citado anteriormente os minerais levemente solúveis apresentam desempenho semelhante na flotação. Hanna e Somasundaran (1976) e Leal Filho (1988) acredita que a similaridade na resposta de minerais levemente solúveis frente ao processo de flotação é devido, além da semelhança química superficial, a alta atividade superficial dos coletores utilizados, resultando em uma seletividade de adsorção pobre do coletor frente ao mineral de interesse e a ganga; a interação de cátions e ânions dissolvidos de um mineral com os demais presentes na polpa, modificando suas propriedades interfaciais originais, tais como: carga interfacial, composição química e grau de hidratação; interações de espécies iônicas dissolvidas com os coletores alterando seu comportamento esperado no processo.

Devido a todos estes fatores diferentes tipos de coletores e modificadores têm sido utilizados na concentração de apatita por flotação. A escolha do esquema de reagentes depende da natureza do minério, bem como da rota (direta ou reversa) e do pH de flotação. Segundo Guimarães *et al.* (2005) os esquemas de reagentes utilizados nas principais unidades de

concentração de fosfatos brasileiros, tanto de origem ígnea quanto sedimentar tem como os principais coletores os ácidos graxos de cadeia longa ( $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ) e seus sais alcalinos (sabões resultantes da saponificação), especialmente o ácido oléico e oleato de sódio, assim como as aminas são os coletores mais empregados na flotação direta e reversa de minérios fosfáticos, respectivamente. Para a concentração de fosfatos de origem ígnea também são utilizados coletores aniônicos sintéticos como sarcosinatos, sulfossuccinatos e sulfossuccinamatos de alquila.

Atuando como depressor o mais utilizado é o amido de milho, presente praticamente em todas as unidades, indicado para depressão de minerais silicatados. O amido de milho é utilizado como depressor, em sua maioria, por usinas de beneficiamento brasileiras que o utilizam como agente depressor de carbonatos, óxidos de ferro e silicatos na rota direta de flotação. No entanto existem minérios que respondem melhor à rota de flotação reversa, em que a apatita é deprimida e os carbonatos são recuperados na espuma. Nesta rota, a utilização de ácido fosfórico, sulfúrico e até o cítrico é utilizado como agente depressor da apatita (ELGILLANI;ABOUZEID, 1993; SOMASUNDARAN e ZHANG, 1999).

Como o foco deste estudo está na separação entre os minerais de apatita/calcita utilizando gás carbônico em substituição ao ar atmosférico empregando como coletor nesta etapa somente o ácido graxo, o tópico seguinte é escrito com destaque para os mecanismos de adsorção entre estes reagentes e os minerais apatita e calcita.

#### ✓ ÁCIDO GRAXO

Os ácidos graxos são misturas de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa. As cadeias hidrocarbônicas constituem a parte hidrofóbica enquanto o grupo carboxila é hidrofílico, fornecendo aos ácidos graxos o caráter anfifílico. As principais aplicações dos ácidos graxos são a flotação de fosfatos e fluorita. Quando usado como coletor de flotação, o sal sódico do ácido graxo é preparado adicionando-se soda cáustica ao tanque de reagente ou ajustando o circuito de flotação em pH alcalino. O processo de saponificação produz o sabão carboxilado. As moléculas neutras de ácido graxo permanecem insolúveis em água e têm papel importante na neutralização da repulsão elétrica entre as moléculas carregadas. Os ácidos graxos usados em flotação são misturas de vários ácidos carboxílicos naturais extraídos de vegetais, gordura animal e óleos. A grande maioria dos ácidos graxos coletores são derivados do *tall oil* (TOFA=*tall oil fatty acid*), extraído do licor da madeira pinho durante o processo Kraft, óleo de soja e arroz. Os componentes ativos dos ácidos graxos baseados em *tall oil* são,

geralmente, ácidos graxos C18. O ácido linoleico é, geralmente, o constituinte majoritário, o ácido oleico, o segundo e, em seguida, o ácido esteárico saturado (PEARSE; 2005).

Inúmeros estudos têm sido conduzidos procurando explicar os mecanismos envolvidos na adsorção de ácidos graxos e seus sabões alcalinos sobre minerais levemente solúveis. A hipótese mais consolidada é que a adsorção de reagentes aniônicos na superfície dos minerais normalmente ocorre por mecanismos químicos. A adsorção química do oleato em sítios cálcio presentes nas superfícies dos minerais apatita, calcita, dolomita, fluorita e scheelita, resulta na formação do respectivo de sal do coletor (oleato de cálcio) que é insolúvel em água. Diversos autores levantaram outros mecanismos que também podem controlar esta interação: mecanismos físicos de adsorção, precipitação superficial, precipitação no *bulk* (ANANTHAPADMANABHAN e SOMASUNDARAN, 1985; FINKELSTEIN, 1989; HANNA; SOMASUNDARAN, 1976; PAIVA *et al.*, 2011).

O mecanismo físico de adsorção é complementar, que são forças hidrofóbicas que ocorre entre as cadeias hidrocarbônicas dos coletores, aumentando assim a hidrofobicidade da superfície mineral. O mecanismo de precipitação é amplamente levantado para explicar a interação entre o coletor/mineral onde os cátions metálicos estariam saindo de suas posições originais na rede cristalina e reagindo com os ânions coletores a uma distância muito próxima da interface, precipitando ali o sal de ácido graxo. Muito provavelmente essa precipitação ocorreria inicialmente sobre regiões onde já houvesse moléculas do coletor previamente quimissorvidas podendo até gerar múltiplas camadas de coletor. Segundo Ananthapadmanabhan e Somasundaran (1985) a atividade dos cátions metálicos liberados pelo mineral e dos ânions coletores é maior junto à interface do que em solução, a precipitação superficial do sal do coletor pode acontecer antes de atingir os valores de solubilidade requeridos em solução. O mecanismo de precipitação no *bulk*, por sua vez, assume que a interação entre oleato e íons  $\text{Ca}^{2+}$  ocorre no seio da solução (FINKELSTEIN, 1989; HANNA; SOMASUNDARAN, 1976).

Considerando os três mecanismos acima mencionados, em baixas concentrações de oleato a adsorção do ânion oleato se inicia por meio de uma quimissorção seguida da precipitação em concentrações mais altas de coletor na interface apatita/solução. Contudo, na flotação quando há altas concentrações de íons cálcio na solução pode ocorrer a precipitação de oleato de cálcio no seio da solução (precipitação *bulk*). A precipitação causa um aumento no consumo de coletor e conseqüentemente perda na seletividade devido à interação entre coloides e oleato de cálcio e partículas de ganga (LEAL FILHO, 1999).

Paiva *et al.* (2011) investigaram o mecanismo de precipitação do oleato de cálcio na superfície

da apatita através da técnica MFA (Microscopia de Força Atômica). Os autores observaram que a superfície da apatita se tornou mais rugosa e heterogênea quando imersa em uma solução contendo oleato e elevada concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ . Tal fenômeno ocorreu devido a formação de aglomerados 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 conseqüente precipitação na superfície do mineral. O mesmo estudo foi realizado com a superfície de apatita, na presença de oleato e íons de  $\text{Ca}^{2+}$  porém em uma solução com o pH em torno de 5. Os autores não observaram nenhuma mudança morfológica, presumindo assim 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 conseqüente precipitação na superfície da apatita na forma de aglomerados e/ou conjunto de aglomerados. Tais resultados confirmam que a flotação reversa para a concentração da apatita pode ser uma alternativa viável, visto que nesse valor de pH provavelmente não ocorriam modificações na superfície da apatita durante o processo de flotação, influenciando a sua flotabilidade.

Após a revisão bibliográfica com enfoque na concentração dos minerais levemente solúveis e os mecanismos envolvidos na separação entre estes minerais (calcita/apatita/dolomita), o tópico a seguir será dedicado à tecnologia de flotação em coluna, amplamente utilizada em escala industrial para as várias tipologias de minérios fosfáticos. Nas últimas décadas, as colunas foram introduzidas nas unidades industriais em substituição parcial ou total às células mecânicas, obtendo-se resultados significativamente superiores, tanto no que se refere à qualidade dos produtos (teor) quanto ao rendimento metalúrgico (recuperação).

### 3.4 FLOTAÇÃO EM COLUNA

A flotação é incontestavelmente a tecnologia de concentração mineral mais utilizada industrialmente para uma grande variedade de minérios. Há mais de uma década, estimou-se que cerca de 2 bilhões de toneladas de minérios seriam processados anualmente por flotação (PEARSE, 2005). No Brasil, esta tecnologia desempenhou um papel fundamental para o crescimento do setor mineral, principalmente para as indústrias de fosfato e de minério de ferro (PERES *et al.*, 2007).

No setor de beneficiamento de fosfatos, as primeiras colunas industriais de grande porte entraram em operação em 1993, na Bunge Fertilizantes – Unidade de Araxá, onde foram instaladas seis colunas de seção retangular com dimensões de 3,0 x 4,5 x 14,5 m de altura, para flotação de barita, apatita grossa, finos naturais de apatita e finos gerados de apatita

(GUIMARÃES e PERES, 1999; TAKATA, 2006). Posteriormente, outras unidades de beneficiamento de fosfatos também adotaram também a flotação em coluna, substituindo parte dos circuitos de células mecânicas existentes para recuperação de grossos, finos e ultrafinos. Atualmente, colunas com seções circulares e retangulares estão presentes também nas unidades industriais da Mosaic em Catalão-GO como nas unidades da Mosaic (antiga Vale Fertilizantes) em Tapira-MG e Cajati-SP.

A tecnologia de flotação em coluna foi patenteada no começo dos anos sessenta por Boutin and Tremblay (FINCH E DOBBY; 1990) e a primeira empresa, fundada nos anos 60, "*Column Flotation Co, of Canada Ltd*" teve como objetivo desenvolver e introduzir essa tecnologia em escala industrial. Por este motivo o design proposto para a coluna foi chamado de "Coluna Canadense", sendo atualmente chamado de "Coluna de Flotação".

Entre os primeiros registros de aplicações da flotação em coluna, destacam os trabalhos de Wheeler (1966 apud Finch e Dobby, 1990) e Butin e Wheeler (1967 apud Finch e Dobby, 1990) desenvolvidos em escala de laboratório. Durante os anos 60 e 70 a aplicação da tecnologia de flotação em coluna ficou restrita em escala piloto devido aos problemas mecânicos ocorridos para a aplicação em escala industrial. Nos anos 80 houve um exponencial interesse comercial na tecnologia desenvolvida. Em 1981 as primeiras colunas industriais foram instaladas na mina de "*Les Mines Gaspé*" (Quebec, Canadá) pela empresa "*Column Flotation Co, of Canada Ltd*" com o objetivo de realizar a etapa cleaner de concentração de molibdenita (Mo). O desempenho da flotação foi um sucesso, e a configuração final foi formada por uma sequência de duas colunas substituindo 13 estágios de células convencionais (COFFIN e MISZCZAK, 1982 APUD FINCH e DOBBY, 1990). Essas colunas instaladas foram utilizadas como fonte para diversos estudos que contribuíram significativamente para o desenvolvimento desta tecnologia (Dobby, 1984; Yianatos, 1987). O resultado obtido pela mina de "*Les Mines Gaspé*" com a simplificação do circuito de processo e o ganho nos resultados metalúrgicos provocou interesse de outras empresas como a "*Western Canadian Mo producers*", a notável mina de Gibraltar que atualmente pertence a empresa "*Taseko Mines Ltd e a Cariboo Copper Corp.*". Com isso, a flotação em coluna rapidamente se tornou padrão para etapa *cleaner* da flotação de Mo na América do Norte e Sul (Finch e Dobby; 1990).

Nas últimas décadas o desenvolvimento da tecnologia de flotação em coluna trouxe um avanço significativo para a concentração de minérios. A importância desse tipo de equipamento pode ser constatada pelas melhorias substanciais dos concentrados obtidos em diversas unidades industriais, com aplicação em diferentes tipos de minérios. Frequentemente, soma-se às

melhorias no desempenho metalúrgico, uma economia nos custos de capital e de operação (devido à inexistência de agitação mecânica) e adaptação de controles automáticos. Tais fatores têm sido decisivos para a utilização das colunas em processos de flotação, tanto para novos projetos como para expansões industriais (AQUINO *et al.*, 2018). A partir de 1988 surgiram aplicações desta tecnologia em todo mundo, incluindo os minérios de Cobre (Cu), Molibdenita (Mo), chumbo (Pb), zinco (Zn) estanho (Sn), ouro (Au) e carvão, grafita e fosfato (GUIMARÃES e PERES, 2003; FINCH e DOBBY; 1990).

No Brasil, os primeiros trabalhos em escala piloto ocorreram no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em 1985, e as primeiras colunas de flotação de grande porte entraram em operação em 1991, na etapa *releaner* do circuito de flotação reversa de minério de ferro da Samarco Mineração, Mina do Germano, Mariana-MG. Desde então, foram implantados no Brasil uma quantidade significativa de novos projetos industriais com a aplicação de flotação em coluna.

Apesar do desenvolvimento de diferentes *designs* de colunas como a Leeds column em 1976; Coluna Empacotada, Flotaire Column, Hydrochem column e Jameson column em 1988; Coluna Microcell em 1989 o modelo utilizado em unidades indústrias apresentam as características básicas da coluna canadense (FINCH e DOBBY; 1990; AQUINO *et al.*, 2018). A figura 7 apresenta o esquema básico da coluna canadense.

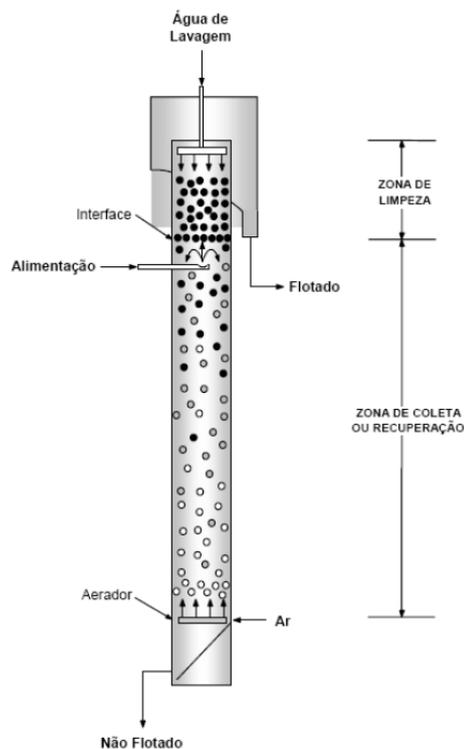


Figura 7. Esquema básico de uma coluna de flotação. Fonte: Aquino *et al.* (2018).

A coluna de flotação em comparação com as células mecânicas convencionais possui características diferentes com relação à geração de bolhas (o sistema de geração de bolhas das colunas possui capacidade de gerar bolhas pequenas); as condições hidrodinâmicas de baixa turbulência (as colunas não possuem agitação mecânica); a possibilidade de eliminação do material hidrofílico arrastado para a espuma (presença da água de lavagem) e, por fim, a geometria, a relação de altura e diâmetro (ocupando, portanto menos espaço em uma planta industrial) (AQUINO *et al.*, 2018).

A coluna de flotação, é dividida em duas seções importantes: zona de recuperação e zona de limpeza. A zona de recuperação, também chamada de zona de coleta, se estende entre o ponto de geração de bolhas de ar, na base da coluna, e a interface polpa-espuma. A zona de limpeza está compreendida entre a interface polpa-espuma e o transbordo da coluna, sendo responsável pela limpeza do material flotado favorecida pela adição de água de lavagem (AQUINO *et al.*, 2018). A alimentação da polpa, previamente condicionada, é feita a aproximadamente 2/3 da altura da coluna a partir de sua base. Na zona de recuperação as partículas provenientes da alimentação da polpa são contatadas em contracorrente com o fluxo de bolhas de ar produzido pelo aerador instalado na parte inferior da coluna. As partículas hidrofóbicas colidem e aderem às bolhas ascendentes, sendo transportadas até a zona de limpeza, constituída por uma camada de espuma de aproximadamente 1 metro de espessura. Por outro lado, as partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas e, portanto, não aderidas às bolhas, são removidas pelo fundo da coluna (ITYOKUMBUL *et al.*, 1995; YIANATOS, 2002; YIANATOS *et al.*, 2005). Na parte superior da coluna é adicionada água de lavagem com auxílio de dispersores, visando a distribuição homogênea da mesma no interior da camada de espuma. A água de lavagem desempenha um papel de fundamental importância no processo, diminuindo consideravelmente o arraste hidráulico de partículas (*entrainment*) e na estabilização da espuma (YIANATOS, 2002).

As colunas mais utilizadas hoje possuem seção circular, podendo esta ser também retangular ou quadrada. O diâmetro efetivo da seção transversal das colunas industriais é de 1,0 a 6,1 metros. A altura total das colunas pode variar em função das características operacionais requeridas, notadamente para tempos de residência exigidos (AQUINO *et al.*, 2018), entretanto a maioria das colunas industriais tem uma altura variando entre 10-14 m (YIANATOS, 2002).

Com o desenvolvimento da tecnologia de flotação em coluna foram introduzidos alguns termos com objetivo de quantificar as variáveis operacionais. Abaixo são descritos os termos mais utilizados (velocidade superficial, capacidade de transporte, *Hold up* e *bias*) e as principais variáveis da coluna de flotação que influenciam no processo como o *hold up* de ar (%), vazão

de ar, vazão de água de lavagem, tempo de residência, altura da camada de espuma (AQUINO *et al.*, 2018).

- **Velocidade superficial** ( $\text{cm s}^{-1}$ ) - É a relação entre a vazão volumétrica de determinada fase e a área da seção transversal da coluna, isto é,  $(\text{cm}^3/\text{s})/\text{cm}^2$  ou  $\text{cm/s}$ . Esta unidade permite a comparação das variáveis operacionais entre colunas de dimensões diferentes.
- **Capacidade de carregamento** ( $\text{g min}^{-1} \text{cm}^{-2}$ ) - É a vazão mássica máxima de sólidos que pode ser descarregada por área de transbordo da coluna. A capacidade de carregamento pode ser determinada experimentalmente mantendo-se as condições operacionais da coluna constantes e variando a sua taxa de alimentação de sólidos até atingir um valor máximo de material flotado.
- **Capacidade de Transporte** ( $\text{g min}^{-1} \text{cm}^2$ ) - É a vazão mássica de sólidos descarregada por área de transbordo da coluna em uma dada condição operacional descrito na Equação 4. Nas colunas industriais de grande porte a capacidade de transporte deve ser no máximo igual a um terço da capacidade de carregamento.

$$Hc = \frac{Q_f}{A_s} \quad (4)$$

Onde:

$Q_f$  : vazão mássica do flotado;

$A_s$  : área da seção transversal

• **Hold up de ar (%)** – é a fração volumétrica ocupada por uma das três fases em um dado ponto da coluna. Assim, O *hold up* do ar é definido como uma fração volumétrica de ar contida em uma determinada zona da coluna. Este parâmetro é normalmente determinado na seção de recuperação da coluna e depende da vazão de ar, do tamanho das bolhas, da densidade de polpa, do carregamento das bolhas e da velocidade descendente de polpa. Por meio da sua medida e com auxílio de modelos matemáticos, é possível estimar o diâmetro de bolha. O *hold up* do ar pode ser medido utilizando manômetros de água, transdutores ou transmissores de pressão. A medida do *hold up* com transmissores de pressão, pode ser calculada pela Equação 5:

$$\varepsilon_g = 1 - \frac{\Delta P}{\rho_{sl.g.L}} \quad (5)$$

Onde:

$\Delta P$  = Diferença de pressão (kPa);

$\rho_{sl}$  = Densidade da polpa ( $\text{g.cm}^{-3}$ );

L = distância entre as medidas de pressão (m);

g = aceleração da gravidade ( $\text{m.s}^{-2}$ ).

- **Bias** – é a fração residual da água de lavagem adicionada no topo da coluna que flui através da seção de limpeza. Operacionalmente é quantificada pela diferença entre as vazões volumétricas de polpa (ou de água) da fração não flotada e da alimentação. Convencionalmente o *bias* é chamado positivo ou negativo quando a vazão volumétrica da polpa na fração não flotada é, respectivamente, maior ou menor do que a vazão volumétrica de polpa da alimentação;

- **Vazão de ar** – é uma das variáveis mais importantes no controle do processo de flotação em coluna e tem um efeito significativo sobre a recuperação do mineral flotado. Dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da vazão de ar até atingir o seu valor máximo. Este ganho na recuperação deve-se ao aumento do número e área superficial total de bolhas introduzidas na coluna. Entretanto, um acréscimo significativo da vazão de ar pode prejudicar o processo de flotação devido à turbulência ou formação de espuma na zona de recuperação da coluna. A **velocidade superficial do ar** ( $J_g$ ) é definida pela relação entre a vazão de ar ( $Q_g$ ) na CNTP e a área da seção transversal da coluna ( $A_c$ ). Para condições típicas de operação a velocidade superficial do ar situa-se entre 1 e 3 cm/s e pode ser calculada pela Equação 6:

$$J_g = \frac{Q_g}{A_c} \quad (6)$$

A velocidade superficial máxima de ar utilizada em uma coluna está limitada por vários fatores como exposto a seguir.

- Perda de bias positivo - Um acréscimo de  $J_g$  acarreta um aumento do arraste de líquido da seção de concentração para a seção de limpeza elevando o valor do *hold up* do líquido na espuma e reduzindo a concentração de sólidos do material flotado. Como consequência há uma redução na vazão volumétrica da polpa da fração não flotada podendo torná-la menor que a da alimentação e acarretando a perda do Bias positivo;

- Perda do regime de fluxo - O aumento de  $J_g$  pode acarretar a mudança do regime de

fluxo da coluna de pistão (*plug flow*) para mistura perfeita. Esta alteração do regime de fluxo é ocasionada pelo aumento do tamanho das bolhas em função do aumento da vazão de ar;

- Perda da interface - Ao aumentar a velocidade superficial do ar ( $J_g$ ), o *hold up* do ar aumenta na polpa e diminui na camada de espuma até atingir valores iguais de *hold up* nas duas seções. Quando isto ocorre verifica-se a presença de espuma em toda coluna e perda da interface;

- Insuficiência do aerador - O projeto do sistema de aeração permite operá-lo em uma determinada faixa de vazão de ar. Em função disto, não é possível trabalhar com valores de velocidades superficiais de ar ( $J_g$ ) superiores aos especificados no projeto;

- Aumento do tamanho de bolhas - O aumento da velocidade superficial de ar ( $J_g$ ) acarreta um acréscimo no diâmetro das bolhas geradas, reduzindo a eficiência de coleta das partículas, principalmente, de granulometria mais fina.

- **Vazão de água de lavagem** - Uma das grandes vantagens da coluna de flotação em relação às células mecânicas é a introdução da água de lavagem na camada de espuma, a qual possui três funções básicas: substituir a água de alimentação na fração flotada minimizando o arraste hidráulico de partículas hidrofílicas; aumentar a altura e a estabilidade da camada de espuma; reduzir a coalescência das bolhas com a formação de um *packed bubble bed*. Com a adição de água de lavagem, a coluna de flotação tem possibilidade de aumentar a seletividade do processo sem perda de recuperação. A eficiência da água de lavagem está diretamente relacionada à sua distribuição que deve abranger toda a área da seção transversal da camada de espuma, de forma a evitar o curto circuito dos minerais hidrofílicos da alimentação para a fração flotada. Além disso, a água de lavagem não deve ser adicionada com pressão elevada para evitar o drop back dos minerais flotados.

A velocidade superficial mínima de água de lavagem,  $J_w$ , será aquela necessária para a formação de uma camada de espuma, prover o fluxo adequado do bias e fornecer a velocidade superficial do sólido no flotado ( $J_c$ ) realizando seu transporte para o transbordo. Para a escolha do valor adequado de  $J_w$  devem ser levadas em consideração que a ação da água de lavagem é mais eficiente para velocidades superficiais de ar ( $J_g$ ) mais baixas. Assim, para valores de  $J_g > 2,0$  cm/s, deve-se aumentar  $J_w$  para fornecer uma velocidade superficial de bias ( $J_B$ ), que minimize o arraste de água da alimentação para a espuma;

• **Tempo de residência** - O tempo de residência é um dos fatores que afetam tanto o teor como a recuperação do material flotado, atuando mais significativamente na recuperação do material flotado. Variações no tempo de residência podem ser normalmente efetuadas por meio de alterações na taxa e na concentração de sólidos da alimentação, na vazão de água de lavagem e na altura da zona de recuperação da coluna. A seção de recuperação da coluna deve ter uma altura suficiente para permitir que as partículas hidrofóbicas sedimentando sejam coletadas pelas bolhas ascendentes de ar. O tempo de residência médio da fase líquida na coluna pode ser estimado pela relação entre o volume efetivo da seção de recuperação e a taxa volumétrica da fração não flotada (Eq. 7):

$$T_l = \frac{A_c \cdot H_c \cdot (1 - \varepsilon_g)}{Q_t} \quad (7)$$

Onde:

$T_l$  = tempo de residência da fase líquida;

$A_c$  = área da seção transversal da coluna;

$H_c$  = altura da seção de recuperação da coluna;

$\varepsilon_g$  = *hold up* do ar;

$Q_t$  = vazão volumétrica de polpa da fração não flotada.

• **Altura da camada de espuma**

A altura da camada de espuma é uma variável importante na seletividade do processo de flotação. As colunas de flotação geralmente trabalham com camadas de espuma que variam de 0,5 a 1,5 m. Em escala piloto, estes valores situam-se entre 0,4 e 1,0 m. Não existe uma regra geral para determinação da altura da camada de espuma. Se o arraste hidráulico constitui o problema básico do processo, uma camada relativamente baixa pode ser suficiente, uma vez que o arraste das partículas é eliminado próximo à interface, quando operando com velocidade superficial de ar moderada ( $J_g < 1,5$  cm/s). Por outro lado, se o objetivo é obter seletividade entre as espécies hidrofóbicas ou se a taxa de ar é elevada, recomenda-se trabalhar com camadas de espuma maiores.

#### 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os materiais e a metodologia aplicados nos experimentos realizados. O trabalho consistiu no desenvolvimento do circuito de processo envolvendo as operações unitárias de britagem, moagem, deslamagem e flotação. A parte experimental deste trabalho foi realizada na Planta Piloto de Flotação, no Centro de Tecnologia Mineral (SEPMI-COPTM-CETEM-MCTIC) no município do Rio de Janeiro, em parceria com a Universidade Federal do Rio Grande do Sul. As análises químicas dos produtos oriundos das operações unitárias de classificação, moagem e deslamagem foram realizadas no setor de caracterização tecnológica (SCT) do CETEM e os produtos da flotação foram analisados no Laboratório de Caracterização Tecnológica (LCT) da USP.

Os estudos de flotação em escala de bancada foram realizados em coluna de 3” e em células mecânicas, e compreenderam a determinação das seguintes variáveis de processo: vazão de CO<sub>2</sub>, vazão de água de lavagem, tempo de residência, altura da camada de espuma e a dosagem de coletor sobre a recuperação em massa e metalúrgica de apatita, teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e impurezas de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos produtos de flotação. Os estudos de flotação em escala piloto foram realizadas nas colunas de 3” e 2” acopladas na Mini Planta Piloto (MPP) e compreenderam na variação das seguintes variáveis de processo: a vazão de CO<sub>2</sub>, vazão de água de lavagem, tempo de residência, altura da camada de espuma e dosagem de coletor, além de avaliar a mistura de ar e CO<sub>2</sub> e o efeito da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> sobre a eficiência de separação entre a calcita e a apatita. A Figura 8 apresenta o diagrama simplificado com o plano experimental.

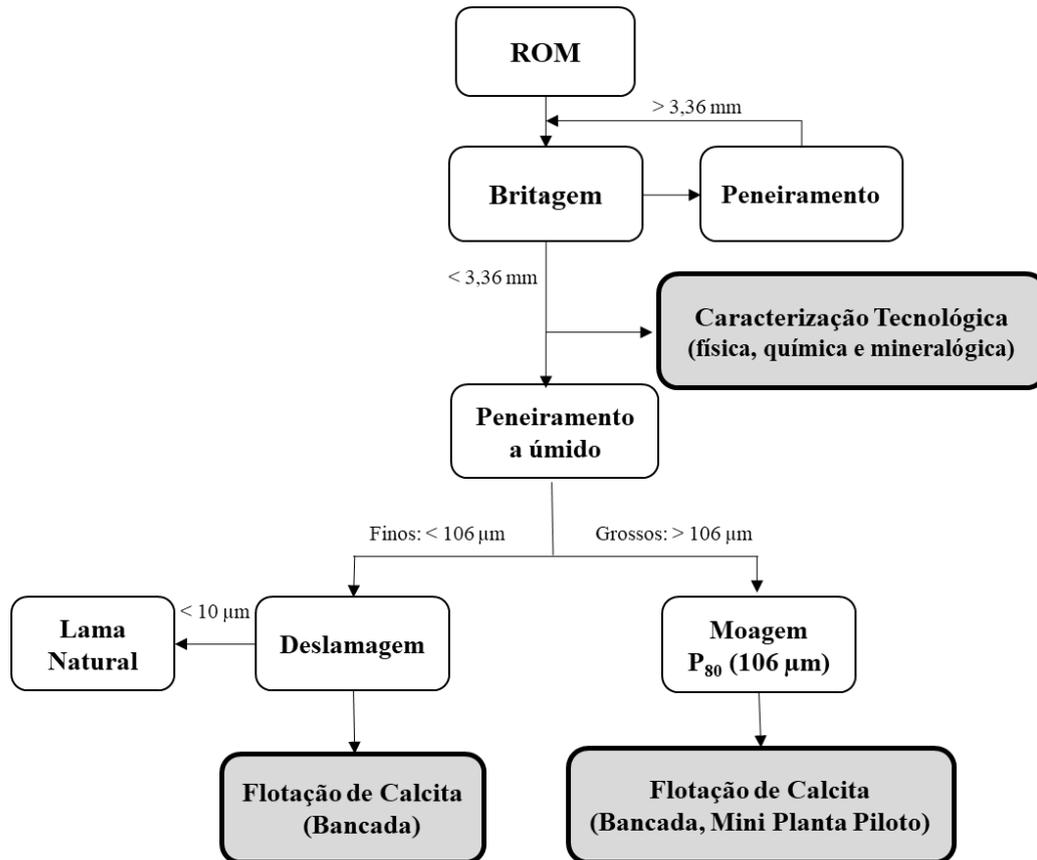


Figura 8. Diagrama contendo o planejamento experimental desenvolvido no estudo.

#### 4.1 AMOSTRA DE MINÉRIO

Foi utilizada uma amostra de minério, *run of mine* (ROM) de aproximadamente 500 kg proveniente do depósito de Santa Quitéria e cedida ao CETEM pela INB.

#### 4.2 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA

Toda a caracterização física, química e mineralógica foi realizada no setor de caracterização tecnológica (SCT) do CETEM. A caracterização das amostras compreendeu em uma série de análises conforme descrito abaixo:

- Análise de distribuição de tamanho de partículas através de peneiramento a úmido e também pela técnica de difração a laser de cada produto obtido nas diferentes correntes do circuito;
- Análise de teores pela técnica de fluorescência de raios X (FRX) dos elementos majoritários e minoritários que compõem as amostras, e os resultados serão representados em forma de óxidos:  $P_2O_5$ ;  $CaO$ ;  $Fe_2O_3$ ;  $SiO_2$ ;  $MgO$ ;  $Al_2O_3$  e  $U_3O_8$ .
- Análise das amostras secas por difração de raios X (DRX) com o objetivo de identificar

as fases minerais presentes nas amostras com refinamento *Rietveld*;

- Imagens eletrônicas obtidas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) e também em equipamento tipo *MLA (Mineral Liberation Analyzer)*, por faixa granulométrica, com objetivo de quantificar as fases minerais identificadas na difração de raios X, assim como o espectro de liberação das apatitas e dos minerais de ganga de forma a estabelecer as estratégias para determinação dos equipamentos e sequência das operações de cominuição;

#### 4.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA

A distribuição de tamanho de partículas realizada para caracterizar o material ROM, e os produtos oriundos da classificação por peneiramento (*oversize e undersize*) foram realizadas através do peneiramento a úmido, utilizando-se peneiras laboratoriais circulares (8”) com o auxílio de peneiras, das marcas *Bertel e Granutest*, Figura 9, no setor da usina piloto no CETEM. Foi utilizada a série *Tyler* de peneiras: 2400, 1700, 1200, 850, 600, 425, 300, 212, 150, 104, 74, 53, 37, 20  $\mu\text{m}$ . As massas obtidas em cada fração foram secas em estufa a 100°C, pesadas e quarteadas, gerando-se alíquotas para análise química.



Figura 9. Peneiramento à úmido.

A distribuição de tamanho de partículas (DTP), dos produtos da operação unitária de deslamagem (*underflow e overflow*) e também a fração de finos do produto da classificação por peneiramento (*undersize*) foi determinada pela técnica de difração laser, também conhecida por espalhamento de luz, no setor de caracterização tecnológica - SCT do CETEM. Foi utilizado o equipamento da *Malvern*, modelo *Master sizer 2000 SM*, capaz de analisar partículas na faixa de diâmetro entre 0,1 – 1000  $\mu\text{m}$ .

A densidade da amostra foi determinada por picnometria de hélio (Picnômetro marca *Micromeritics*, modelo AccuPyc II 1340). Antes das análises as amostras foram secas a 60°C por 24 horas. O picnômetro de hélio é constituído por um recipiente de volume conhecido (por calibração prévia): a câmara onde se coloca a amostra e câmara de expansão (ligadas por uma válvula de expansão). Para a análise as amostras foram quarteadas de modo que ocupassem  $\frac{3}{4}$  do volume da câmara (10 cm<sup>3</sup>) onde se coloca a amostra. Em seguida, o sistema foi levado à pressão atmosférica, a câmara de expansão foi isolada pelo fechamento da válvula de expansão, e a câmara que contém a amostra foi pressurizada com hélio até uma pressão  $P_1 = 134,5$  kPa. Posteriormente, a válvula de expansão foi aberta, o que conduz à redução da pressão de  $P_1$  para  $P_2$ . Admitindo-se o comportamento ideal do hélio, o volume do sólido pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$P_1(V_a - V_s) = P_2(V_a - V_s + V_e) \quad (8)$$

Em que  $V_a$  é o volume da câmara que contém a amostra,  $V_e$  é o volume da câmara de expansão e  $V_s$  é o volume do sólido. A densidade é calculada pela razão entre a massa de mineral introduzida no sistema e  $V_s$ .

#### 4.2.2 CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA

As análises químicas das amostras, tanto para efeito de caracterização quanto dos produtos dos ensaios de processo, foram realizadas através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Os produtos oriundos das operações unitárias de classificação, moagem e deslamagem foram analisadas no setor de caracterização tecnológica - SCT do CETEM e os produtos da flotação foram analisados no laboratório de caracterização tecnológica (LCT) da USP.

As amostras analisadas no CETEM foram preparadas em prensa automática VANEON (molde de 20 mm, P= 20 ton e t= 30 s), utilizando como aglomerante ácido bórico (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) na proporção de 1:0,3 - 0,6 g do ácido e 2g da amostra seca à 105 °C. Utilizou-se o espectrômetro de fluorescência de raios-X-(WDS-2), modelo *AxiosMax* (*Panalytical*). Os resultados semiquantitativos foram expressos em %, calculados como óxidos normalizados a 100%, são a média de 3 leituras e foram determinados por análise semiquantitativa (*standardless*). Os óxidos analisados foram: P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. A determinação de perda por calcinação (PPC) foram conduzidas em mufla efetuada a 1000°C por 16 horas e após resfriamento foram pesadas para verificar a perda por calcinação.

Os resultados obtidos na USP foram determinados em amostra fundida com tetraborato de lítio, na calibração FOS-1 (rocha fosfática), relativa a análise quantitativa por materiais de referência certificados, em espectrômetro de fluorescência de raios X, marca *Malvern Panalytical*, modelo *Zetium*. Os compostos analisados foram:  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ;  $Fe_2O_3$ . A Perda ao Fogo (PF) foi realizada a  $1.020\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas.

### 4.2.3 CARACTERIZAÇÃO MINERALÓGICA

Toda a caracterização mineralógica foi realizada no setor de caracterização tecnológica - SCT do CETEM. Após a classificação por peneiramento da amostra de ROM, as alíquotas de cada fração granulométrica foram quarteadas em quarteador rotativo *Quantachrome*. De cada fração foram separadas as alíquotas para análise por difração de raios X (DRX), e também para embutimento em resina epóxi visando as análises ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Todas as alíquotas para análise quantitativa por DRX foram moídas em moinho *McCrone* em 15 mL de água, com meio moedor de ágata, por 10 minutos. A suspensão da amostra moída foi descarregada numa placa de Petri de teflon, e seca em estufa a  $60\text{ }^\circ\text{C}$ . Depois de seca, a amostra foi desagregada por moagem manual num gral de ágata, montada no suporte do tipo backload (para redução de orientação preferencial) e analisada no difratômetro de raios X. As análises por DRX, pelo método do pó, foram executadas em equipamento Bruker-D4 Endeavor, radiação  $Co\ K\alpha$  (40kV/40mA). As condições operacionais foram mantidas constantes, com passo de  $0,02^\circ\ 2\Theta$ , tempo de contagem de 184 segundos por passo com detector linear sensível à posição do tipo *silicondrift LynxEye*, coletados de  $5$  a  $105^\circ\ 2\Theta$ . A interpretação qualitativa de espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados relacional PDF04+ (ICDD, 2012) em software *Bruker Diffrac<sup>Plus</sup>*. O tempo total de aquisição de cada espectro, para esta etapa do trabalho, foi de aproximadamente 90 minutos.

Análises quantitativas, a partir dos dados de raios X, foram calculadas pelo método de refinamento de espectro multifásico total (método de *Rietveld*), com software Bruker AXS Topas, v. 4.2. As informações de estruturas cristalinas das fases refinadas são oriundas do banco de dados da Bruker AXS, com exceção de fluorapatita e montmorillonita, derivadas do banco de dados COD (*Crystallographic Open Database*), respectivamente arquivos de estrutura 9010506 e 9002779. As variáveis de refinamento foram mantidas as mais simples e padrão possíveis, considerando-se o perfil de emissão do tubo de raios X de Co com sete linhas de  $K\alpha$  com áreas fixas, mais uma linha  $K\beta$  com área sendo refinada (já que o filtro de  $K\beta$  não é

totalmente eficiente para Co), e background por polinomial de sétima ordem. Por fim, composições químicas calculadas a partir da quantificação de fases por DRX/método de *Rietveld* e da composição de cada mineral foram comparadas às análises químicas dos minérios e de suas frações. As composições dos minerais foram obtidas do site [www.webmineral.com](http://www.webmineral.com).

As alíquotas das frações destinadas à análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV) foram embutidas em resina epóxi de alto desempenho *StruersEpopix*, desbastadas usando-se diamante em matriz metálica de 70 até 6 µm, e depois polidas com suspensão de diamante de 3 e 1 µm sobre panos muito duros, para evitar a formação de relevo devido à dureza diferencial dos minerais. Entre os abrasivos de diferentes granas, e ao final do polimento, as secções polidas foram lavadas com água deionizada em banho ultrassônico, e por fim recobertas com carbono condutor.

As seções polidas foram analisadas por MEV/EDS, controlado pelo sistema MLA (*Mineral Liberation Analyser*), em microscópio eletrônico de varredura FEI Quanta 400 com um sistema de microanálise química por dispersão de energia (EDS) *Bruker Nano Quantax 800* acoplado. Este sistema conta com espectrômetro de energia dispersiva *BrukerXFlash 5010*, tecnologia SDD (*silicon drift detector*). O MEV foi operado em alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de 25 kV, e spot size de 6,4. Todo o processo de aquisição das imagens multiespectrais, e processamento dos dados da análise das imagens, foram conduzidos através do sistema FEI MLA (*Mineral Liberation Analyser*), que controla MEV e EDS. Foi utilizada a rotina XBSE (*extended back-scattered electron liberation analysis*), que usa imagens de elétrons retro-espalhados (BSE), nas quais os níveis de cinza são proporcionais ao número atômico médio, para separar as partículas da resina, e para definir os domínios de cada mineral dentro de cada partícula. Cada um destes domínios (denominados grãos) foi então analisado por EDS, com tempo de análise ajustado para 2000 contagens para quartzo. A partir de um banco de dados de perfis de EDS, todos os grãos foram classificados como uma fase de composição conhecida, mesmo que aproximada. Grãos de composição desconhecida puderam ser analisados novamente, uma vez que a posição de cada partícula é armazenada e pode ser retomada, e as imagens e os perfis de EDS puderam ser reprocessados até que os desconhecidos atingiram um valor razoável, inferior a 1% em área, em geral devidos a poros, artefatos da imagem ou problemas de preparação de amostra, particularmente *pluck-outs*.

No estágio de pós-processamento das imagens, as fases definidas para as partículas foram agrupadas, e a cada mineral foram atribuídos número atômico médio, densidade e composição química. As composições químicas dos minerais alimentadas nos bancos de dados do MLA são

as mesmas usadas nos cálculos de composição química a partir da quantificação de fases por DRX/*Rietveld*. Por fim, análises químicas derivadas da caracterização mineralógica, calculadas como descrito acima, foram comparadas às análises químicas dos minérios e de suas frações, efetuadas pela caracterização química (FRX).

#### 4.3 DESENVOLVIMENTO DA ROTA DE PROCESSO

Depois de completada a etapa de caracterização tecnológica da amostra de minério ROM foi possível estabelecer as estratégias para desenvolvimento da rota de processo para concentração das apatitas. A maioria dos circuitos de beneficiamento de minérios de fosfatos incluem etapas de britagem, moagem, separação magnética de baixo campo, deslamagem em hidrociclones e flotação de apatitas.

A rota de beneficiamento proposta neste trabalho, diferente do circuito atualmente considerado para o processamento do minério de Santa Quitéria, propõe uma inversão na sequência das operações unitárias incluindo a classificação por deslamagem previamente a etapa de moagem, como ilustrado na Figura 10. Com esta proposta é esperado um aumento na recuperação de massa e metalúrgico de  $P_2O_5$  com a redução da geração de finos.

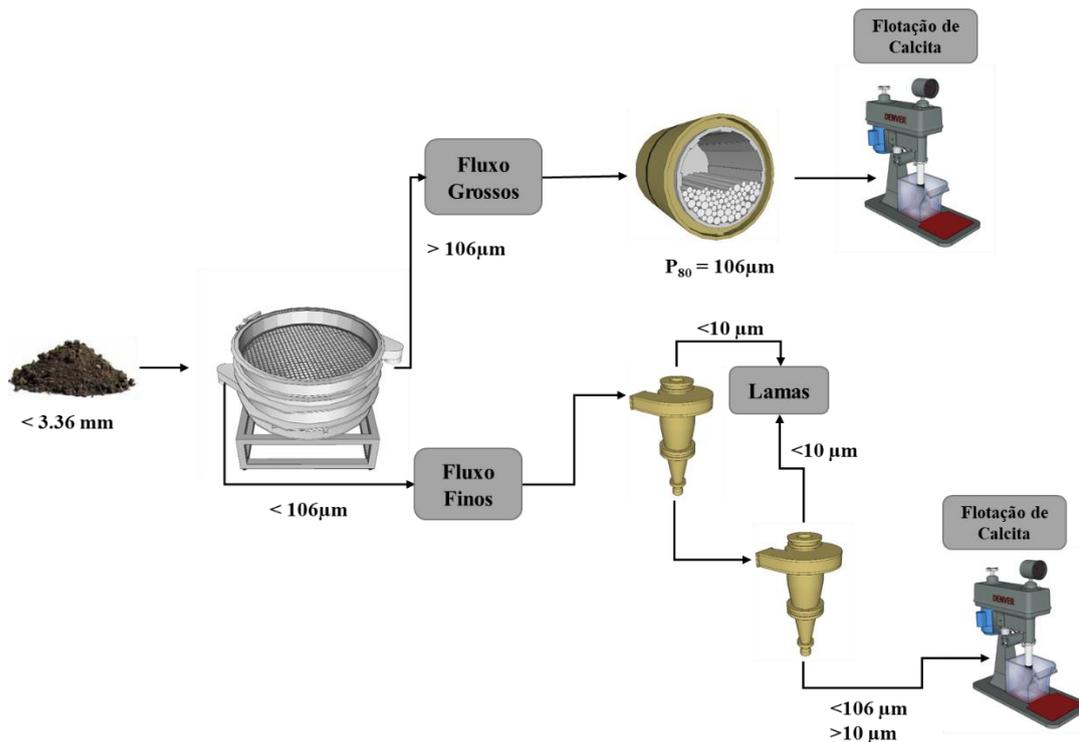


Figura 10. Fluxograma de processo proposto para o desenvolvimento da rota alternativa.

#### 4.3.1 PROCESSAMENTO DA AMOSTRA ROM (SECAGEM, PENEIRAMENTO E BRITAGEM)

A preparação prévia da amostra consistiu nas etapas de secagem em estufa (60 °C por 10 horas), peneiramento na malha de 3,36 mm e britagem. O produto retido na malha de 3,36 mm foi britado em britador de mandíbulas em escala piloto (marca *Denver e Esse*) até a obtenção de material 100% passante neste tamanho (Figura 11). A amostra foi homogeneizada e foram retiradas quatro alíquotas, sendo:

- Uma alíquota para análise química e granulométrica da amostra global;
- Uma alíquota para análise em MEV e MLA ;
- Uma alíquota para determinação da composição mineralógica do minério;
- Uma alíquota para determinação da massa específica do minério.



Figura 11. Etapas de homogeneização e britagem do material. (A) homogeneização, (B) peneiramento e (C) britagem.

O restante da amostra passou pelas etapas de classificação (peneiramento), moagem e deslamagem. O tópico a seguir será destinado a descrição em detalhes de cada uma destas operações unitárias.

#### 4.3.2 PROCESSAMENTO DA AMOSTRA PARA FLOTAÇÃO (PENEIRAMENTO, DESLAMAGEM E MOAGEM)

Após a britagem, a etapa de classificação (peneiramento), moagem e deslamagem também foram realizadas em escala piloto. Estas operações unitárias tiveram como objetivo liberar a apatita dos minerais de ganga através da moagem, descartar a lama natural e adequar a granulometria da amostra, separando-a em dois fluxos denominados de grossos e finos para

alimentar a etapa de concentração por flotação. A classificação foi realizada através peneiramento à úmido em uma peneira redonda, malha 106  $\mu\text{m}$  em escala piloto (Figura 12).



Figura 12. Peneiramento a úmido em escala piloto.

A fração do *oversize* foi homogeneizada e quarteada em alíquotas de aproximadamente 3 kg e então foram moídas em moinho de barras até obtenção de produto com 80% passante na malha de 106  $\mu\text{m}$  (Figura 13). A escolha da granulometria de moagem foi baseada nos parâmetros que já são utilizados em escala industrial para minério de fosfato e também no estudo já realizado no CETEM para a amostra de Santa Quitéria (Relatório interno). As condições de moagem para obtenção do produto em  $P_{80}$  106  $\mu\text{m}$  são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Condições utilizadas na moagem de barras das amostras.

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>	<b>Unidade</b>
Diâmetro interno do moinho	0,3048	m
Comprimento interno do moinho	0,3810	m
Volume interno do moinho	0,0278	$\text{m}^3$
Tamanho máximo de barra	38,1	mm
Densidade das barras	7850	$\text{kg}/\text{m}^3$
J (Carga de moagem)	35%	
Massa de barras	62,63	kg
Velocidade crítica	81,7	RPM
% da velocidade crítica	70	%
Velocidade de rotação	57,2	RPM
Massa de alimentação (sólidos)	2.991	kg
Tempo total de cada moagem	800	s

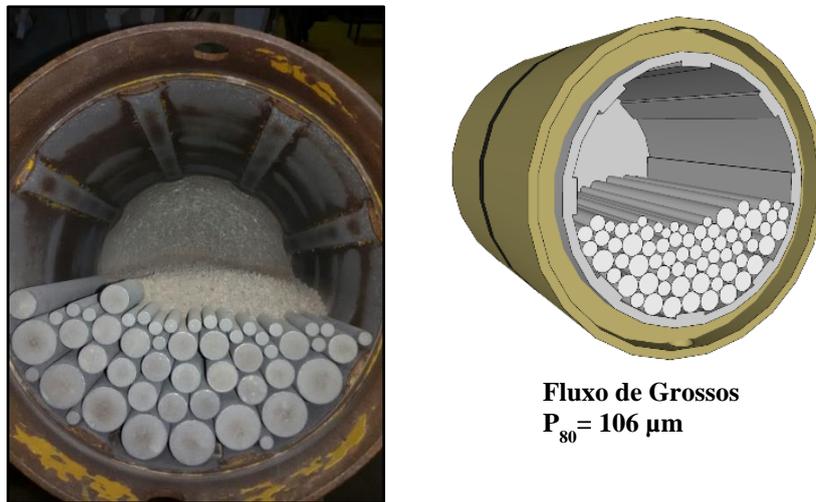


Figura 13. Moinho de barras do CETEM.

A fração contendo 80% passante em 106  $\mu\text{m}$  foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita, sem efetuar a deslamagem posterior a moagem. Portanto o produto da moagem, junto com a fração de lama gerada foi denominada de “fluxo de grossos”. A fração  $<106 \mu\text{m}$  obtida no peneiramento a úmido foi encaminhada para a etapa de deslamagem. A deslamagem foi realizada em dois estágios e com circuito aberto e teve como objetivo de eliminar as partículas ultrafinas naturais, prejudiciais ao processo de flotação, mas com a melhor recuperação em massa e metalúrgica de  $\text{P}_2\text{O}_5$  possível. Os ensaios de deslamagem com a fração passante em 106  $\mu\text{m}$  foram realizados no hidrociclone da marca AKW de 40 mm de diâmetro da parte cilíndrica 10 mm de *vortex finder* e 7 mm e 5,5 mm de *apex finder* no primeiro e segundo estágio, respectivamente (Tabela 2). A Figura 14 apresenta o esquema experimental e a Figura 15 apresenta o aparato utilizado para deslamagem.

Tabela 2. Condições utilizadas no 1º e 2º estágio de deslamagem.

<b>CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA CICLONAGEM</b>		
<b>Estágio</b>	<b>1º</b>	<b>2º</b>
Diâm. <i>apex finder</i> (mm)	7	5,5
Diâm. <i>vortex finder</i> (mm)	10	10
Pressão (kPa)	400	300
% sólidos	10	10

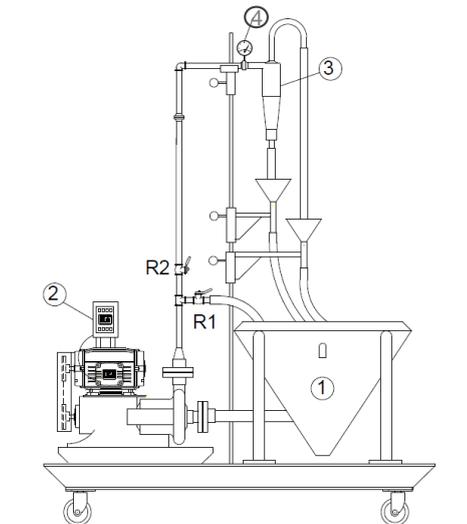


Figura 14. Desenho esquemático do circuito fechado de hidrociclonação utilizado: 1- Tanque de polpa; 2- Inversor de frequência; 3- Hidrociclone; 4- Manômetro; R1- Registro de recirculação de polpa; R2- Registro de alimentação.

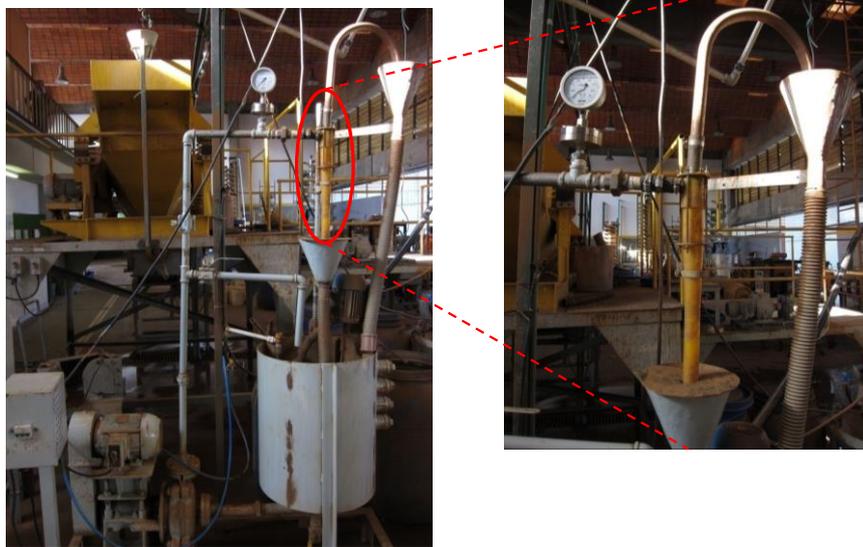


Figura 15. Aparato experimental de deslamagem com o hidrociclone AKW.

Para a execução da operação de deslamagem, inicialmente o tanque de alimentação é preenchido com a polpa a 10% de sólidos e, com o sistema mecânico de agitação ligado, é dada a partida da bomba para recirculação da polpa em circuito fechado, mantendo o registro R1 totalmente aberto e o R2 totalmente fechado (Figura 14). Para alimentar o hidrociclone com a polpa, o registro R1 é parcialmente fechado e, ao mesmo tempo, o registro R2 é aberto, de forma lenta e gradativa até estabilizar o valor da pressão de alimentação da polpa no manômetro de acordo com o programado para cada ensaio. Os fluxos de *overflow* e de *underflow* são redirecionados à caixa de bomba do tanque de alimentação (circuito fechado).

Depois de cerca de cinco minutos, com o circuito em equilíbrio e a polpa de alimentação

homogênea, foram realizadas as amostragens simultâneas das correntes de *underflow* e *overflow* para cada valor de pressão pré-estabelecido. As amostragens foram realizadas de forma sistematizada e em curtos intervalos de tempo visando não perturbar e descaracterizar a polpa de alimentação. As amostras coletadas foram então encaminhadas para a realização de análises granulométricas, de balanços de massa, determinação de percentagens de sólidos, densidade de polpa, dentre outros, visando a determinação da eficiência do processo de deslamagem.

A fração com tamanho  $<106 \mu\text{m}$  e  $>10 \mu\text{m}$  foi armazenada para os ensaios de flotação de calcita denominada de “fluxo de finos”. A fração abaixo de  $10 \mu\text{m}$  foi descartada como rejeito do processo na forma de “lamas” conforme apresentado na Figura 10.

### 4.3.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO

Os estudos de flotação de calcita foram realizados nas colunas de flotação de 2”, 3” de diâmetro (2 m de altura) e em célula mecânica convencional. A flotação foi realizada com configuração reversa, o mineral calcita (ganga) é coletado na fração flotada (rejeito) e a apatita (mineral de interesse) é obtido no afundado (concentrado).

Nos estudos de flotação de calcita foram avaliadas as seguintes variáveis de processo:

- Efeito da dosagem do coletor, óleo de coco saponificado (Liacid 1218);

E para os estudos de flotação em coluna também foram avaliadas:

- Efeito da variação da velocidade superficial do ar e  $\text{CO}_2$  ( $J_g - J_{\text{CO}_2}$ );
- Efeito da variação da velocidade superficial da água de lavagem ( $J_w$ );
- Efeito da variação da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ .

#### 4.3.3.1 REAGENTES

A Tabela 3 apresenta a lista de reagentes, fabricante, função e modo de aplicação, utilizados nos estudos de flotação.

Tabela 3. Lista dos reagentes, fabricante, função e modo de aplicação utilizado nos estudos de flotação.

Reagente	Fabricante/Fornecedor	Função	Modo de aplicação
Liacid 1218	Miracema-Nuodex	Coletor de calcita	Após saponificação com NaOH
NaOH	-----	Saponificação do Liacid.	Solução entre 0,1% e 10%

A água utilizada nos estudos de deslamagem e flotação foi a água de abastecimento do CETEM. A Tabela 4 apresenta os resultados de uma análise comparativa para os íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  entre a água da rede do CETEM

Tabela 4. Análise comparativa de concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{F}^-$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  na água da rede do CETEM.

Íon	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{F}^-$	$\text{PO}_4^{3-}$
Água CETEM (mg/L)	5,7	1,0	0,57	0,28

#### 4.3.3.2 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM CÉLULA MECÂNICA

Os testes de flotação, realizados em célula mecânica em escala de bancada, tiveram o objetivo de selecionar a dosagem de coletor e configuração para o circuito de flotação de calcita (*rougher/cleaner/recleaner*) que apresente o melhor desempenho sobre a separação da apatita/calcita.

Os ensaios de flotação foram realizados em uma célula mecânica da marca *DENVER*, modelo D12, equipada com inversor de frequência, conforme ilustrado na Figura 16. Para o fluxo de grossos e finos a etapa *rougher* foi realizada em uma cuba de 3L e para a etapa *cleaner e recleaner* foi utilizada a cuba de 1,8L. Na Tabela 5 é apresentado o resumo das condições operacionais utilizado na flotação em célula mecânica escala de bancada.

Tabela 5. Condições na flotação em células mecânicas em escala bancada, fluxo de grossos e finos.

<b>Parâmetros</b>	<b>Variáveis</b>
Rotação condicionamento	400 rpm
Rotação flotação	1500 rpm
Vazão de CO <sub>2</sub>	5NL/min (etapa <i>rougher</i> )
	5NL/min (etapa <i>cleaner</i> )
	3NL/min (etapa <i>recleaner</i> )
Porcentagens de sólidos no condicionamento para o fluxo grossos	50%
Porcentagens de sólidos no condicionamento para o fluxo finos	35 – 40%
Porcentagens de sólidos na flotação	20%
Tempo de condicionamento do coletor (Liacid 1218)	5 minutos
pH polpa	8,6
pH flotação	5,8

Foram realizados 7 e 11 ensaios de flotação de grossos e finos respectivamente com aproximadamente 1 kg de amostra para cada ensaio. Previamente à etapa de flotação foi adicionado o coletor Liacid 1218 saponificado que foi condicionado por um tempo de 5 minutos. A porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 50% em peso para o fluxo de grossos e 35 – 40% em peso para o fluxo de finos. Após o condicionamento, a polpa foi alimentada à célula de flotação e foi diluída para porcentagem de sólidos de aproximadamente 20% com a água de abastecimento do CETEM. Após o ajuste da porcentagem de sólidos, foi injetado o CO<sub>2</sub> (3 - 5 NL/min) para geração de bolhas. Foi realizada uma etapa *rougher* (até exaustão da espuma) e com a fração flotada foi realizada uma etapa *cleaner* e *recleaner* (também até a exaustão da espuma). Os flotados e afundados de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química, através da técnica de fluorescência de raios X (FRX).



Figura 16. Máquina de flotação mecânica *Denver*, modelo D12 do CETEM utilizada nos ensaios de flotação de calcita em escala de bancada (configuração *rougher/cleaner/recleaner*).

#### 4.3.3.3 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM COLUNA DE 3”

Os testes de flotação em coluna de 3” foram realizados como objetivo de avaliar o desempenho da flotação em coluna *batch* com a configuração *rougher e rougher/cleaner* considerando amostras provenientes do fluxo de grossos e finos respectivamente. A Figura 17 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação em coluna de 3” de diâmetro interno e 1,3 m de altura, com o borbulhador do tipo tubo poroso. Para o condicionamento dos reagentes na flotação foi utilizado uma célula mecânica da marca *DENVER*, modelo D12, equipada com inversor de frequência, conforme ilustrado na Figura 16. Previamente à etapa de flotação foi adicionado o coletor Liacid 1218 saponificado que foi condicionado por um tempo de 5 minutos. A porcentagem de sólidos no condicionamento foi de 35 - 50% em peso. Após o condicionamento, a polpa foi diluída para porcentagem de sólidos de aproximadamente 20% e alimentada à coluna de flotação de 3”. Após o ajuste da porcentagem de sólidos, foi injetado o CO<sub>2</sub> através do tubo poroso com a velocidade superficial de 0,73-0,91 cm s<sup>-1</sup> para geração de bolhas e a velocidade superficial da água de lavagem testada foi entre 0,11-0,18 cm s<sup>-1</sup> vazão da água de lavagem foi de 300 ml/min. Durante o ensaio de flotação o afundado *rougher* foi recirculado através de uma bomba peristáltica e flotação seguiu até a exaustão da espuma (Figura 17). Para o fluxo de finos, com fração flotada da etapa *rougher* foi realizada uma etapa *cleaner* (Figura 18). Na Tabela 6 é apresentado o resumo das condições operacionais no condicionamento utilizado na flotação em coluna de 3” em escala de bancada para o fluxo de grossos e finos.

Tabela 6. Condições no condicionamento para flotação em coluna de 3” em escala bancada, fluxo grossos e finos.

Parâmetros	Variáveis
Rotação condicionamento	700 rpm
Velocidade superficial de CO <sub>2</sub>	0,73-0,91 cm/s
Velocidade superficial da água de lavagem	0,11-0,18 cm/s
Porcentagens de sólidos no condicionamento para o fluxo grosso	50 %
Porcentagens de sólidos no condicionamento para o fluxo finos	35 – 40 %
Porcentagens de sólidos na flotação	20 %
Tempo de condicionamento do coletor (Liacid 1218)	5 minutos
pH polpa	8,6
pH flotação	5,8

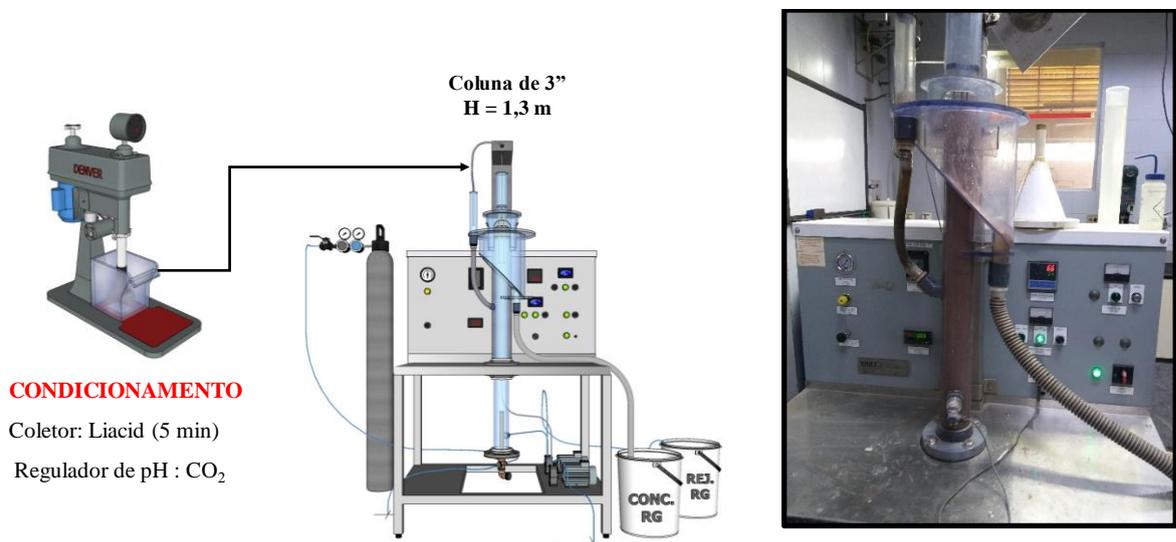


Figura 17. Fluxograma simplificado do circuito aberto empregado nos estudos de flotação rougher, do fluxo grossos em colunas de 3”.

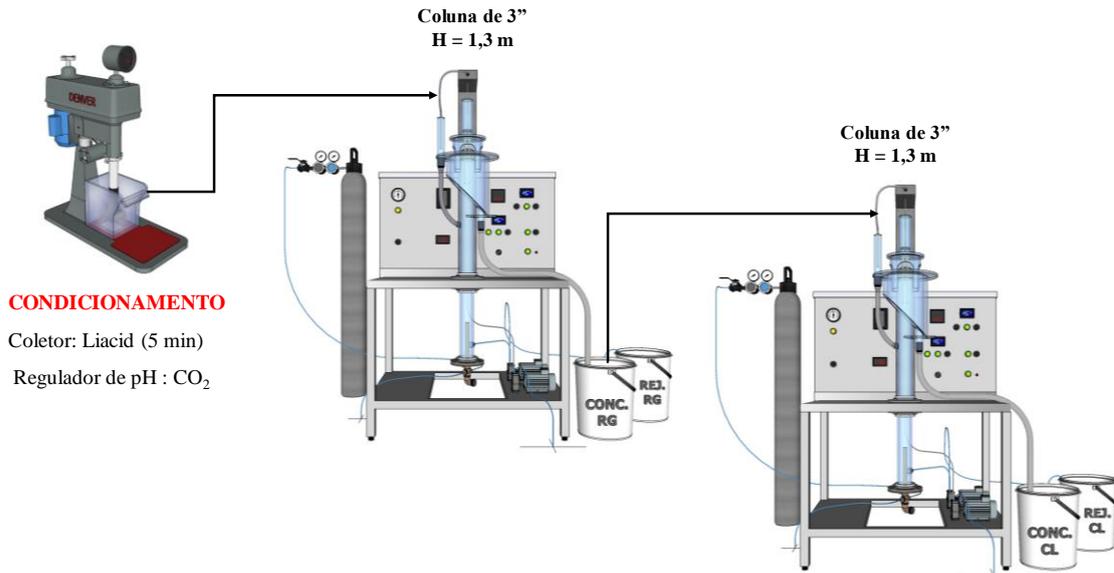


Figura 18. Fluxograma simplificado do circuito aberto empregado nos estudos de flotação *rougher/cleaner*, do fluxo finos em coluna de 3”.

Os flotados e os afundados de cada ensaio foram filtrados, secos, pesados e enviados para a análise química, através da técnica de fluorescência de raios X (FRX)

#### 4.3.3.4 ESTUDOS DE FLOTAÇÃO EM ESCALA PILOTO (Mini Planta Piloto)

A Figura 23 apresenta o fluxograma simplificado adotado nos estudos de flotação em coluna de 3” e 2” considerando a configuração *rougher/cleaner* de flotação de calcita do fluxo de grossos. Foram utilizadas duas colunas, sendo uma com diâmetro interno de 3” com o borbulhador do tipo tubo poroso e outra coluna de 2” com borbulhador tipo tubo de cavitação. Foram utilizados dois tanques de 50L para o armazenamento da polpa e duas células mecânicas que fazem parte do sistema de flotação da Mini Planta Piloto (MPP) para o condicionamento com o reagente coletor (Figura 19, 20 e 21).

A polpa contendo entre 40 - 50% de sólidos em peso foi armazenada em dois tanques pulmão com capacidade de 50 L cada dotado de agitador mecânico com controle de velocidade variável e bomba peristáltica utilizada tanto para recirculação da polpa no tanque como para alimentação do circuito de condicionamento (Figura 20).

A partir do tanque pulmão a polpa foi enviada até o primeiro tanque de condicionamento onde é adicionado o coletor, com bombas peristálticas dosadoras *Watson-Marlow* com ajuste de vazão regulado no sistema digital da bomba. O sistema de condicionamento para o coletor continha duas células de flotação da MPP de onde foi retirado o estator e mantido apenas o rotor para otimizar o sistema de agitação para o condicionamento. As duas células são ligadas em

série e com tempo médio de residência em cada uma em torno de 4 minutos, e o reagente é dosado na primeira célula (Figura 19). As duas células possuem controle de ajuste da rotação e a transferência da polpa entre as células usadas para o condicionamento foi realizada com o uso de bombas peristálticas. Após o condicionamento com o reagente, a polpa é bombeada até uma terceira célula, com as mesmas características das células de condicionamento onde a polpa é diluída até 20% de sólidos em peso com adição de água com vazão controlada por uma bomba peristáltica. Após a diluição, a polpa é então enviada para a coluna de flotação.

As colunas de flotação possuem diâmetro de 3” e 2” e altura 2 m com ajuste de controle de injeção de ar/ CO<sub>2</sub> e água de lavagem feito através de rotômetros. O controle da altura da camada de espuma foi realizado através da variação da vazão da bomba de retirada do rejeito que é controlada por um sensor de medição de pressão instalado na coluna (Figura 21 e 22).

A altura da camada de espuma em todos os ensaios variou entre 20-25 cm; a taxa de alimentação variou entre 8,0 e 11,0 kg/h de sólidos base seca e o tempo médio de residência da polpa na coluna de flotação variou entre 9 a 12 minutos para ambas as etapas (rougher e cleaner). A Figura 22 apresenta fotografias do sistema de flotação empregado.

O critério de amostragem foi que após ajustado o nível desejado da variável de estudo, dava-se o intervalo de uma hora para que fosse estabelecido o estado estacionário do processo e então era tomada uma amostra simultânea do fluxo do flotado e outra do fluxo do afundado por um tempo de 10 minutos. As amostras de polpa dos produtos da flotação foram pesadas, secadas em estufa a temperatura entre 80-100 °C e foram preparadas alíquotas para análises químicas através da técnica de fluorescência de raios X (FRX). Com os dados dessas amostragens foram calculados todos os parâmetros de processo, como balanços de massa e metalúrgico, tempos de residência, capacidade de transporte, etc.

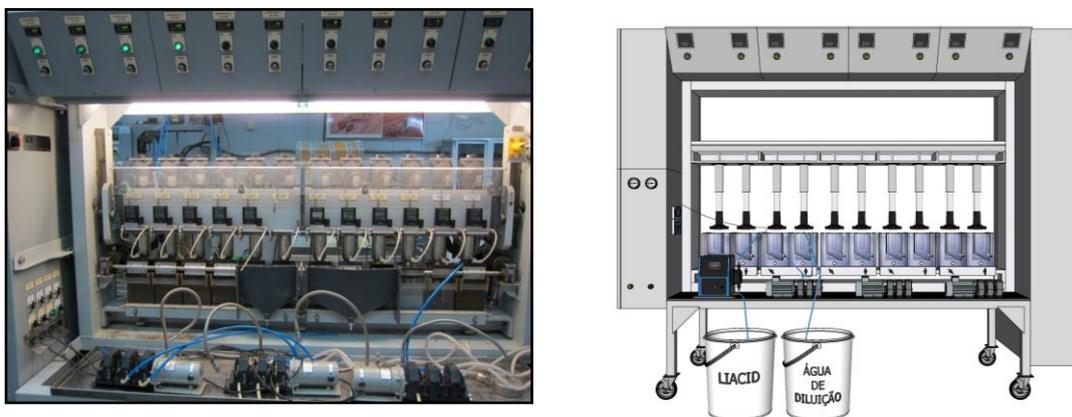


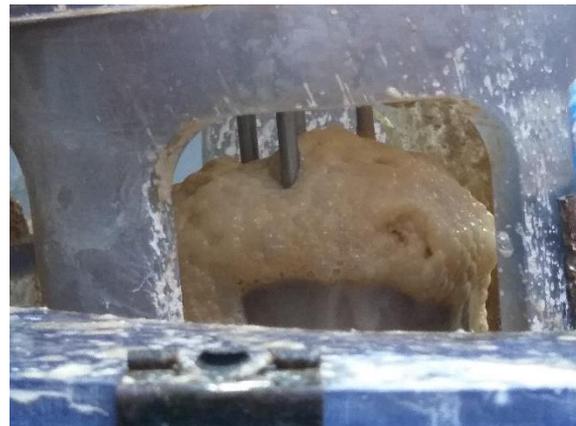
Figura 19. Detalhe dos dois tanques de condicionamento com os reagentes e tanque de diluição da polpa para alimentação à coluna de flotação.



Figura 20. Tanque de preparação de polpa que alimenta o condicionamento.



(a)



(b)

Figura 21. (a) Vista parcial da coluna de flotação de 3" e de 2" utilizada para os estudos de flotação considerando apenas a etapa *rougher/cleaner* (b) e detalhe da interface polpa/espuma e zona de transbordo do fluxo do flotado.

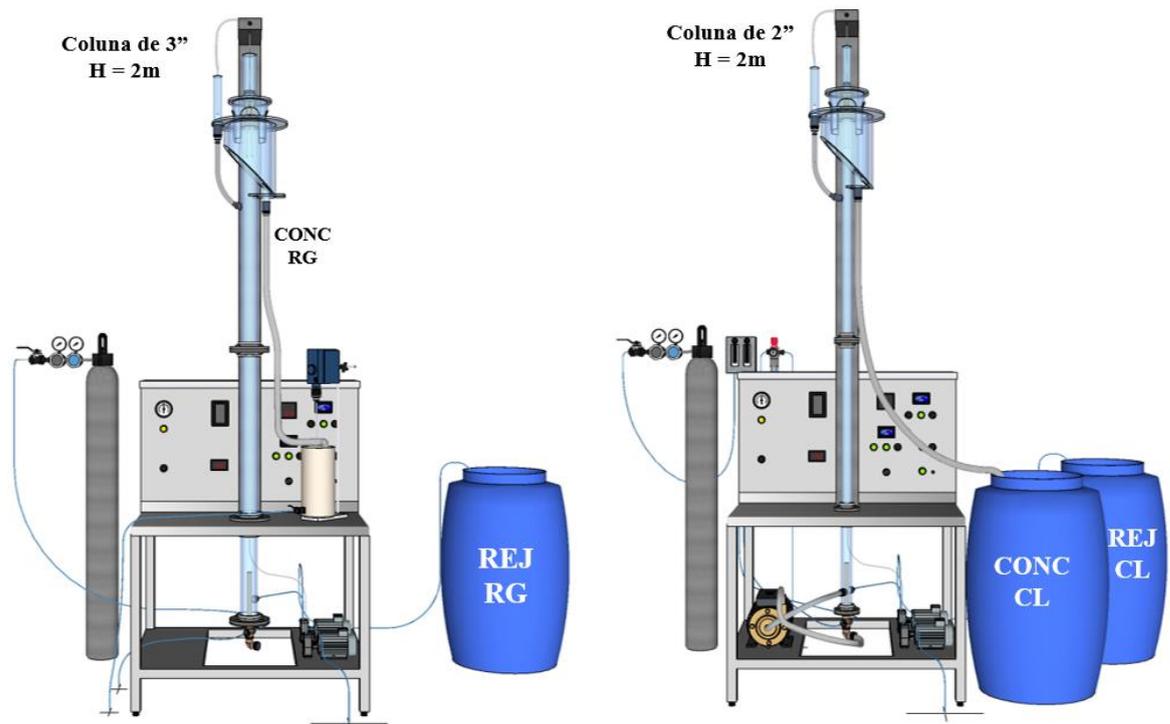


Figura 22. Colunas de flotação de 3" e de 2" utilizadas para os estudos de flotação considerando apenas a etapa *rougher/cleaner*.

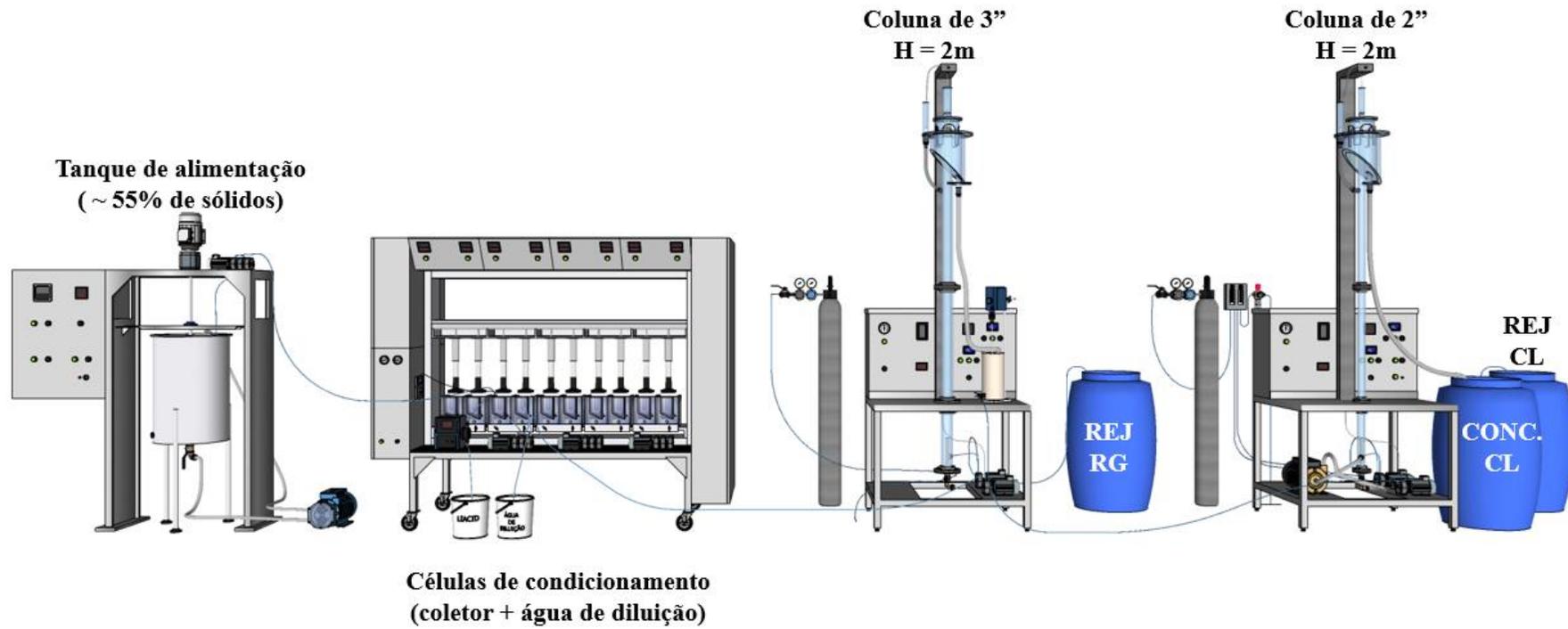


Figura 23. Fluxograma simplificado do circuito empregado nos estudos de flotação em coluna de 3" e 2" considerando as etapas *rougher/cleaner*.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos conduzidos com a amostra de Santa Quitéria. A caracterização da amostra ROM é apresentada na seção 5.1. e caracterização e os resultados dos estudos de peneiramento, moagem e deslamagem na seção 5.2. Por fim, as duas últimas seções são destinadas a apresentação e discussão dos resultados dos ensaios de flotação realizados em células mecânica (Seção 5.3) e em coluna (Seção 5.4) para ambos os fluxos, finos e grossos.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA DA AMOSTRA (ROM)

A amostra de Santa Quitéria foi caracterizada quanto a sua composição química (por meio de FRX), mineralógica (DRX, MEV e MLA) e parâmetros físicos (densidade, granulometria).

A densidade da amostra determinada por picnometria de hélio foi de 2,9 g/cm<sup>3</sup>. Na Tabela 7 é apresentado o resultado dos principais óxidos contidos no minério ROM, os mais abundantes são o CaO com 47,7%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 17,8% e por último o SiO<sub>2</sub> com 8,4% apresentando a relação de CaO/ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (RCP) de 2,7. Estes óxidos compõem 74% da amostra.

Tabela 7. Composição química da amostra ROM expressos na forma de óxidos.

RCP	Teor (%)								
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	TiO <sub>2</sub>
2,7	17,8	47,7	8,4	2,0	2,7	0,2	0,6	0,1	0,2

A Tabela 8 apresenta distribuições mássicas e teores dos principais óxidos obtidos para cada fração granulométrica, após peneiramento à úmido da amostra de ROM britada abaixo de 3,36 mm. Foi observado que o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, em geral, decresce no sentido das frações mais finas com valor de 20% para as frações mais grossas (2,8 a 1mm) atingindo 14% nas frações mais finas (45 a 20 µm). Este mesmo comportamento foi analisado no estudo desenvolvido por Albuquerque (2010) para o minério de Santa Quitéria. Já a distribuição granulométrica apresentada no estudo realizado por Aquino e Furtado (1985) o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é crescente no sentido das frações mais finas, apresentando teor de 7% de teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a malha de 212 µm e 18% de teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na malha de 37 µm. O contrário acontece com os principais contaminantes, o teor dos óxidos de SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cresce no sentido das frações mais finas. Com relação à distribuição mássica, 77% da massa ficou retida na fração de 104 um e 23% abaixo desta fração. A Figura 23 apresenta o gráfico da distribuição granulométrica da amostra

ROM. Verifica-se que 12% da massa é passante na malha de 20 um e 23% é passante em 104 um.

Tabela 8. Análise química em função da faixa granulométrica e o percentual dos elementos químicos expressos em forma de óxidos no ROM.

<b>BALANÇO</b>			<b>TEOR (%)</b>								<b>RCP</b>
Abertura, um	Distribuição (%)	Acumulada (%)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
2840	3,4	3,4	20,2	51,1	5,6	1,6	1,6	0,1	0,3	0,1	2,5
2400	6,3	9,7	19,6	52,1	5,6	1,9	1,6	0,1	0,4	0,1	2,7
2000	9,2	18,9	19,4	51,2	6,1	1,6	1,5	0,1	0,3	0,1	2,6
1700	3,7	22,6	20,3	50,9	6,0	1,7	1,5	0,1	0,3	0,1	2,5
1420	8,3	30,9	19,5	51,2	5,9	1,7	0,4	0,1	0,4	0,1	2,6
1200	4,8	35,7	19,2	51,1	5,9	1,6	1,3	0,1	0,3	0,1	2,7
1000	3,9	39,6	19,0	49,8	5,9	1,6	1,3	0,1	0,3	0,1	2,6
850	4,7	44,3	18,6	49,6	6,3	1,6	1,5	0,1	0,4	0,1	2,7
710	3,8	48,1	18,1	49,2	6,8	1,7	1,5	0,1	0,4	0,1	2,7
600	5,2	53,3	16,9	51,4	5,9	1,7	1,6	0,1	0,4	0,1	3,0
500	3,7	57,0	17,3	50,2	6,5	1,7	1,7	0,1	0,4	0,1	2,9
425	2,9	59,9	16,7	49,7	6,9	1,7	1,8	0,1	0,4	0,1	3,0
355	2,4	62,3	16,3	48,9	7,6	1,8	2,4	0,1	0,6	0,1	3,0
300	2,0	64,4	16,5	48,9	7,7	1,8	2,3	0,2	0,5	0,1	3,0
250	2,8	67,2	17,2	48,3	8,0	1,8	2,3	0,2	0,5	0,1	2,8
212	1,8	69,0	17,4	48,2	7,9	1,9	2,4	0,2	0,5	0,1	2,8
180	2,8	71,8	17,3	48,7	7,5	1,9	2,2	0,2	0,5	0,1	2,8
150	1,9	73,7	17,1	48,6	7,8	2,0	2,6	0,2	0,5	0,1	2,8
125	1,2	75,0	17,5	46,3	8,5	2,0	2,8	0,2	0,6	0,1	2,6
104	2,0	77,0	15,7	47,4	8,7	2,0	3,3	0,2	0,6	0,1	3,0
90	1,6	78,6	14,5	46,3	10,0	2,2	4,1	0,2	0,7	0,1	3,2
74	1,2	79,8	17,1	50,2	7,0	2,2	2,4	0,2	0,5	0,1	2,9
63	1,5	81,3	15,9	49,1	8,2	2,3	3,1	0,2	0,5	0,1	3,1
53	0,3	81,6	13,9	50,1	8,0	2,7	3,3	0,2	0,5	0,1	3,6
45	2,6	84,3	14,7	47,6	9,4	2,6	3,9	0,3	0,7	0,1	3,2
37	0,1	84,4	14,7	46,2	9,9	3,0	4,4	0,3	0,8	0,1	3,1
20	3,5	87,9	14,6	42,3	13,2	2,6	5,8	0,3	1,0	0,1	2,9
<20	12,1	100,0	13,9	33,6	19,1	4,6	8,3	0,2	1,4	0,1	2,4
<b>Alim.</b>	100		17,5	47,8	8,4	2,2	2,7	0,1	0,6	0,1	2,7

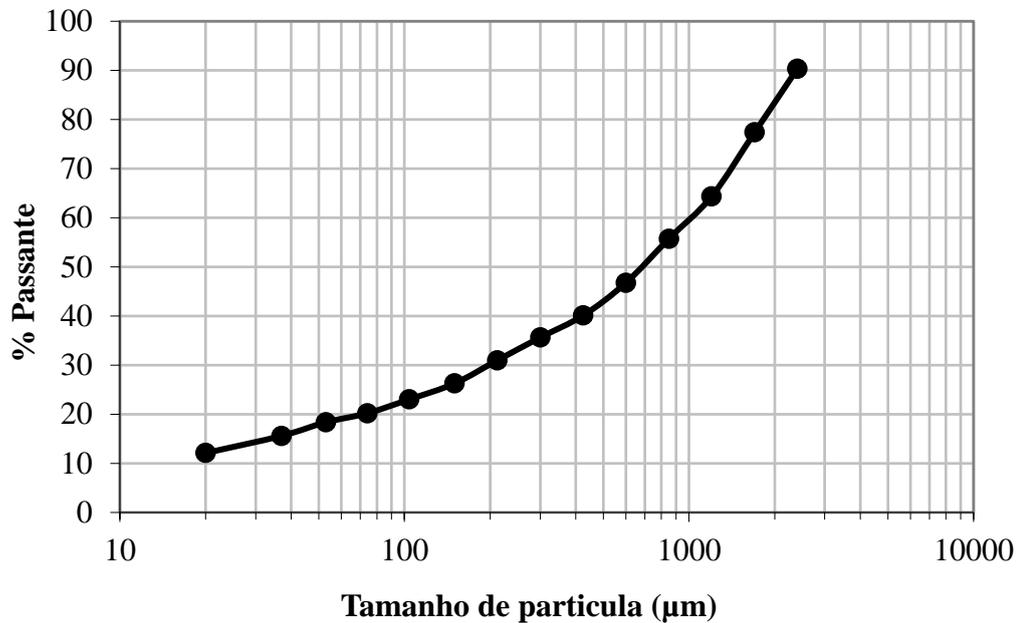


Figura 23. Distribuição granulométrica de ROM

A Figura 24 apresenta a composição mineralógica do ROM. Os três minerais mais abundantes na amostra são apatita, com teor de 47%, seguido de calcita com 39,3% e quartzo com 5,2%, perfazendo apenas esses três minerais 91,5% do total da composição da amostra. Os demais minerais identificados na amostra foram a muscovita com teor de 2,7%, dolomita (0,6%), caolinita (2,7%), montmorillonita (1,9%), microclínio (0,6%). Este resultado está compatível com análise mineralógica obtida por Aquino e Furtado (1985) que obteve como principais minerais a apatita, calcita, feldspato e quartzo o que constitui mais de 90% da amostra.

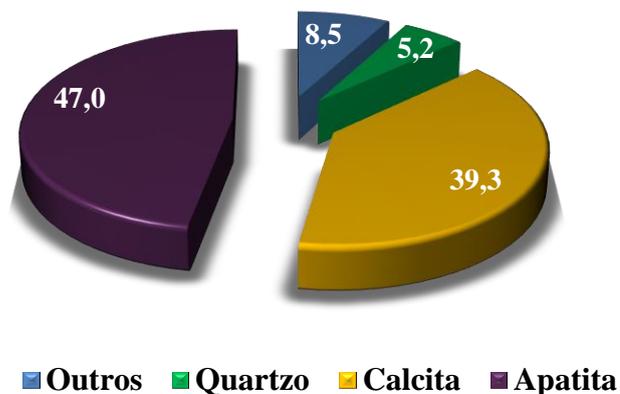


Figura 24. Composição mineralógica do ROM

A análise por MEV/EDS comprova os resultados obtidos por DRX, pois foi possível identificar a presença de apatita, calcita, quartzo, presentes no minério em estudo, como mostram as Figuras 25, 26 e 27. A imagem de elétrons retroespalhados (BSED) da apatita na Figura 25 mostra o intercrescimento fino com quartzo, e na Figuras 26 com zircão (predominante), mas também com quartzo e um filossilicato, provavelmente biotita ou celadonita. Tanto quartzo quanto zircão devem ter sido reconhecidos como mineral diferente pelo nível de cinza, mas se a inclusão for fina pode se situar abaixo da resolução espacial da análise.

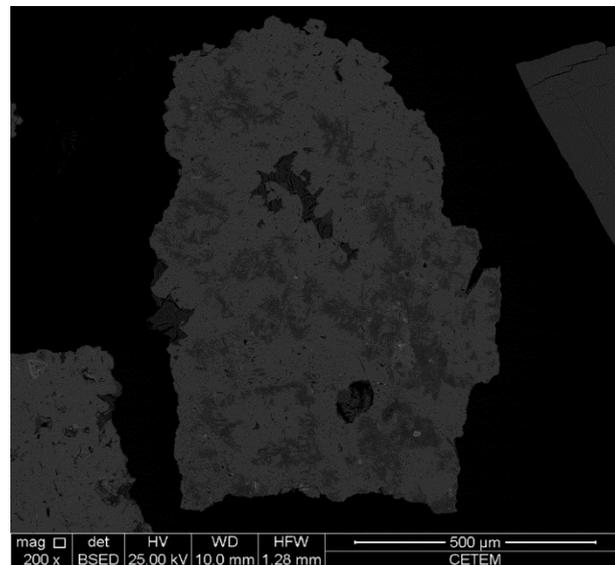


Figura 25. Apatita-(CaF) porosa com inclusões de quartzo mais escuro e zircão mais claro. Santa Quitéria (1000x850 µm).

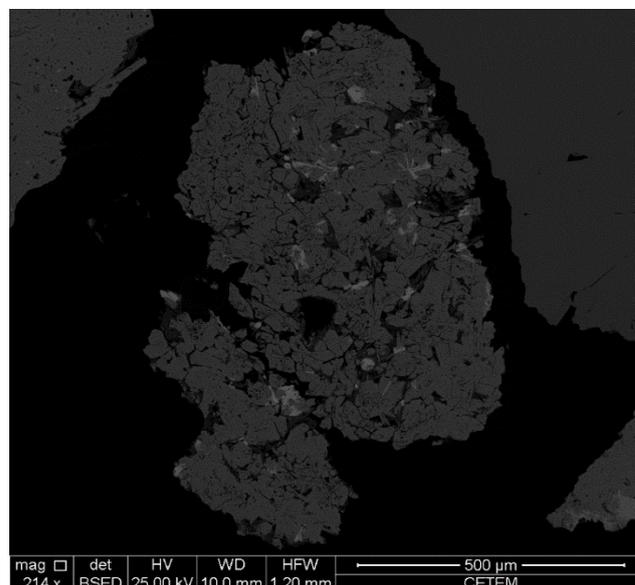


Figura 26. Apatita-(CaF) muito porosa com inclusões de quartzo e filossilicato (mica) mais escuro e zircão mais claro. Santa Quitéria (500x300 µm).

A forma de ocorrência mais comum da apatita contida nesse minério é, relativamente, xenomórfica (sem forma definida), muito fraturada, considerando que a observação foi realizada em material particulado (< 1 mm). Essas fraturas podem ser observadas nas Figuras 26, 27 e 28. Uma explicação plausível para o aparecimento dessas fraturas pode ser devido a gênese do minério. As partículas de apatita nas frações finas (-104+74  $\mu\text{m}$ ) apresentaram um fraturamento expressivo (Figura 27), também é possível que este seja consequência do processo de intemperismo.

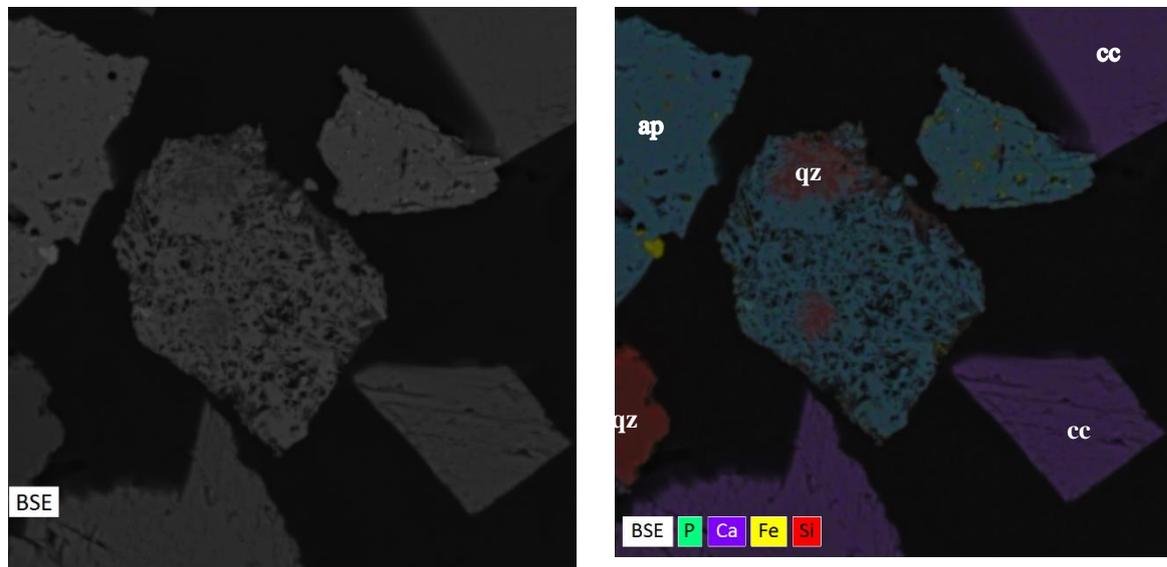


Figura 27. Apatita-(CaF) porosa com inclusões mais escuras de quartzo e o mineral calcita (cc) (roxo). Santa Quitéria (104x74  $\mu\text{m}$ ).

Os carbonatos são os minerais de ganga mais relevantes neste minério. A calcita apresenta-se majoritariamente liberada (92%), com baixa porcentagem com associação à apatita (4,6%).

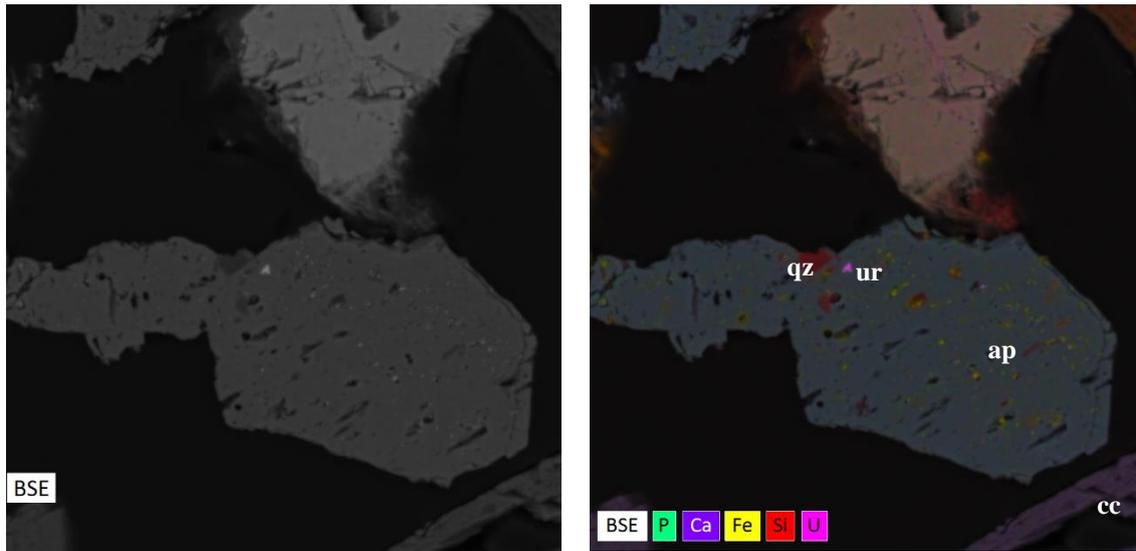


Figura 28. Apatita-(CaF) porosa com inclusões mais escuras de quartzo (qz) e urânio (ur) em tom claro (rosa) e filossilicato (mica) avermelhado. Santa Quitéria (104x74  $\mu\text{m}$ ).

Entende-se por liberação a condição na qual as espécies minerais presentes em um minério estão livres umas em relação às outras, considerando-se livre a espécie que está representada somente por partículas monominerais, ou seja, de mesma composição química. As partículas polimineriais, constituídas por mais de uma espécie, são denominadas mistas, e podem ser binárias, ternárias, e assim por diante, conforme o número de minerais presentes. No contexto da tecnologia mineral, a liberação por composição é importante para processos como separação gravítica e separação magnética, enquanto a liberação por superfície livre tem importância em flotação e lixiviação, entre outros. A liberação por superfície livre indica qual a área percentual da superfície externa da partícula que é ocupada pelo mineral de interesse, sendo o restante da superfície ocupado por ganga. Assim, uma classe de liberação por superfície de 70% é composta por partículas com 70% de sua superfície externa ocupada pelo mineral-minério e 30% da área externa composta por ganga.

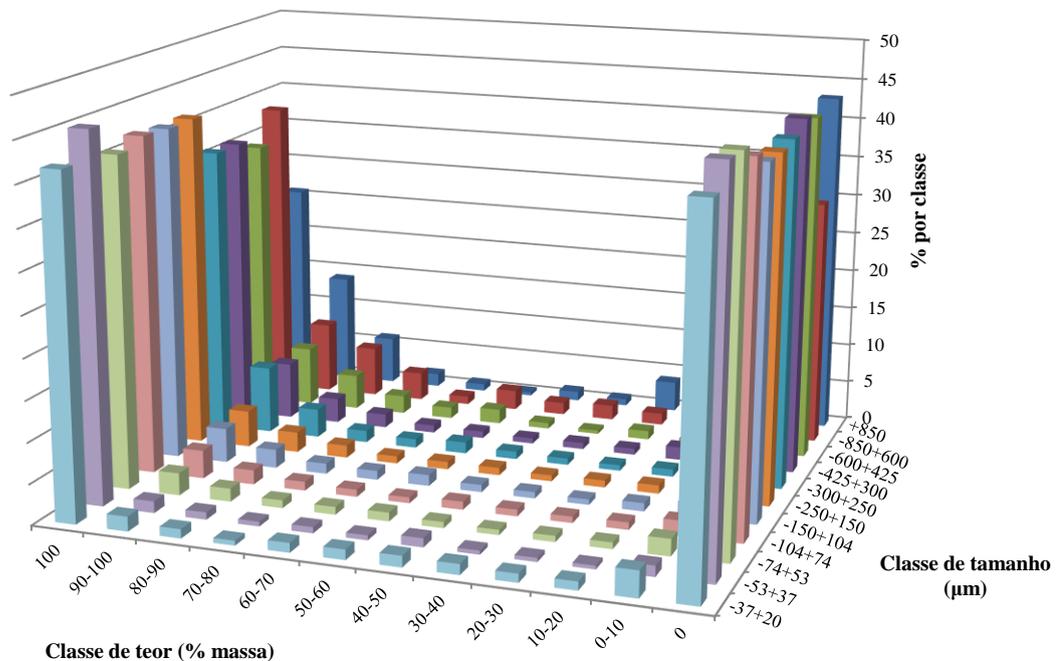
Segundo Neumann *et al.* (2010) e Lin e Miller (1996), o espectro de liberação consiste na distribuição de composições mineralógicas de partículas em uma população. O mesmo permite quantificar a quantidade de partículas de ganga e mineral-minério liberadas, assim como as quantidades relativas de partículas mistas. Para elaboração do espectro de liberação geralmente são consideradas doze classes de teor: 0%, 0-10%, 10-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-60%, 60-70%, 70-80%, 80-90%, 90-100%, 100% (Neumann et al; 2010).

Os gráficos das Figuras 29a, 29b, 30a e 30b apresentam os espectros de liberação da apatita e da calcita obtidos no MLA, para o ROM britado a 1,0 mm para o minério de Santa Quitéria. Os resultados foram obtidos por liberação por superfície livre, visto que esta é mais aplicável para

a flotação, e para a elaboração do espectro de liberação foram consideradas as dozes classes de teor, de 0 a 100% com intervalo entre as classes de 10%.

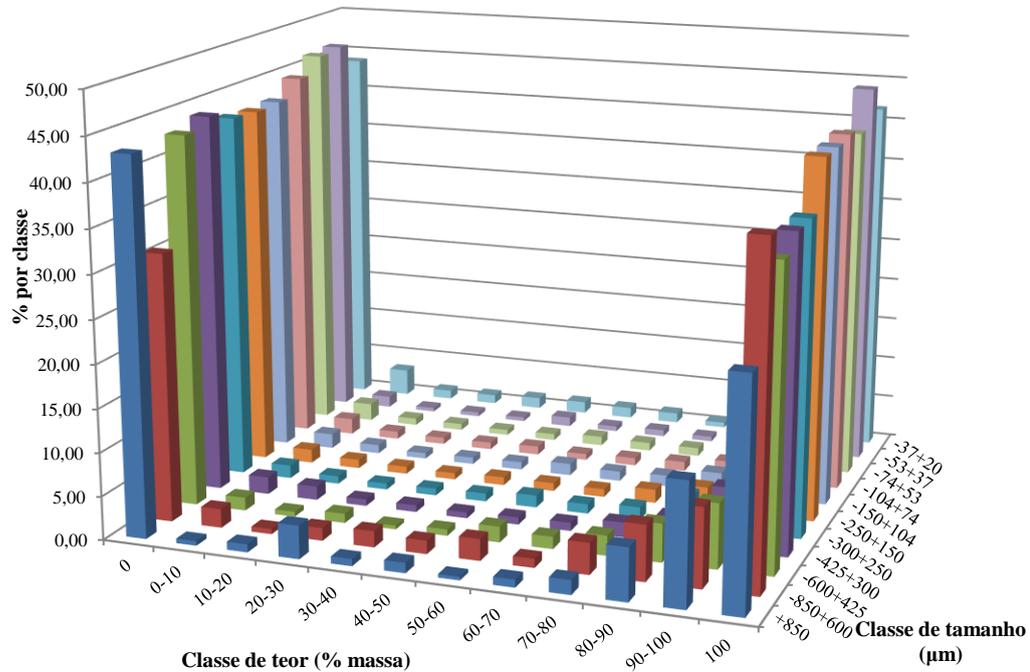
Os gráficos das Figuras 29a e 29b apresentam os espectros de liberação da apatita. Avaliando-se o espectro de liberação de Santa Quitéria, de maneira geral é possível identificar que o processo de liberação já está bem avançado em 850  $\mu\text{m}$ . Na Figura 29a constatou-se que no intervalo das frações -250+150  $\mu\text{m}$  a -37+20  $\mu\text{m}$  aproximadamente 42% da apatita encontram-se livres de associações. As apatitas que contêm no máximo 10% de outros minerais associados são de 13% para a fração de 850  $\mu\text{m}$  e este valor decresce com a frações atingindo até 1,8% no intervalo das frações de -37+20  $\mu\text{m}$ . Foi observado na Figura 29b a ganga se encontra praticamente liberada, com uma média de 43% de ganga livre de associação com outros minerais e um valor de 1,8 % contendo 10% de outros minerais.

**Liberação - Apatita versus ganga**



(a) Espectro de liberação da apatita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA - Santa Quitéria.

### Liberação - Ganga *versus* apatita

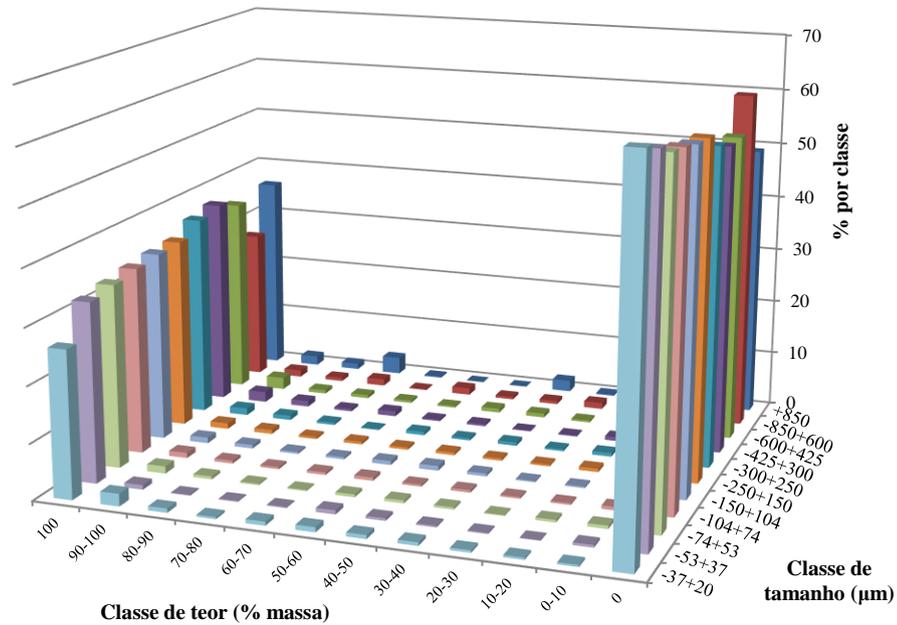


(b) Mesmo espectro de liberação da apatita da figura anterior, rotacionado 180°.

Figura 29. (a) Espectro de liberação da apatita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA – Santa Quitéria; (b) Mesmo espectro de liberação da apatita da figura anterior, rotacionado 180°.

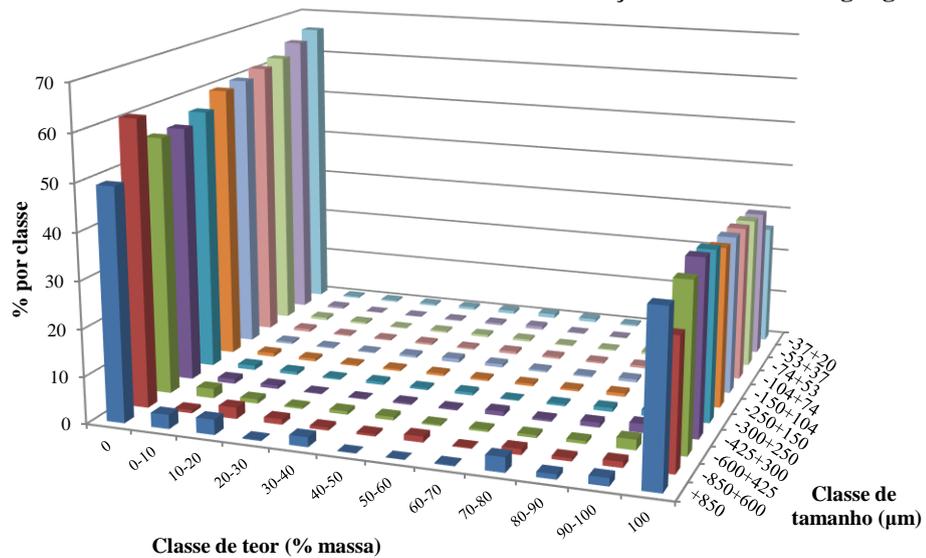
Os gráficos das Figuras 30a e 30b apresentam os espectros de liberação da calcita, obtidos no MLA, para o ROM britado a 1,0 mm. Avaliando-se o espectro de liberação de Santa Quitéria, de maneira geral é possível identificar que a calcita se encontra totalmente liberada, livre de associações de outros minerais, ao longo de toda faixa granulométrica ressaltando que não haverá problema, com relação à liberação, para a sua remoção via flotação. Foi observado na Figura 30b que a ganga também se encontra totalmente liberada, livre de associações com outros minerais.

### Liberação - Calcita versus ganga



(a) Espectro de liberação da calcita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA - Santa Quitéria.

### Liberação - Calcita versus ganga



(b) Mesmo espectro de liberação da calcita da Figura anterior, rotacionado 180°.

Figura 30. (a) Espectro de liberação da calcita para as diferentes classes de tamanho medido por MLA – Santa Quitéria; (b) Mesmo espectro de liberação da apatita da Figura anterior, rotacionado 180°.

As partículas de calcita liberadas (classe de 100%), que correspondem a até 90% da massa do minério, podem ser removidas para o flotado, sem implicar em perdas significantes de apatita, como mostra a curva distribuição cumulativa e classe de liberação (Figura 31).

Analisando de forma geral os espectros gerados para a calcita e apatita, foi observado que ambos os minerais estão liberados em praticamente toda a faixa granulométrica, sendo mais expressivo no intervalo de -250+150  $\mu\text{m}$  a -74+53. Portanto é possível concluir que o processo de liberação da apatita neste minério ocorre na granulometria mais grossa do minério, sendo esta característica favorável, já que a moagem convencional (barras e bolas) é suficiente para promover a liberação. Logo, para o desenvolvimento deste trabalho optou-se em realizar a moagem do material em 80% passante em 106  $\mu\text{m}$ , visto que de acordo com a Figura 29a nesta faixa granulométrica apenas 3,5% da apatita contém 10% de minerais associados (coluna em rosa claro).

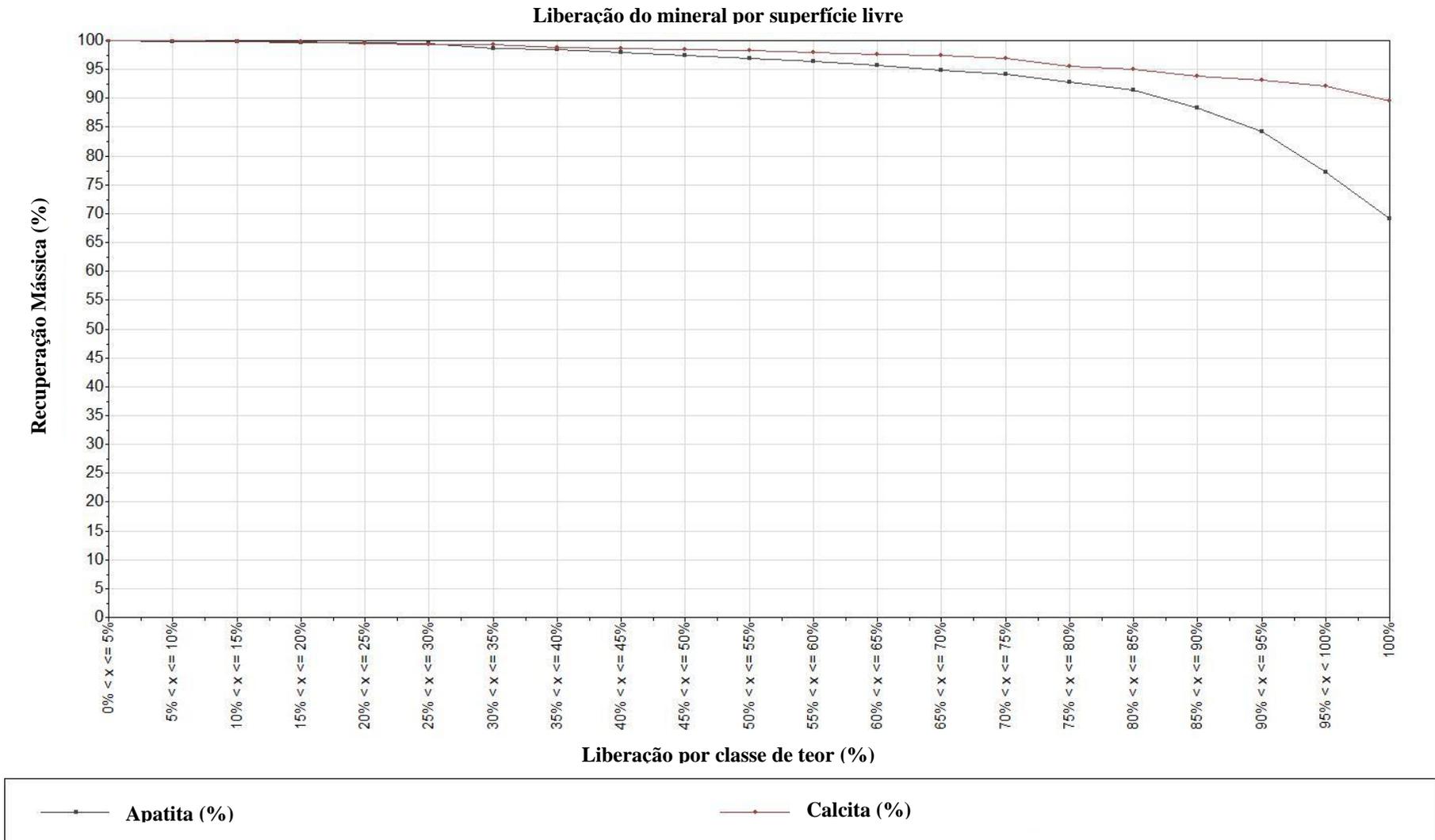


Figura 31. Curva de projeção de recuperação global da apatita e calcita *versus* liberação por classes. A curva vermelha representa a distribuição da calcita e a curva preta a distribuição da apatita.

## 5.2 PENEIRAMENTO, MOAGEM E DESLAMAGEM

### ✓ CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA: FLUXO DE FINOS

A Tabela 9 apresenta distribuições mássicas e teores dos principais óxidos obtidos para cada fração granulométrica, do produto *undersize*, após a etapa de classificação na peneira de 106  $\mu\text{m}$ . Foi observado que o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em geral, decresce no sentido das frações mais finas com valor de 15% para a fração de 106  $\mu\text{m}$  atingindo 13% abaixo de 20  $\mu\text{m}$ . O contrário acontece com os principais contaminantes, o teor dos óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cresce no sentido das frações mais finas. O produto *undersize* alimentou a etapa de deslamagem contendo 14% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 16% de  $\text{SiO}_2$  e 7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , configurando portando um material mais “pobre” com relação à alimentação que apresenta 17,8% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 8,4% de  $\text{SiO}_2$  e 2,7  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Tabela 9. Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes no *undersize*.

UNDERSIZE											
BALANÇO			TEOR (%)								RCP
Mesh	Abertura, $\mu\text{m}$	Distribuição (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	TiO <sub>2</sub>	MgO	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
150	106	13,0	15,0	50,2	7,8	2,5	2,7	0,2	0,6	0,1	3,3
200	74	8,9	14,9	48,6	8,8	2,5	3,5	0,2	0,7	0,1	3,3
270	53	13,0	12,8	45,9	11,3	2,7	5,1	0,2	1,0	0,1	3,6
400	37	12,4	13,2	41,4	14,3	2,3	6,6	0,2	1,3	0,1	3,1
635	20	9,9	13,8	39,4	15,8	2,2	7,1	0,2	1,3	0,1	2,9
< 635		42,9	13,4	33,8	19,7	3,9	8,5	0,2	1,5	0,1	2,5
<b>ALIMENTAÇÃO</b>		100	13,9	38,1	16,2	3,1	7,2	0,2	1,3	0,1	2,7

A Figura 32 apresenta a composição mineralógica do produto *undersize*. Os três principais minerais na amostra são apatita, com teor de 41%, seguido de calcita com 36% e quartzo com 6%, perfazendo apenas esses três minerais 83% do total da composição da amostra. Os demais minerais identificados na amostra foram a muscovita com teor de 4,5%, caolinita (4,9%), montmorillonita (7,3%), microclínio (0,5%). Comparando com a caracterização mineralógica do ROM foi observado que houve um aumento dos contaminantes, principalmente dos silicatos, filossilicatos (micas) e argilomineral, o que corroboram os resultados dos óxidos obtidos na granuloquímica.

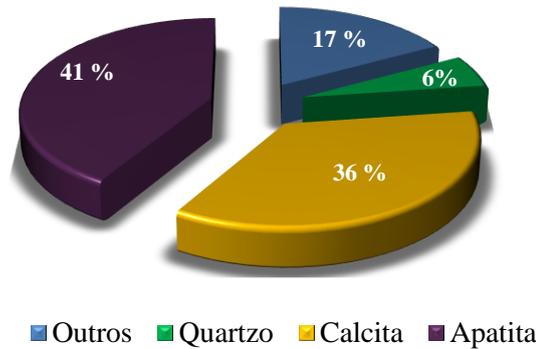


Figura 32. Composição mineralógica do *undersize*.

A Figura 33 apresenta a distribuição granulométrica do produto *undersize*. Verifica-se que 80% da massa é passante na fração de 75  $\mu\text{m}$  e 42% é passante na fração de 20  $\mu\text{m}$ . A distribuição granulométrica obtida através do Malvern o *undersize* apresenta 32% de massa passante em 10  $\mu\text{m}$  (ANEXO A). Esta fração, denominada de lama natural, foi retirada através da deslamagem.

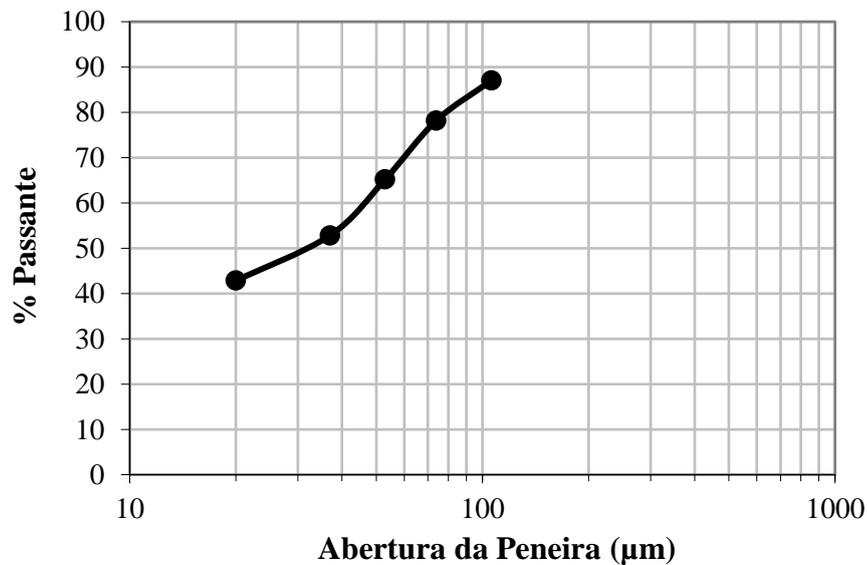


Figura 33. Distribuição granulométrica do *undersize*.

O produto *undersize* seguiu para a etapa de deslamagem para a retirada da lama natural do minério. Para melhor avaliar a eficiência da deslamagem foram coletadas amostras das correntes de *underflow* e *overflow* dos dois estágios visando determinação da distribuição granulométrica de cada corrente, balanço de massa, porcentagens de sólidos, análise química dos elementos de interesse, dentre outros.

Na Tabela 10 são apresentados os resultados do balanço de massa, de partição, de porcentagem de sólidos, de massa específica e dados de eficiência para os ensaios realizados com o hidrociclone AKW em diferentes pressões de alimentação para os dois estágios de deslamagem. Foi observado que na condição otimizada a recuperação em massa na deslamagem do primeiro estágio atinge um patamar em torno de 83% com 400 KPa de pressão de alimentação e no segundo estágio chegou-se a 86% de recuperação em massa em 100 KPa de pressão. A recuperação global em massa nesta etapa foi de 71,1%. As porcentagens de sólidos obtidas no *underflow* e *overflow* ficaram em torno de 31% e 2% no primeiro estágio, respectivamente e 40% e 1% no segundo estágio. Considerando a partição corrigida, subtraindo o arraste de partículas finas pela água para o *underflow* obtém-se ( $E'_T$ ) de 79% no primeiro estágio e 84% no segundo estágio.

Tabela 10. Resultados da deslamagem utilizando o hidrociclone AKW de 40 mm com diferentes pressões.

Estágio	Apex	Vortex	P (kPa)	Tempo (s)	Corrente	mp (g)	ms (g)	ma (g)	Vp (ml)	Qp (L/h)	Wp (kg/h)	Ws (kg/h)	% Ws	% sol.	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	E <sub>T</sub> (%)	R <sub>L</sub> (%)	E' <sub>T</sub> (%)
<b>1º estágio</b>	5,5	10	400	7,1	<i>overflow</i>	4700	104	4596	4632	2348	2383	53	17	2	1,0	83	20	79
					underflow	1657	510	1147	1323	671	840	259	<b>83</b>	<b>31</b>	1,3			
					alimentação	6357	615	5743	5955	3019	3223	312	100	10	1,1			
<b>2º estágio</b>	4,5	10	100	7,60	<i>overflow</i>	3000	43	2957	2972	1408	1421	20	14	1	1,0	86	11	84
					underflow	634	256	378	467	221	300	121	<b>86</b>	<b>40</b>	1,4			
					alimentação	3634	298	3336	3439	1629	1721	141	100	8	1,1			

**Legenda:** P - pressão de alimentação da polpa; t - tempo; m<sub>p</sub> - massa de polpa; m<sub>s</sub> - massa de sólido; m<sub>a</sub> - massa de água; V<sub>p</sub> - volume de polpa; Q<sub>p</sub> - vazão volumétrica de polpa; W<sub>p</sub> - vazão mássica de polpa; W<sub>s</sub> - vazão mássica de sólido; % W<sub>s</sub> - partição mássica de sólidos; % sol. - porcentagem de sólidos de cada corrente;  $\rho$  - massa específica de cada corrente; E<sub>T</sub> - eficiência total do hidrociclone; R<sub>L</sub> - razão de líquido; E'<sub>T</sub> - eficiência total reduzida.

Na Figura 34 são apresentadas as curvas de distribuição granulométrica, obtidas por difração de laser, das correntes *underflow* e *overflow* do primeiro estágio (Under 1 e Over 1) e do segundo estágio (Under 2 e Over 2), assim como a alimentação (*undersize*), obtidas com a deslamagem no hidrociclone da AKW.

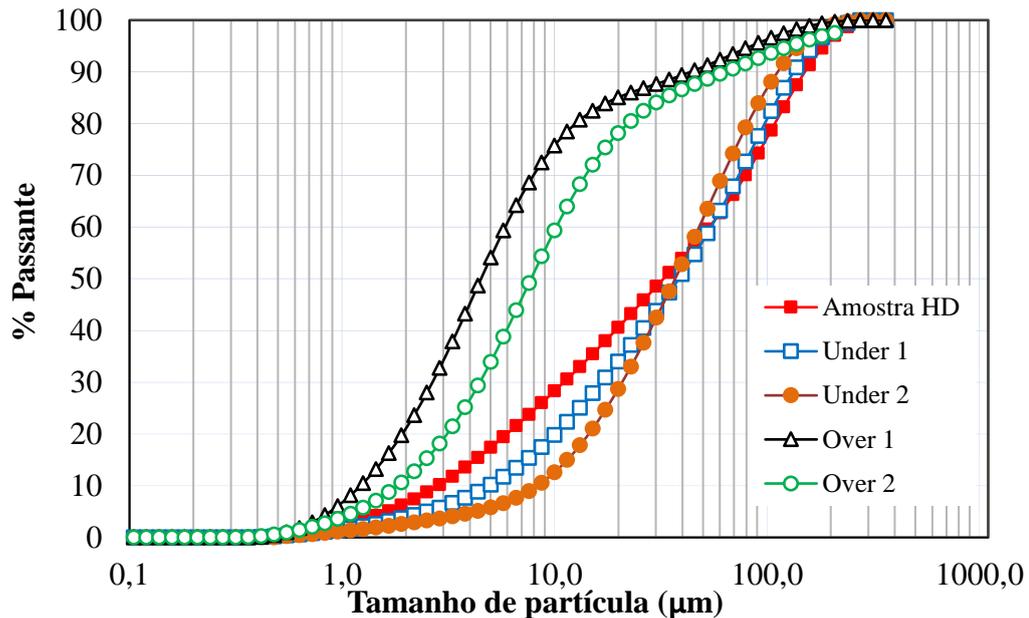


Figura 34. Distribuição granulométrica dos produtos do 1º e 2º estágio da deslamagem: *underflow 1*, *overflow 1*, *underflow 2*, *overflow 2*.

O *underflow* do segundo estágio apresenta 80% passante em 80 µm e 12% passante em 10 µm. É possível observar claramente uma diminuição da porcentagem de partículas passante em 10 µm de ~30% na alimentação para cerca de 12% na corrente Under 2 que alimenta o processo de flotação. Os resultados de distribuição de tamanho de partículas - DTP das amostras analisadas por difração laser pode ser encontradas no ANEXO B onde é possível obter mais detalhes e resultados destas análises.

Diante dos dados apresentados e analisados, concluiu-se que as melhores condições para deslamagem do minério de Santa Quitéria (fluxo de finos) obtidas no hidrociclone da AKW de 40 mm de diâmetro e *vortex* de 10 mm foi utilizando um apex de 5,5 mm no primeiro estágio na pressão de 400 KPa e *apex* de 4,5 mm no segundo estágio com pressão de alimentação de 100 KPa. Nestas condições, as recuperações globais em massa e metalúrgica de  $P_2O_5$  foram em torno de 71,1% e 80,4% respectivamente e a recuperação metalúrgica de  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  foram de 4 e 10% para esta etapa, conforme fluxograma apresentado na Figura 35 a seguir. A perda

global de  $P_2O_5$  através da lama natural na etapa foi de 19,5%. Também são apresentados os valores do diâmetro médio de corte de 50% -  $D_{(0,5)}$ , ou, de forma equivalente ao peneiramento, porcentagem passante acumulada em 50%, para cada estágio. O  $D_{(0,5)}$  do *overflow* do segundo estágio foi de 7,8  $\mu m$  e para o *underflow* do segundo estágio foi de 37  $\mu m$ .

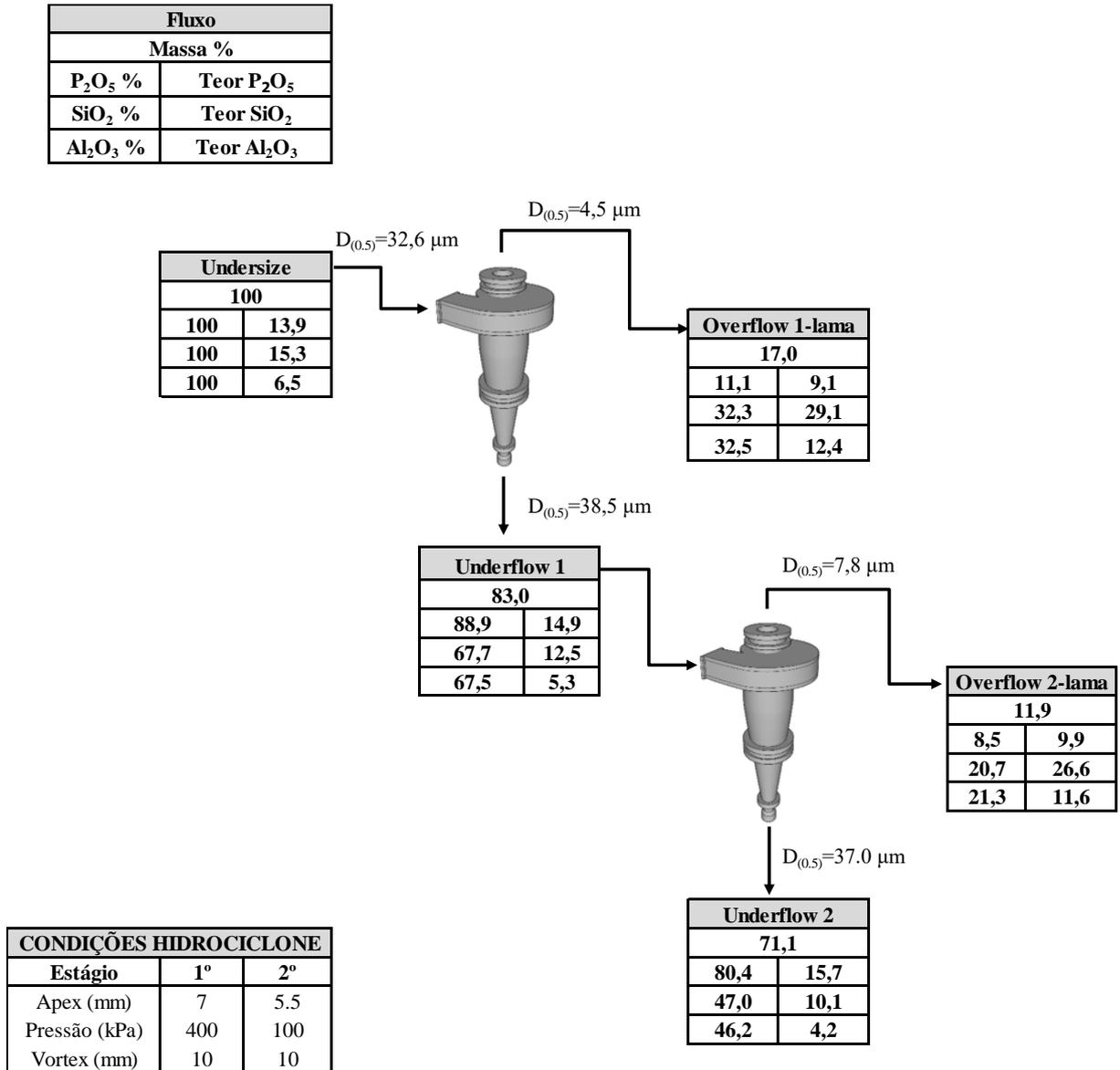


Figura 35. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de  $P_2O_5$  da etapa de deslamagem do fluxo de finos (*undersize*), minério de Santa Quitéria.

## ✓ CARACTERIZAÇÃO TECNOLÓGICA: FLUXO DE GROSSOS

A Tabela 11 apresenta distribuições mássicas e teores dos principais óxidos obtidos para cada fração granulométrica, do produto *oversize*, a fração retida após a etapa de classificação na peneira de 106  $\mu\text{m}$ . Foi observado que o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , em geral, decresce no sentido das frações mais finas com valor de 20% para a fração de 2,3 mm atingindo 18% para a fração de 106  $\mu\text{m}$ . O contrário acontece com os principais contaminantes, o teor dos óxidos de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  cresce no sentido das frações mais finas. O produto *oversize* alimentou a etapa de moagem contendo 19% de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 7,1% de  $\text{SiO}_2$  e 1,8%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comparando com os resultados no ROM é possível identificar um pequeno enriquecimento no teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 17,8% para 19% e uma pequena queda no teor dos elementos contaminantes  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De acordo com os resultados foi observado que o material mais “grosso”, com a granulometria  $>106 \mu\text{m}$  é a fração mais “rica” do minério, que possui maior teor de apatita, mineral de interesse e teores mais baixos para os contaminantes.

Tabela 11. Análise química em função da faixa granulométrica e a porcentagem dos minerais presentes no *oversize*.

OVERSIZE											
BALANÇO			TEOR (%)								RCP
Mesh	Abertura, $\mu\text{m}$	Distribuição (%)	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	TiO <sub>2</sub>	MgO	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	
8	2360	12,40	19,9	52,9	5,00	1,7	1,1	0,1	0,3	0,1	2,7
10	1700	15,02	19,3	52,1	5,10	1,7	1,1	0,1	0,3	0,1	2,7
14	1180	16,24	18,5	53,3	5,20	1,8	1,3	0,1	0,3	0,1	2,9
20	850	12,14	18,8	51,1	6,40	1,8	1,4	0,1	0,4	0,1	2,7
28	600	10,61	19,0	50,9	6,00	1,7	1,2	0,1	0,3	0,1	2,7
35	420	7,54	19,8	50,2	6,10	1,6	1,2	0,1	0,3	0,1	2,5
48	300	8,00	17,6	50,4	6,70	1,9	1,7	0,1	0,4	0,1	2,9
65	212	6,24	18,7	49,2	7,20	1,9	1,7	0,1	0,5	0,1	2,6
100	150	4,82	18,9	48,7	7,40	2,0	2,0	0,2	0,5	0,1	2,6
140	106	1,76	18,2	48,6	7,60	2,4	2,5	0,2	0,5	0,1	2,7
200	75	0,82	15,5	48,9	8,70	3,1	3,3	0,2	0,6	0,1	3,2
270	53	0,67	14,8	46,4	10,70	3,4	4,4	0,3	0,8	0,1	3,1
400	38	0,68	15,2	43,6	12,50	3,3	5,1	0,3	0,9	0,1	2,9
<400	<38	3,06	12,7	32,3	21,00	5,0	9,2	0,2	1,5	0,1	2,5
<b>ALIMENTAÇÃO</b>	100		19,0	49,1	7,1	1,7	1,8	0,1	0,4	0,1	2,6

A Figura 36 apresenta a distribuição granulométrica do produto *oversize*. Verifica-se que 80% da massa é passante na fração de 2 mm e apenas 5% é passante na fração de 106  $\mu\text{m}$  o que indica a eficiência da etapa do processo de classificação via peneiramento a úmido. A Figura 37 apresenta a composição mineralógica do produto *oversize*. Os três principais minerais na

amostra são apatita, com teor de 50%, seguido de calcita com 39% e quartzo com 7%, perfazendo apenas esses três minerais 96% do total da composição da amostra. Os demais minerais identificados na amostra foram a dolomita com teor de 0,5%, caolinita (1,4%), montmorillonita (0,7%), muscovita (0,9%). Comparando com a caracterização mineralógica do ROM foi observado que houve um aumento no teor de apatita, e uma queda nos demais contaminantes (3%), o que corroboram os resultados dos óxidos obtidos na granuloquímica.

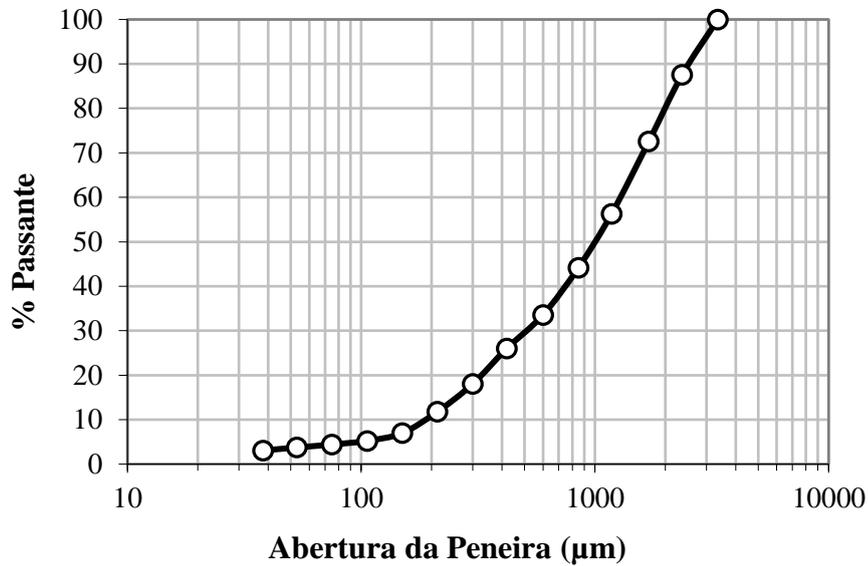


Figura 36. Distribuição granulométrica do *oversize*.

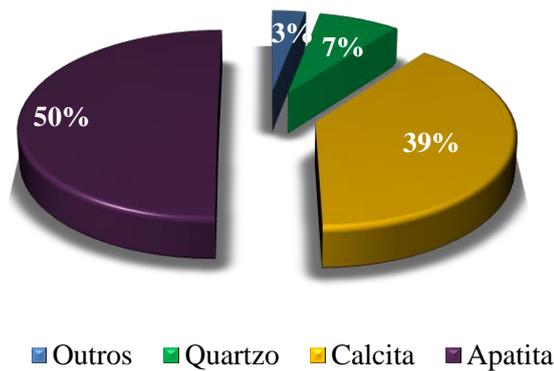


Figura 37. Composição mineralógica do *oversize*.

O balanço de massa e metalúrgico, de  $P_2O_5$  e dos principais contaminantes  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  da etapa de classificação está representado na Figura 38. Os resultados mostram que 77% da massa corresponde a fração do minério  $> 106 \mu m$  e 23% da massa corresponde ao *undersize*, fração  $< 106 \mu m$ . A recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$  no *oversize* foi de 81,9%, 67,8% e para o  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  foram de 43,2% e 67,8% respectivamente. Já a recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$  no *undersize*, fração identificada como mais “pobre” devido ao baixo teor de  $P_2O_5$  (14%), foi de 18,1% e a recuperação metalúrgica para o  $Al_2O_3$  e  $SiO_2$  foram de 56,8% e 32,2% respectivamente.

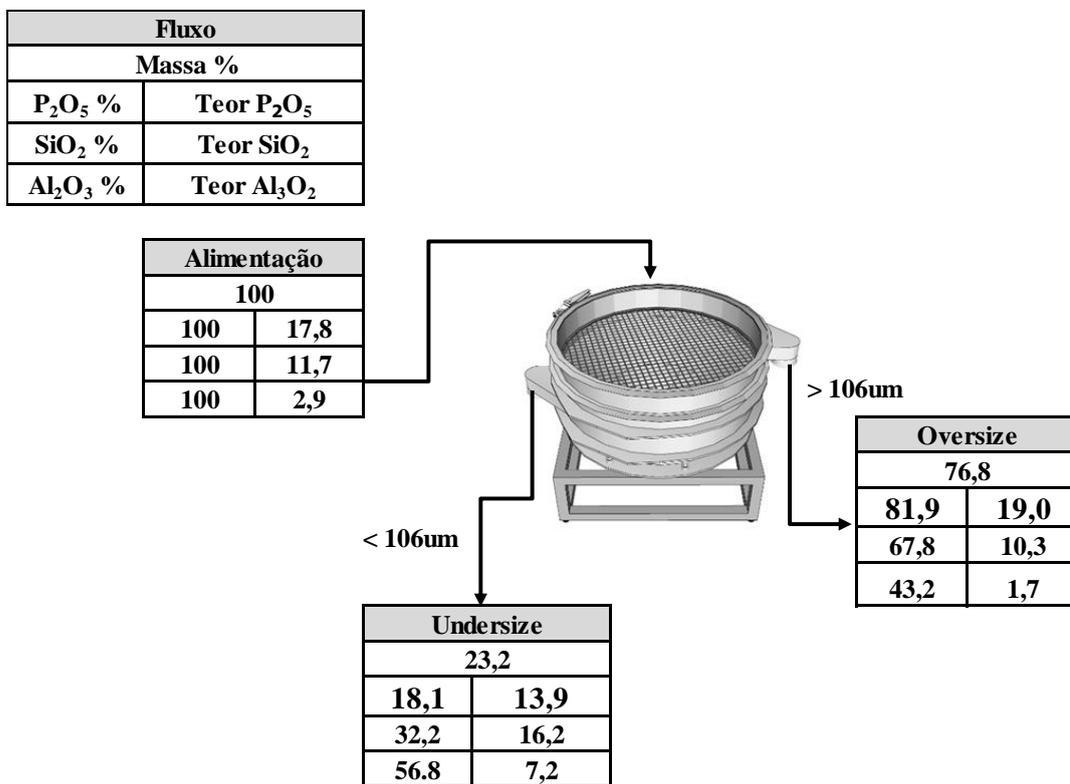


Figura 38. Balanço de massa e metalúrgico da etapa de classificação em  $106 \mu m$  (peneiramento a úmido).

O produto *oversize* seguiu para a etapa de moagem para  $P_{80} 106 \mu m$ . A Figura 39 apresenta a curva de distribuição granulométrica do produto da moagem comparando com a curva do produto *oversize* e alimentação (ROM). Verifica-se que 80% da massa é passante na fração de  $106 \mu m$  e 48% é passagem na abertura de  $38 \mu m$ .

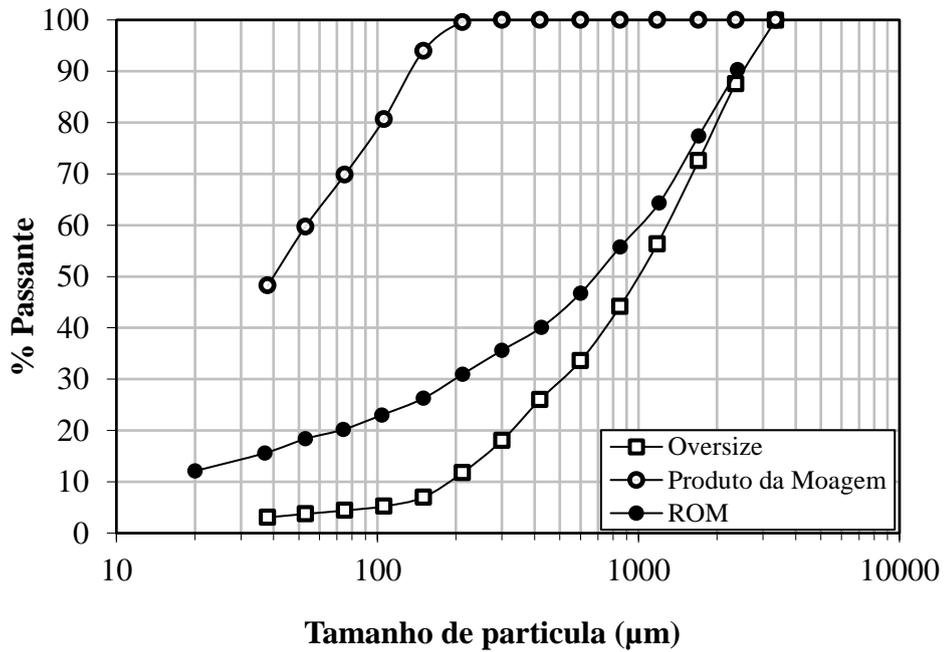


Figura 39. Distribuição granulométrica do *oversize*, ROM e produto da Moagem.

A Figura 40 mostra a curva de distribuição granulométrica dos produtos do peneiramento (*oversize* e *undersize*); da deslamagem (*overflow* e *underflow*) e do produto da moagem. O produto *undersize* obtido no peneiramento apresentou P<sub>80</sub> em 75µm. As frações de lama natural (*overflow* 1 e 2), finos (*underflow*) e grossos (produto da moagem) apresentaram d<sub>50</sub> de 8µm, 37µm e 37µm, respectivamente.

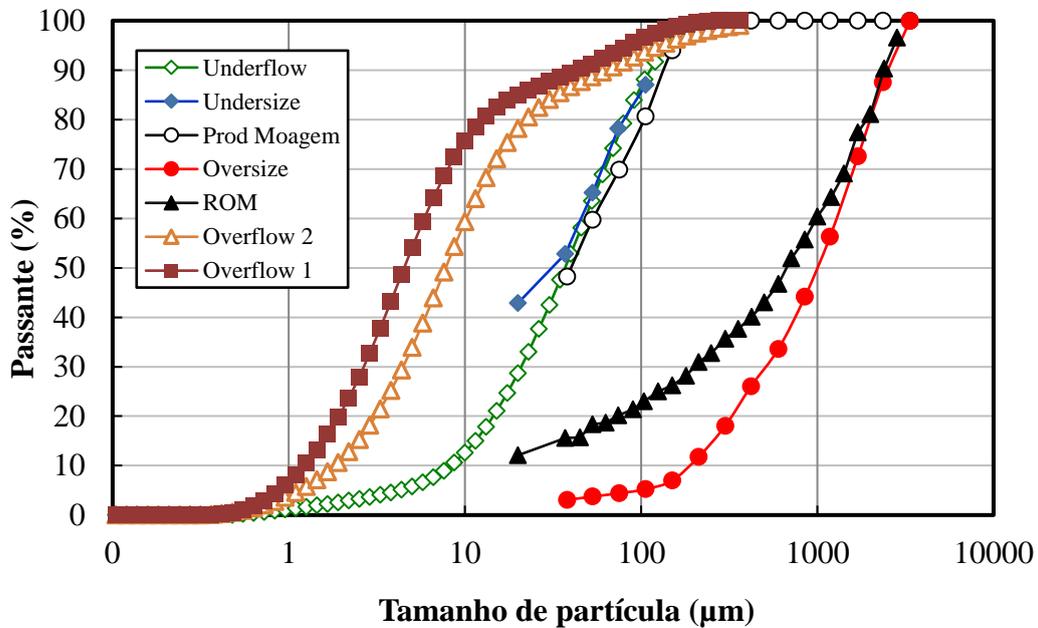


Figura 40. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da etapa de deslamagem do fluxo de finos (*undersize*), minério de Santa Quitéria.

A Figura 41 apresenta o balanço global de massa e metalúrgico de  $P_2O_5$  da lama natural (*overflow* 1 e 2), finos (*underflow*) e grossos (produto da moagem). Ao redor de 7% da massa e entorno de 3,5% do  $P_2O_5$  foram perdidos na fração lama natural. Em relação às frações de grossos e finos, a distribuição em massa foi de 77% e 16% respectivamente e a de  $P_2O_5$  foi de 82% e 15%. O teor de  $P_2O_5$  analisado para o fluxo de grossos e finos é de 19% e 16% respectivamente.

No trabalho de Furtado e Peres (1985) os autores afirmam que nos ensaios realizados no CDTN com o minério de Santa Quitéria, foi utilizado, na etapa de deslamagem um corte ao redor de 10  $\mu m$  e tal operação descartou sob a forma de “lamas” 16% de massa, 10,55% de  $P_2O_5$  e 14% de  $U_3O_8$  contido no minério. Com objetivo de evitar esta perda na fração de lamas os autores desenvolveram estudos com a amostra do produto *overflow* 1, proveniente da primeira etapa da deslamagem. Porém concluíram que a amostra se mostra refratária à concentração por flotação tanto em célula mecânica como em coluna. Que a granulometria extremamente fina ( $d_{50}$  de 3,2  $\mu m$ ) e o baixo teor de  $P_2O_5$  (8,9%) levou a um alto consumo de reagentes, formação de espuma volumosa e consistente, resultando em concentrados com baixos teores e recuperações de  $P_2O_5$ . Para os ensaios realizados na célula mecânica os valores foram de 14% de teor e 20% de recuperação de  $P_2O_5$ ; e nos ensaios realizados em coluna os valores foram de 21,5% de teor e 15% de recuperação de  $P_2O_5$ .

O circuito de processo proposto por Matiolo *et al.*, (2015) para a etapa de preparação do minério previamente a flotação consistiu na britagem primária <3,36 mm, seguida da moagem de todo o minério ( $P_{80}$  em 106  $\mu m$ ), peneiramento cuja fração *oversize* (> 44  $\mu m$ ) foi enviada para flotação de grossos, e a fração *undersize* (<44  $\mu m$ ) foi deslamada gerando um *overflow* <10 $\mu m$  descartado em forma de lama e *underflow* (>10 $\mu m$  e <44 $\mu m$ ) de alimentação para flotação denominada "finos". Neste conceito, a lama gerada e a lama natural foram retiradas do processo em uma única operação unitária, o que levou a grandes perdas de massa, ao redor de 18% e de  $P_2O_5$  em torno de 16% na fração do minério abaixo de 10  $\mu m$ .

Dantas e Adamian (1987?) analisaram o comportamento das partículas em relação ao tamanho para o minério de Santa Quitéria e verificaram que a recuperação das partículas maiores que 37  $\mu m$ , na etapa de flotação foi elevada, de 98% de  $P_2O_5$ , enquanto que a das partículas menores que 37  $\mu m$  foi de 82,2%, deixando de flotar 17,8% de  $P_2O_5$  com teor médio de 4,5% de  $P_2O_5$ .

Na configuração proposta neste trabalho foi observado que a perda de massa e de  $P_2O_5$  (de 7,5% e 3,5% respectivamente) são bem menores que nos trabalhos citados acima (por volta de 16% e 11% respectivamente) não havendo portanto necessidade em desenvolver metodologias para

aproveitar a fração de lamas; visto que os finos naturais não respondem de maneira satisfatória aos processos convencionais de concentração o que pode estar relacionado a fatores genéricos como a grande área específica, a alta energia superficial e a granulometria reduzida ( $< 5 \mu\text{m}$ ).

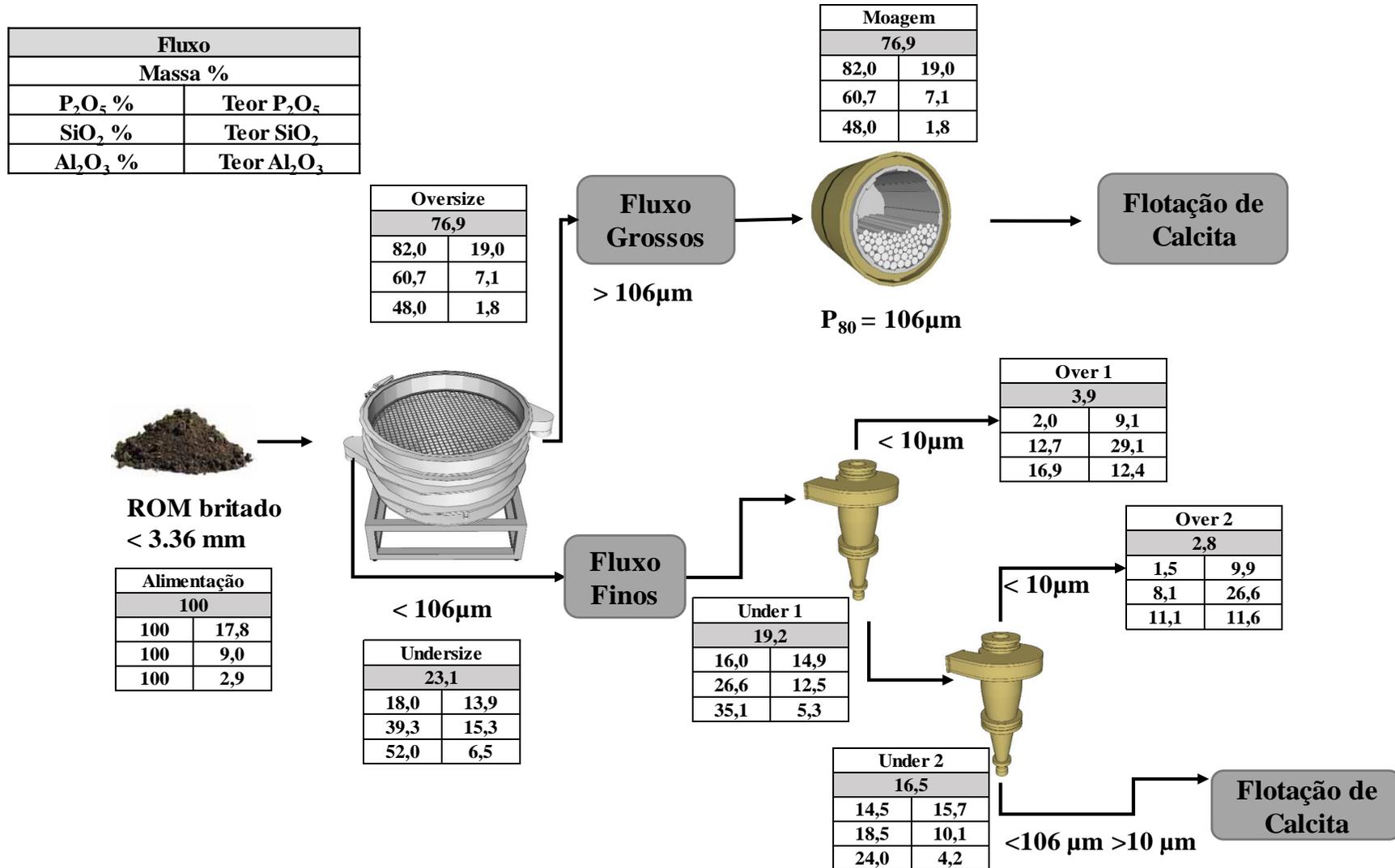


Figura 41. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de  $P_2O_5$  da etapa de britagem, classificação, moagem e deslamagem, minério de Santa Quitéria. Analisado no SCT do CETEM.

### 5.3 FLOTAÇÃO ESCALA BANCADA-CÉLULA MECÂNICA

Foram realizados ensaios em escala bancada utilizando a célula mecânica com configuração *rougher/cleaner/recleaner* para o circuito de finos e grossos com o intuito de avaliar qual a melhor condição de dosagem de coletor e configuração para o circuito de flotação de calcita. Nos dois tópicos a seguir são apresentados e discutidos os resultados da flotação de calcita fluxo de finos (5.3.1) e flotação de calcita fluxo de grossos (5.3.2).

#### 5.3.1 FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE FINOS

A Figura 42 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco (Liacid) para dosagem entre 50 g/t e 260 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$  na fração flotada de calcita do fluxo de finos. Para a flotação realizada em célula mecânica a recuperação em massa no flotado de calcita variou entre 15% e 45%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 1,8% até um máximo de 18% para a dosagem de 250 g/t de coletor.

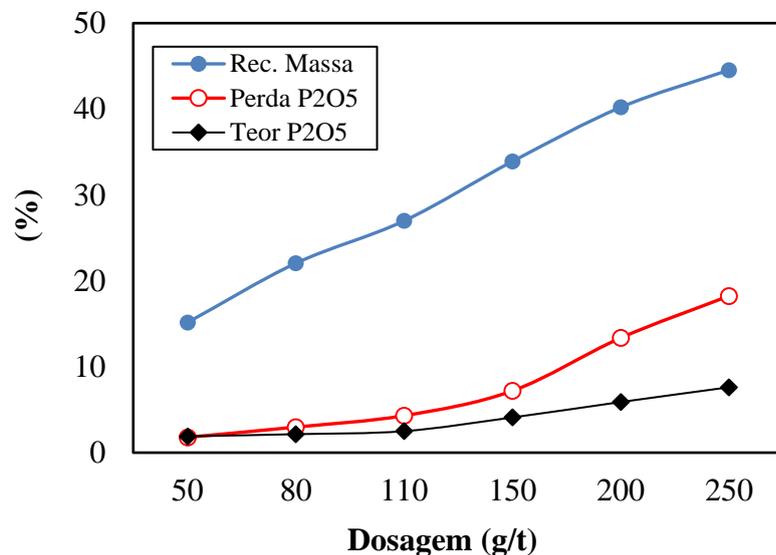


Figura 42. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$ . Fluxo de finos. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Considerando o melhor resultado obtido na flotação do fluxo de finos foi produzido um afundado com teor de  $P_2O_5$  da ordem de 28% e uma perda de  $P_2O_5$  de 7% no flotado de calcita, o que levou a um RCP de 1,6 considerando a dosagem de coletor de 150 g/t (Tabela 12).

Tabela 12. Resultados de recuperação em massa; teores de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fração flotada e afundada. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Fluxo	Recuperação (%)		Teores (%)					
	Massa	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP
<b>Afundado</b>	66,1	92,8	27,9	45,5	9,3	2,2	2,9	1,6
<b>Flotado</b>	33,9	7,2	4,1	55,4	0,5	0,1	0,4	13,5

A Figura 43 apresenta as curvas de teor *versus* recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> onde foi avaliado o efeito da variação da dosagem de coletor, considerando a configuração do circuito *rougher/cleaner* e o circuito *rougher/cleaner/recleaner*.

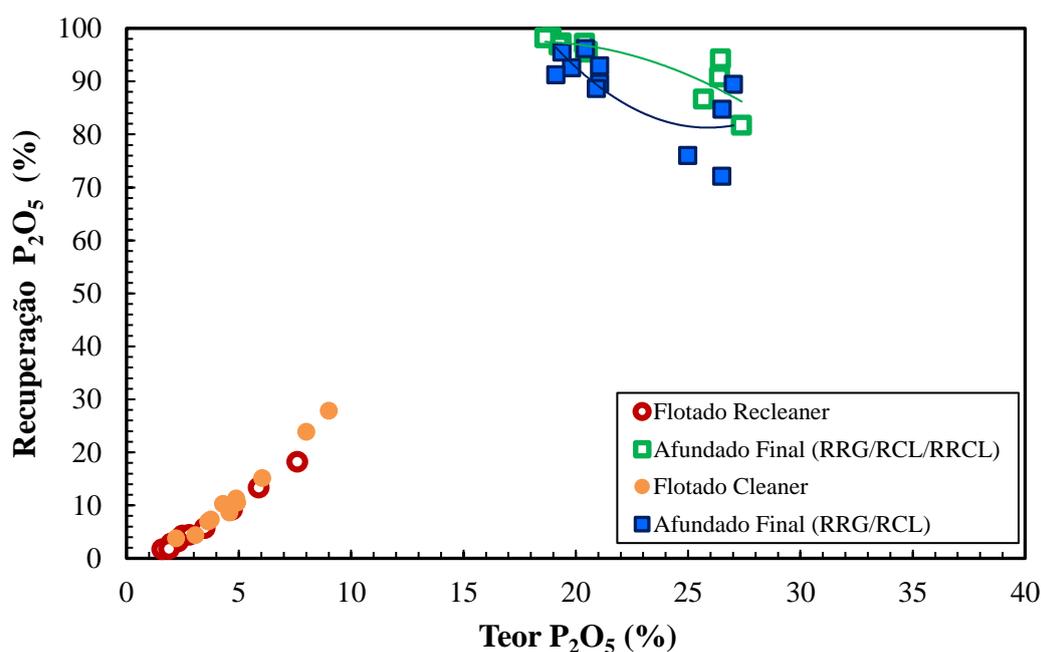


Figura 43. Curvas de teor *versus* recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita nas duas configurações, *rougher/cleaner/recleaner* e *rougher/cleaner*. (Legenda: afundado *rougher*: RRG; afundado *cleaner*: RCL e afundado *recleaner*: RRCL)

Foi observado que a curva de teor *versus* recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtida considerando o afundado do circuito de flotação do tipo *rougher/cleaner/recleaner* está posicionada acima (curva em verde) da curva em azul, sinalizando que, para um mesmo teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> este circuito apresenta maiores recuperações de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, comparando com a curva do circuito *rougher/cleaner* (em azul) para todos os pontos analisados. A mesma tendência pode ser observada na curva que representa o flotado *cleaner* (considerando o circuito *rougher/cleaner*, em laranja) em que a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é mais pronunciada, alcançando valores de até 30%, comparado com o flotado *recleaner*, que atingiu valor máximo de 20% para a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Estes ensaios avaliaram a eficiência de um processo de flotação baseado no uso de ácido graxo de coco (Liacid 1218) saponificado e gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas para a flotação da calcita fluxo de finos em escala bancada utilizando célula mecânica. Os resultados obtidos comprovaram a seletividade na separação por flotação entre calcita e apatita para uma dosagem de coletor de 150 g/t, quantificando baixa perda de  $P_2O_5$  (7,2%) associado ao RCP no afundado de 1,6 considerando a configuração do circuito *rougher/cleaner/recleaner*. Ensaio de flotação de calcita utilizando gás carbônico com amostra de Santa Quitéria para fluxo de finos do minério ( $D_{50}$  de 28  $\mu m$ ) foram realizados em uma máquina de flotação tipo *Maggoteaux flotation cell* e, partindo de uma alimentação contendo 16,7% de  $P_2O_5$  e 38% de calcita, obtiveram flotado com teor e perda de  $P_2O_5$  de 0,9% e 1,5%, respectivamente, e; um afundado de calcita com recuperação metalúrgica e teor de  $P_2O_5$  de 98,5% e 28,8%, respectivamente, para dosagem de 500g/t de ácido graxo de coco saponificado (MATIOLLO *et al.*, 2015). Estes resultados de processo se mostraram mais eficientes com relação à perda de  $P_2O_5$  que foi de 1,5% quando comparados com os resultados obtidos neste estudo, que foi de 7,5% de perda de  $P_2O_5$  para, praticamente, um mesmo valor de teor de  $P_2O_5$  no afundado de 28%. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que, o estudo conduzido por Matiolo *et al.* (2015) para o fluxo de finos envolve os finos naturais e os finos gerados, diferente do estudo aqui proposto em que o fluxo de finos abrange somente os finos naturais. No caso da planta industrial de Araxá, por exemplo, que processa o fluxo dos finos naturais,  $d_{50}$  24  $\mu m$ , em separado do fluxo dos finos gerados,  $d_{50}$  15  $\mu m$ , o primeiro tende a apresentar resultados de processo inferiores, recuperação metalúrgica de 75% de  $P_2O_5$ , aos observados no segundo fluxo de processo que alcança recuperação metalúrgica de 90% de  $P_2O_5$  (MATIOLLO, 2014).

### 5.3.2 FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE GROSSOS

A Figura 44 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco (Liacid) para dosagem entre 50 g/t e 180 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$  na fração flotada de calcita do fluxo de grossos do minério. Para a flotação realizada em célula mecânica a recuperação mássica no flotado de calcita variou entre 12% e 26%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 3,6% até um máximo de 5% para a dosagem de 180 g/t de coletor.

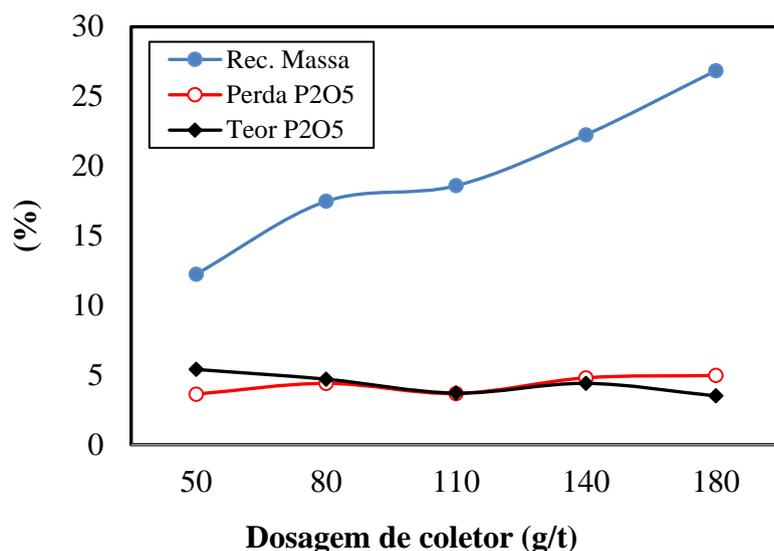


Figura 44. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Fluxos de grossos. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Apesar dos valores baixos atingidos para a perda e o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, de 5% e 4%, no flotado de calcita, o valor de RCP do afundado ficou em torno de 2, o que indica que ainda há calcita para ser removida. Tal fato está bem representado pela Fig. 44, visto que, o aumento da dosagem de coletor, apesar de aumentar a recuperação mássica não provocou uma maior perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> o que aponta somente para uma maior flotação de calcita. Portanto, estes resultados indicam a necessidade de realizar mais testes com valores mais altos de dosagem de coletor para assim obter uma condição otimizada que esteja dentro das especificações necessárias (RCP < 1,6). Matiolo *et al.* (2015) utilizando a mesma amostra ROM utilizada neste estudo, também desenvolveram ensaios de flotação de calcita utilizando gás carbônico em uma máquina de flotação tipo *Maggoteaux flotation cell* para o fluxo de grossos (D<sub>96</sub> 150 μm) e obtiveram um flotado com 2,6% teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 4,3% e uma recuperação mássica de 34,8% para dosagem de 500g/t de sabão de ácido graxo de coco. Foi observado que a recuperação em massa obtida por Matiolo *et al.* (2015) foi mais elevada (34,8%) do que a recuperação mássica máxima obtida neste estudo que foi de 26,8% o que reforça a necessidade de testar dosagens mais elevadas de coletor de ácido graxo de coco saponificado, pois implicaria em uma maior recuperação mássica e consequentemente em valores maiores de teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no afundado. Além disso, deve-se considerar que o fluxo de grossos tratado neste estudo inclui a lama gerada, portanto a recuperação em mássica no flotado poderá atingir valores maiores do que o estudo conduzido por Matiolo *et al.* (2015).

A Figura 45 apresenta os resultados obtidos relacionando o teor e a perda de  $P_2O_5$  no flotado de calcita para o fluxo de grossos e finos. Foi observado que há uma tendência crescente clara para o fluxo de finos, quanto maior o teor de  $P_2O_5$  maior foi a perda  $P_2O_5$ , atingindo valores em torno de 8% e 20% respectivamente. O mesmo não ocorre para o fluxo de grossos, mesmo variando a dosagem do coletor de 50 a 180 g/t o impacto na perda foi baixa, variando de 3,6% a 5%. A maior perda de  $P_2O_5$  no fluxo de grossos foi de 5% com o menor teor de  $P_2O_5$  de 3,5%, atingindo RCP de 1,8. Os resultados obtidos, dentro da faixa de dosagem de coletor testada, indicam que há possibilidade de se obter elevada seletividade na separação entre a calcita e apatita, e, para isso acontecer são necessários ensaios adicionais considerando dosagem de coletor acima de 180 g/t para a remoção adequada da calcita.

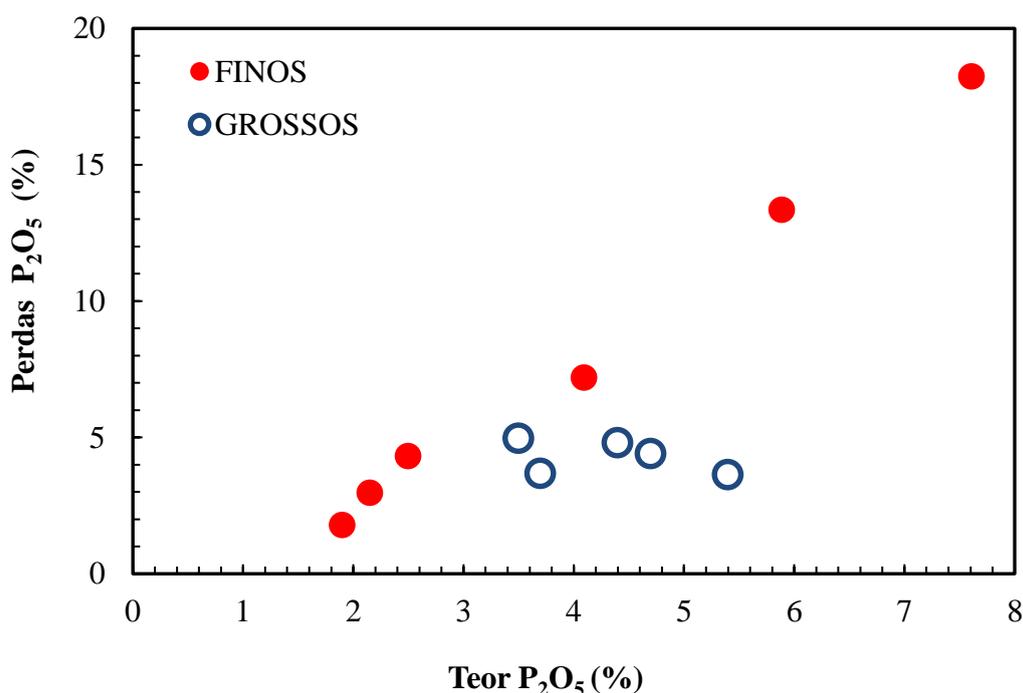


Figura 45. Gráfico de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita para o fluxo de finos e grossos. Configuração *rougher/cleaner/re-cleaner*. Condições:  $5NL.min^{-1}$  para as etapas de *rougher* e *cleaner* e  $3NL.min^{-1}$  para a etapa *re-cleaner*;

#### 5.4 FLOTAÇÃO EM COLUNA

Foram realizados ensaios de flotação em escala bancada e piloto utilizando coluna de 3" e 2", com configuração *rougher/cleaner* para o circuito de finos e grossos com o intuito de avaliar qual a melhor condição de flotação de calcita para cada fluxo. Nos dois tópicos a seguir são apresentados e discutidos os resultados para o fluxo de finos (5.4.1) e para o fluxo de grossos (5.4.2).

### 5.4.1 FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO DE FINOS

A Figura 46 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco (Liacid 1218) para dosagem entre 50 g/t e 260 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$  nos flotados de calcita do fluxo de finos do minério. Para a flotação realizada em coluna a recuperação em massa no concentrado de calcita variou entre 12% e 54%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 6% até um máximo de 58% para a dosagem de 260 g/t de coletor.

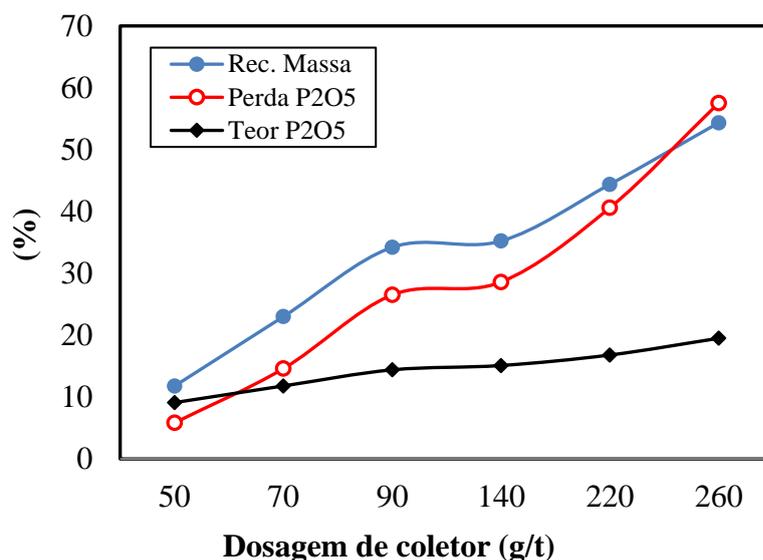


Figura 46. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$ . Configuração *rougher/cleaner*.

Foi observado que quanto maior a dosagem do coletor, maior foi a recuperação mássica e o teor de  $P_2O_5$  e, conseqüentemente maior a perda  $P_2O_5$ . Os resultados obtidos, dentro da faixa de dosagem de coletor testada, indicam que não foi atingido a seletividade necessária para separação entre a calcita e apatita na flotação em batelada na coluna de 3" visto que o valor alcançado de RCP foi em média de 2,1 e o teor de  $P_2O_5$  de 12-17 % para a dosagem de 70 a 220 g/t, indicando que ainda há muito calcita remanescente no afundado.

A Figura 47 apresenta os resultados obtidos relacionando o teor e a perda de  $P_2O_5$  no flotado e afundado de calcita para o fluxo de finos nos ensaios realizados em célula mecânica (CM) e coluna de 3", configuração *rougher/cleaner/recleaner* e *rougher/cleaner*. Foi observado que para os ensaios realizados em batelada na coluna de 3", configuração *rougher/cleaner* a curva do flotado *cleaner* (em preto) se desloca para a direita indicando um aumento no teor de  $P_2O_5$  e conseqüentemente um aumento na perda de  $P_2O_5$ , atingindo valores de 58%. Também considerando o ensaio realizado em coluna de 3" foi observado que a recuperação de  $P_2O_5$  no afundado *cleaner* (em vermelho) alcançou valores baixos de 42% até valores de 97% dentro de

uma pequena faixa de teor de  $P_2O_5$  (17-19%).

É possível identificar uma nuvem de pontos para o afundado na flotação de calcita que se concentra entre 85-98% para a recuperação de  $P_2O_5$  com o teor de  $P_2O_5$  entre 19- 21%. Estes pontos são referentes aos ensaios em que a remoção da calcita no afundado não foi eficiente ( $RCP > 1,6$ ). Destaca-se, portanto, os pontos deslocados mais à direita referente ao afundado de calcita obtido nos ensaios realizados em célula mecânica na configuração *rougher/cleaner/recleaner* e *rougher/cleaner* que se concentram na faixa de teor de  $P_2O_5$  de 25- 27% e recuperação de  $P_2O_5$  de 72-94%. Dentre estes pontos, para um mesmo valor de teor de  $P_2O_5$  maior valor de recuperação de  $P_2O_5$  é obtido no afundado *recleaner* (em verde) para os ensaios realizados na configuração *rougher/cleaner/recleaner*. Por exemplo o afundado *cleaner* com teor e recuperação de  $P_2O_5$  de 27% e 89% respectivamente contra o afundado *recleaner* com o teor e recuperação de  $P_2O_5$  de 26,4% e 94%, respectivamente. A diferença entre as recuperações de  $P_2O_5$  de 5% é significativa em escala industrial.

Portanto, foi observado que os ensaios realizados em coluna de 3” para a flotação de finos não alcançaram condições otimizadas, visto que não atingiram as especificações necessárias para que o afundado de calcita fosse considerado um produto. Faz-se necessário estudos para otimizar os níveis das variáveis de processo, tais como, velocidade superficial de gás e de água de lavagem e também, acrescentar mais uma etapa de limpeza (*recleaner*) visto que, com a adição da mesma nos ensaios realizados em célula mecânica foram alcançados melhores resultados de recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$  no afundado de calcita. Por outro lado, os resultados encontrados para os ensaios de flotação realizados em célula mecânica, para o fluxo de finos, foram otimizados e alcançaram valores de recuperação metalúrgica e teor de  $P_2O_5$  dentro da especificação necessária ( $RCP < 1,6$ ).

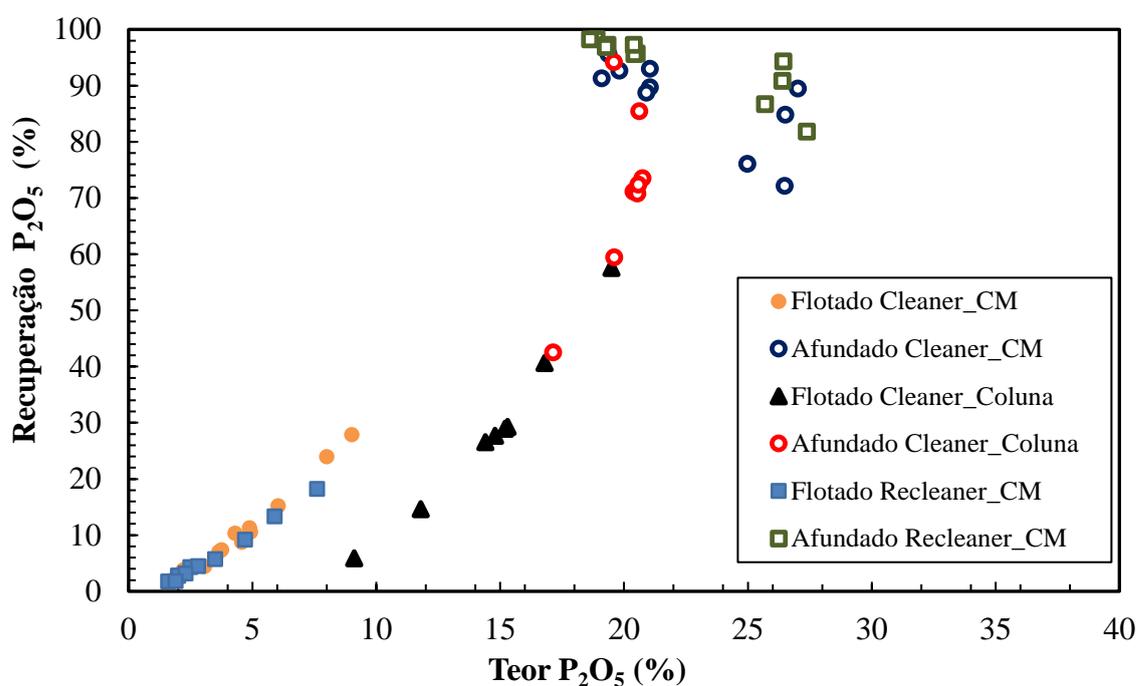


Figura 47. Curvas de teor *versus* recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de finos utilizando célula mecânica e coluna de 3". Configuração *rougher/cleaner/recleaner* e *rougher/cleaner*.

A Tabela 13 apresenta o balanço global de massa e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do processo considerando as etapas de classificação por peneiramento, moagem, deslamagem com o desempenho do circuito de flotação do melhor ensaio, que foi com a configuração *rougher/cleaner/recleaner* testada em escala bancada utilizando célula mecânica para o fluxo de finos. O ensaio que está apresentado abaixo foi o que apresentou os melhores resultados de processo que está descrito em detalhes na Tabela 12. A recuperação global de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no afundado recleaner de calcita é de 15,5% e o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de 28%, 9,3% e 2,2% respectivamente.

Tabela 13. Balanço Global; teores de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fração flotada e afundada. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Fluxo	Recuperação (%)			Teores		
	Massa	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP
<b>Alimentação finos (Under 2)</b>	16,4	16,7	19,8	6,3	1,5	2,4
<b>Afundado <i>recleaner</i> de calcita</b>	10,9	15,5	27,9	9,3	2,2	1,6
<b>Flotado <i>recleaner</i> de calcita</b>	5,5	1,2	4,1	0,5	0,1	13,5

## 5.4.2 FLOTAÇÃO DE CALCITA-FLUXO GROSSOS

Foram realizados ensaios de flotação de calcita para o fluxo de grossos utilizando a coluna de 3" em ensaios de bancada, avaliando o desempenho da flotação sobre o teor e perda de  $P_2O_5$  variando dosagem de coletor, velocidade superficial da água de lavagem e de  $CO_2$  com o objetivo de otimizar as condições de processo para a etapa *rougher*. Posteriormente foram desenvolvidos os ensaios em escala contínua na miniplanta piloto (MPP) de flotação de calcita utilizando as colunas de 3" (*rougher*) e de 2" (*cleaner*). Nos ensaios em escala piloto foram avaliados a velocidade superficial do ar e  $CO_2$ , dosagem de coletor e o impacto da concentração de íons  $Ca^{2+}$  na performance da flotação sobre o teor e perdas de  $P_2O_5$ .

### 5.4.2.1 COLUNA DE 3" - ETAPA ROUGHER

Nos estudos em coluna de 3" foi avaliado o efeito da variação da velocidade superficial da água de lavagem ( $J_w$ ), mantendo-se as demais condições operacionais fixas. A Figura 48 (a) mostra o efeito da variação de  $J_w$  entre  $0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $0,18 \text{ cm.s}^{-1}$  sobre o teor e (b) sobre a recuperação metalúrgica de CaO (calculado para a calcita através do RCP). O aumento de  $J_w$  (para o intervalo testado), causa uma clara tendência de diminuição da recuperação metalúrgica e no conteúdo de CaO no flotado de calcita. A recuperação metalúrgica cai de 93% quando aplicado  $J_w$  de  $0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  para 84% quando o valor de  $J_w$  é de  $0,18 \text{ cm.s}^{-1}$ . O teor de CaO no flotado de calcita cai de 35% para 28% para o mesmo intervalo de  $J_w$ .

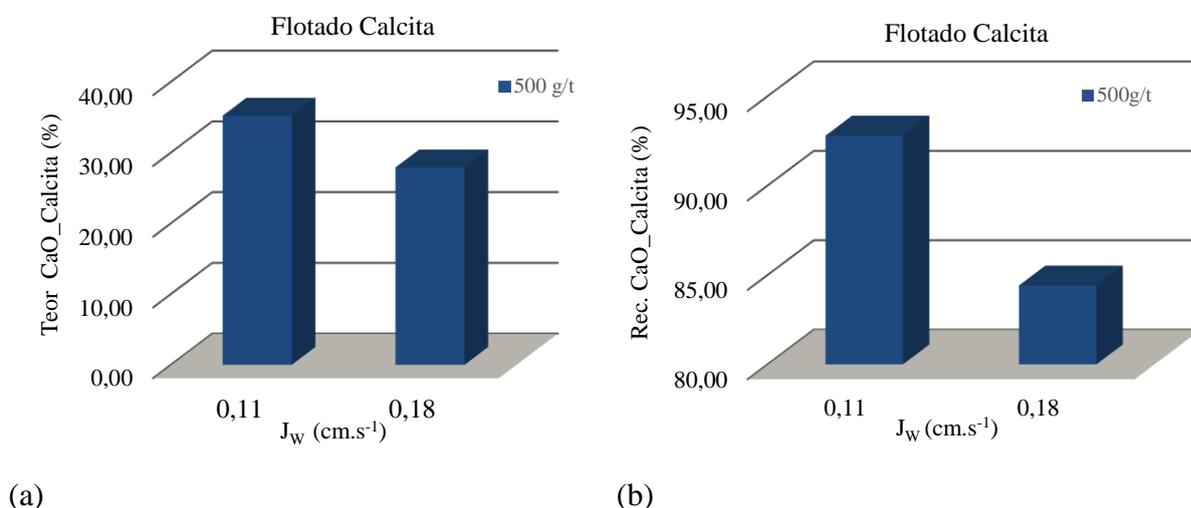


Figura 48. Efeito da velocidade superficial da água de lavagem sobre o teor de CaO\_calcita ( $J_w$ ) (a) e recuperação metalúrgica de CaO\_calcita (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 500 g·t<sup>-1</sup>; % sólidos no condicionamento = 50%;  $J_{CO_2} = 0,73 \text{ cm.s}^{-1}$

De acordo com Finch e Dobby (1990) o aumento da velocidade superficial de água de lavagem acarreta uma elevação na velocidade superficial de *bias* ( $J_B$ ) o que ocasiona um aumento significativo da recirculação de líquido e a coalescência das bolhas, devido à mudança do regime de fluxo de *plug flow* (fluxo pistão) para turbulento. Sob efeito da mistura, a água de alimentação pode ser arrastada para a espuma por curto-circuito, acarretando uma redução no teor da fração flotada. O aumento no valor de  $J_B$  também pode ocasionar uma redução no tempo de residência na seção de concentração, traduzindo-se em perda de recuperação (ou capacidade) da coluna.

Nos estudos em coluna de 3" também foi avaliado o efeito da variação da velocidade superficial de  $CO_2$  ( $J_{CO_2}$ ), mantendo-se as demais condições operacionais fixas. A Figura 49 (a) mostra o efeito da variação de  $J_{CO_2}$  entre  $0,73 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  e  $0,91 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  sobre o teor e (b) recuperação metalúrgica de  $CaO$  (calculado para a calcita através do RCP). O aumento de  $J_{CO_2}$  (para o intervalo testado), causa um aumento da recuperação metalúrgica e uma diminuição no conteúdo de  $CaO$  no flotado de calcita. A recuperação metalúrgica aumenta de 93% quando aplicado  $J_{CO_2}$  de  $0,73 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$  para 96% quando o valor de  $J_{CO_2}$  é de  $0,91 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ . Porém, o teor de  $CaO$  no flotado de calcita cai de 35% para 28% para o mesmo intervalo de  $J_{CO_2}$ .

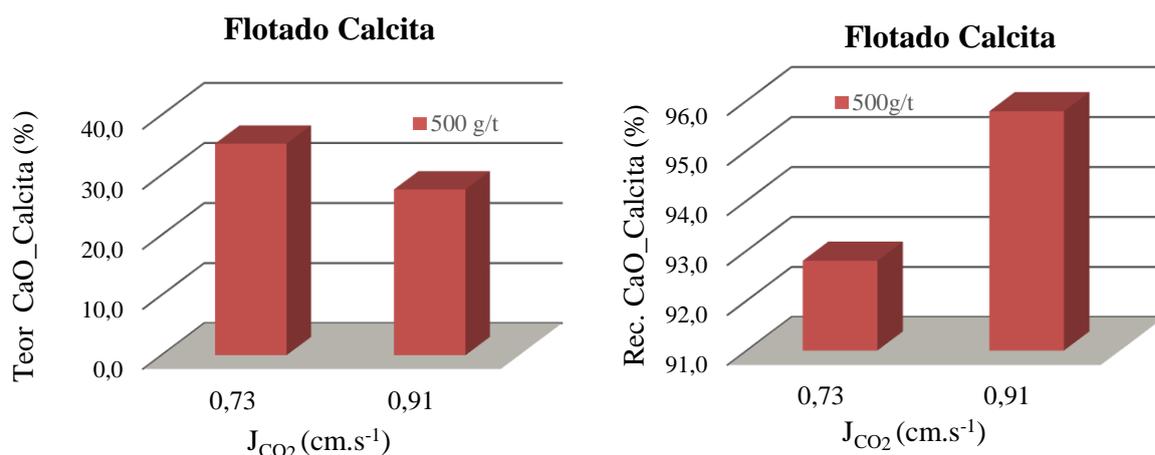


Figura 49. Efeito da velocidade superficial de  $CO_2$  ( $J_{CO_2}$ ) sobre o teor de  $CaO\_calcita$  (a) e recuperação metalúrgica de  $CaO\_calcita$  (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco =  $500 \text{ g}\cdot\text{t}^{-1}$ , % sólidos no condicionamento = 50%,  $J_w = 0,11 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$

De acordo com Finch e Dobby (1990) dentro dos limites de estabilidade da coluna, a recuperação do mineral flotado é normalmente crescente com o aumento da velocidade superficial de gás até atingir o seu valor máximo. Contudo, um acréscimo de  $J_g$  (velocidade superficial de qualquer gás) acarreta um aumento do arraste de líquido da seção de concentração

para a seção de limpeza elevando o valor do *hold up* do líquido na espuma e reduzindo a concentração de sólidos do material flotado. Como consequência há uma redução na vazão volumétrica da polpa da fração não flotada podendo torná-la menor que a da alimentação e acarretando a perda do Bias positivo; e, outro efeito causado pelo aumento de  $J_g$  é o acréscimo no diâmetro das bolhas geradas, reduzindo a eficiência de coleta das partículas, principalmente, de granulometria mais fina o que pode ocasionar um queda no teor do material flotado.

Portanto dentre o intervalo estudado para a velocidade superficial da água de lavagem ( $J_w$ ) e de gás carbônico ( $J_{CO_2}$ ) foi adotado para os ensaios posteriores o valor de  $J_w$  de  $0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2}$  de  $0,73 \text{ cm.s}^{-1}$  como condição operacional fixa.

Assumindo os valores otimizado de  $J_w$  de  $0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2}$  de  $0,73 \text{ cm.s}^{-1}$  a Figura 50 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco (Liacid 1218) para dosagem entre 100 g/t e 600 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$  no flotado de calcita do fluxo de grossos do minério. Foi observado que há uma tendência crescente clara, quanto maior a dosagem do coletor, maiores são a recuperação mássica e teor de  $P_2O_5$  e, conseqüentemente, maior a perda  $P_2O_5$ . Para a flotação realizada em coluna de 3" a recuperação mássica no flotado de calcita variou entre 45% e 68%, o que corresponde a perdas de  $P_2O_5$  entre 11% até um máximo de 41% para a dosagem de 600 g/t de coletor.

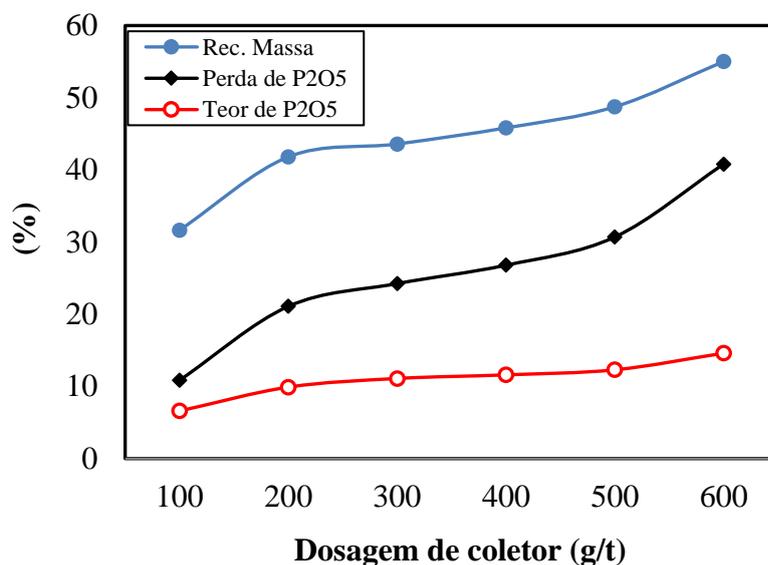


Figura 50. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de  $P_2O_5$  no flotado de calcita. Configuração *rougher*. Condições fixas:  $J_w = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2} = 0,73 \text{ cm.s}^{-1}$

A Figura 51 apresenta o gráfico com todos os pontos de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  considerando os 17 ensaios realizados na coluna de 3". Foram produzidos afundado *rougher* de calcita com teor de  $P_2O_5$  variando entre 22,0% e 27,1%, para recuperações de  $P_2O_5$  entre 34,3%

até 90% aproximadamente. A recuperação em massa observada na etapa *rougher* variou entre 24,2% até 68,3%.

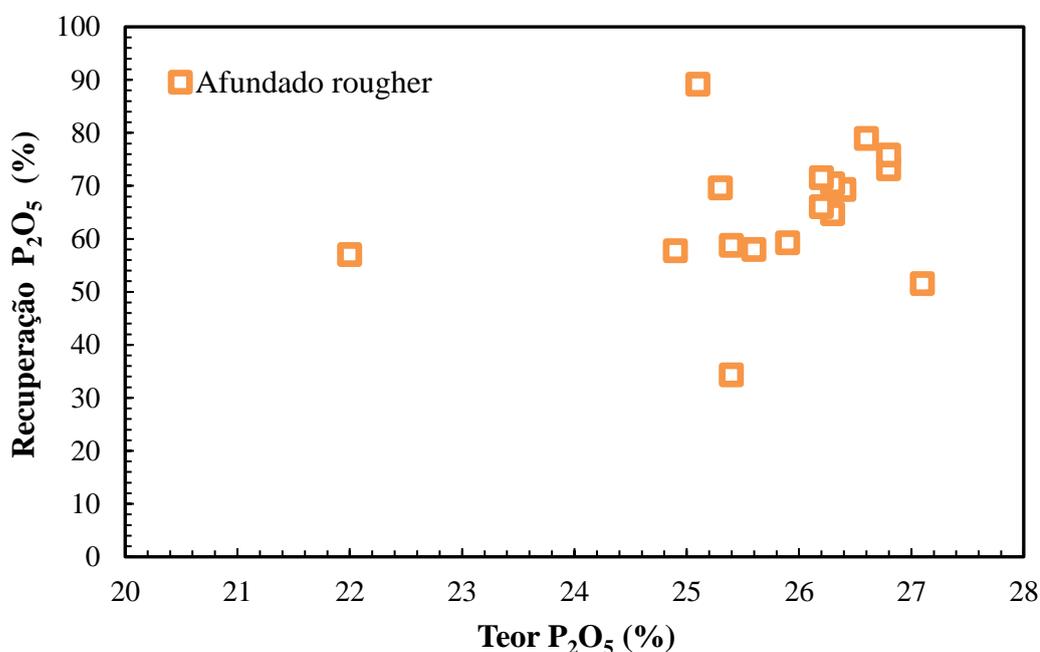


Figura 51. Curva teor *versus* recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ensaios de flotação *rougher* em coluna de 3'', escala bancada.

Considerando o melhor resultado obtido na flotação em coluna (3'') do fluxo de grossos, relacionando recuperação metalúrgica no afundado e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi obtido um afundado de calcita com teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da ordem de 26,8% e uma perda de 24% no flotado de calcita para dosagem de coletor de 300 g/t (Tabela 14).

Tabela 14. Resultados de recuperação em massa; teores de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fração flotada e afundada. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Fluxo	Recuperação (%)		Teores (%)				
	Massa	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP
<b>Afundado</b>	56,4	75,8	26,8	43,0	12,7	2,8	1,6
<b>Flotado</b>	43,6	24,2	11,1	47,6	2,9	1,1	4,3

Apesar de alcançar valor de RCP no afundado de 1,6 indicando que houve a remoção de calcita, a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para o concentrado *rougher* foi elevada, no valor de 24%. Este resultado indica que houve seletividade na separação entre a calcita e apatita na flotação em batelada na coluna de 3'' porém faz-se necessário a adição de mais uma etapa de limpeza (etapa *cleaner*) ou até de mais uma etapa de limpeza (*recleaner*), para a diminuir a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no flotado final.

#### 5.4.2.2 MINI PLANTA PILOTO (MPP)

Para os ensaios realizados em escala contínua com a amostra do fluxo de grossos foi utilizada a MPP considerando a configuração *rougher/cleaner*. A Figura 52 apresenta os resultados de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  considerando apenas a configuração *rougher* para os ensaios de flotação em escala piloto em coluna de 3” comparativamente aos resultados obtidos em escala bancada coluna de 3”.

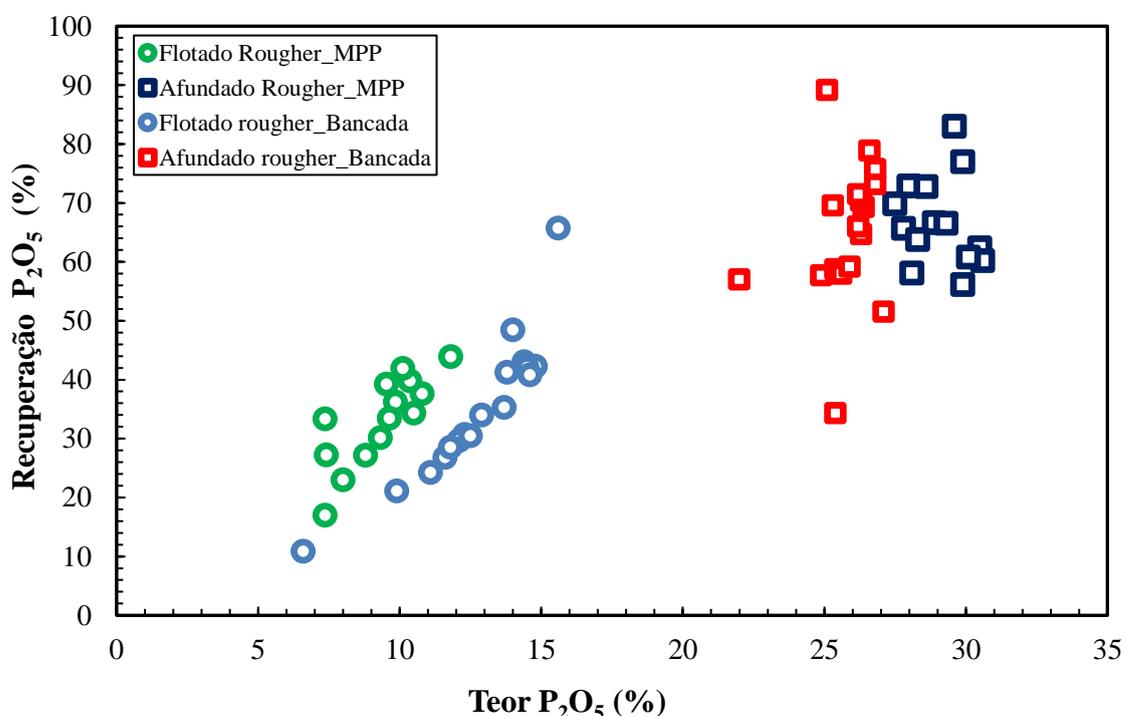


Figura 52. Curvas de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de grossos utilizando coluna de 3” em escala bancada e escala contínua mini planta piloto. Configuração *rougher*.

Foi observado que para os ensaios realizados em escala contínua (MPP), na coluna de 3”, a curva de flotado *rougher* (em verde) indica um aumento na perda de  $P_2O_5$  quando comparado com a curva do flotado *rougher* (em azul) obtido em escala bancada para um mesmo valor de teor de  $P_2O_5$ . Para um valor de teor de  $P_2O_5$  de 8%, a perda de  $P_2O_5$  em escala contínua (MPP) foi de 23% enquanto que o valor de perda de  $P_2O_5$  para escala de bancada foi de 14%. Porém analisando a curva de afundado *rougher* escala contínua (MPP), esta apresenta valores de teor de  $P_2O_5$  mais altos, entre 28-31%, do que os valores de teor de  $P_2O_5$  considerando o afundado *rougher* nos estudos em escala bancada que ficaram entre 22-27% para uma mesma faixa de recuperação metalúrgica de 50 a 79%. Este fato ocorre devido ao valor alto de recuperação mássica do flotado *rougher* em escala contínua, que foi em média de 63% o que levou a maiores

perdas de  $P_2O_5$  e a um afundado mais rico em apatita. As características obtidas no concentrado *rougher* em escala piloto contínua foi ideal para alimentar a etapa *cleaner*. A Figura 53 apresenta o gráfico com os pontos de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  considerando a configuração *rougher/cleaner* para os ensaios de flotação em escala piloto em coluna de 3” e 2”, respectivamente.

Foram produzidos afundados finais (*rougher/cleaner*) com teores de  $P_2O_5$  variando entre 27% e 31%, para recuperações de  $P_2O_5$  entre 77% e 89% aproximadamente. A recuperação em massa no flotado *cleaner* variou entre 33% até 45%. Vale ressaltar que os pontos mostrados na Figura 53 referem-se a todos os ensaios realizados, o que, portanto, engloba os ensaios realizados com diferentes valores de velocidade superficial de  $CO_2$  e ar.

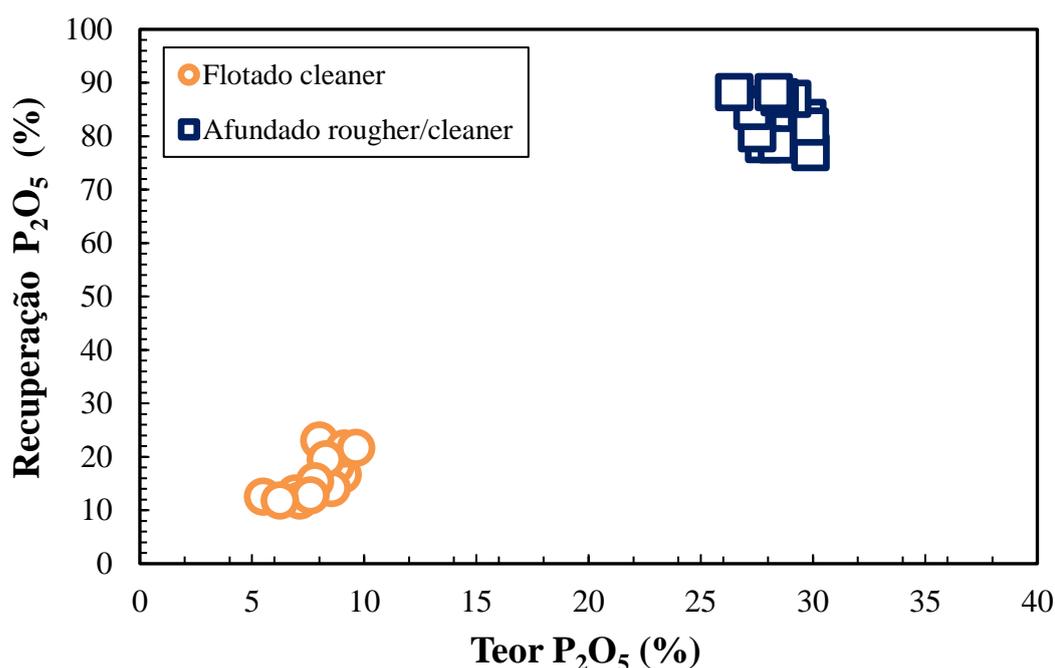


Figura 53. Curva teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$ . Ensaios de flotação *rougher/cleaner* em coluna de 3” e 2”, escala contínua MPP.

Nos estudos de flotação *rougher* em escala contínua realizado na MPP com a coluna de 3”, foi avaliado o efeito da variação da velocidade superficial de  $CO_2$ , (considerando 100% de gás carbônico e também a mistura 70% de gás carbônico e 30% de ar injetado mantendo-se as demais condições operacionais fixas. A Figura 54 (a) mostra o efeito sobre a recuperação em massa (b) e metalúrgica de CaO (calculado para a calcita através do RCP) para a variação com 100% de  $CO_2$ ,  $J_{CO_2}$  de 1,1  $cm.s^{-1}$  e 70% de  $CO_2$  e 30% de ar injetado,  $J_{CO_2}$  de 0,73  $cm.s^{-1}$  e 0,37 de  $J_{ar}$ .

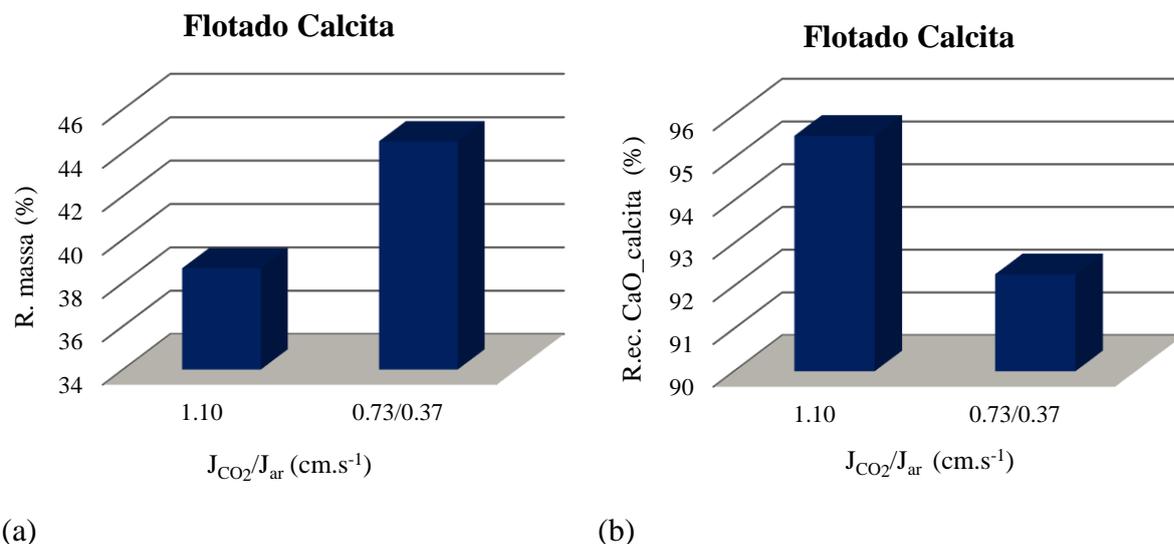


Figura 54. Efeito da velocidade superficial de CO<sub>2</sub> ( $J_{CO_2}$ ) sobre a recuperação em massa (a) e a recuperação metalúrgica de CaO\_calcita (b). Condições: Altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 270 g.t<sup>-1</sup>,  $J_w$  de 0,11 cm.s<sup>-1</sup>, % sólidos no condicionamento = 50%.

A adição de 30% de ar injetado ( $J_{CO_2}$  de 0,73 e  $J_{ar}$  de 0,37 cm.s<sup>-1</sup>) levou a recuperação em massa de 45%, valor este mais alto quando comparado aos 39% para 100% de CO<sub>2</sub> ( $J_{CO_2}$  de 0,11 cm.s<sup>-1</sup>) (Figura 54 (a)). Porém analisando o gráfico ilustrado na Figura 54 (b) foi observado que ao aplicar a velocidade superficial de  $J_{CO_2}$  de 1,1 cm.s<sup>-1</sup> foi obtido um flotado final com recuperação metalúrgica de 96% contrário aos 92% obtido quando foi aplicado apenas com 70% de CO<sub>2</sub>. A Figura 55 mostra o efeito sobre a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da variação de velocidade superficial com 100% de CO<sub>2</sub>,  $J_{CO_2}$  de 1,1 cm.s<sup>-1</sup> e 70% de CO<sub>2</sub>  $J_{CO_2}$  de 0,73 cm.s<sup>-1</sup> com 30% de ar, 0,37 de  $J_{ar}$ . A perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi maior, 19% para o flotado de calcita, quando foi aplicado apenas 70% de CO<sub>2</sub> ( $J_{CO_2}$  de 0,73 cm.s<sup>-1</sup>) comparando com 13% de perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> quando aplicado 100% de CO<sub>2</sub>. Os resultados obtidos indicam uma tendência de maior seletividade na separação entre a calcita e apatita na flotação em coluna de 3'' e 2'' quando aplica-se 100% de CO<sub>2</sub> ( $J_{CO_2}$  de 1,1). Porém, para confirmar esta hipótese é necessário a realização de mais testes, visto que a diferença entre os valores de recuperação metalúrgica de CaO e de perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, entre as diferentes velocidades superficiais aplicadas são pequenas.

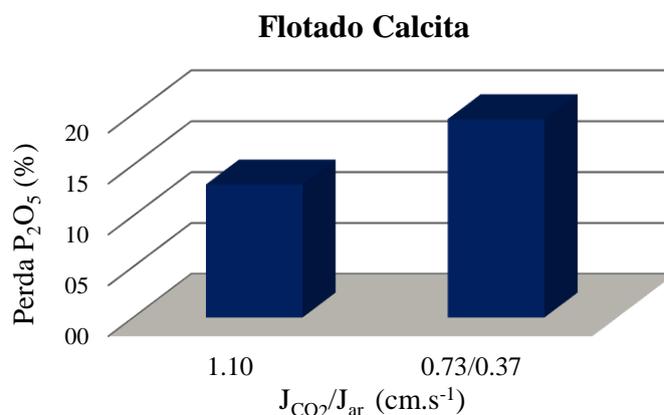


Figura 55. Efeito da velocidade superficial de CO<sub>2</sub> ( $J_{CO_2}$ ) sobre a perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Condições: altura da camada de espuma = 20 cm; Dosagem de sabão de óleo de coco = 330 g·t<sup>-1</sup>,  $J_w$  de 0,11cm.s<sup>-1</sup> % sólidos no condicionamento = 50%.

Considerando os parâmetros da coluna otimizados para a etapa *rougher* (3'') de  $J_w$  de 0,11 cm.s<sup>-1</sup> e  $J_{CO_2}$  de 1,11 cm.s<sup>-1</sup> e mantendo-se fixos os parâmetros da coluna de 2'' (*cleaner*),  $J_w$  de 0,33 cm.s<sup>-1</sup> e  $J_{CO_2}$  de 0,65 cm.s<sup>-1</sup> a Figura 56 apresenta o efeito da dosagem de coletor sabão de ácido graxo de coco (Liacid) para dosagem entre 220 g/t até 410 g/t sobre a recuperação em massa, perda e teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no concentrado (flotado) de calcita do fluxo de grossos do minério. Foi observado que quanto maior a dosagem do coletor, maior o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> obtido e, conseqüentemente maior a perda P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A recuperação em massa no flotado de calcita variou entre 37% e 46%, o que corresponde a perdas de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> entre 11% até um máximo de 22% para a dosagem de 410 g/t de coletor.

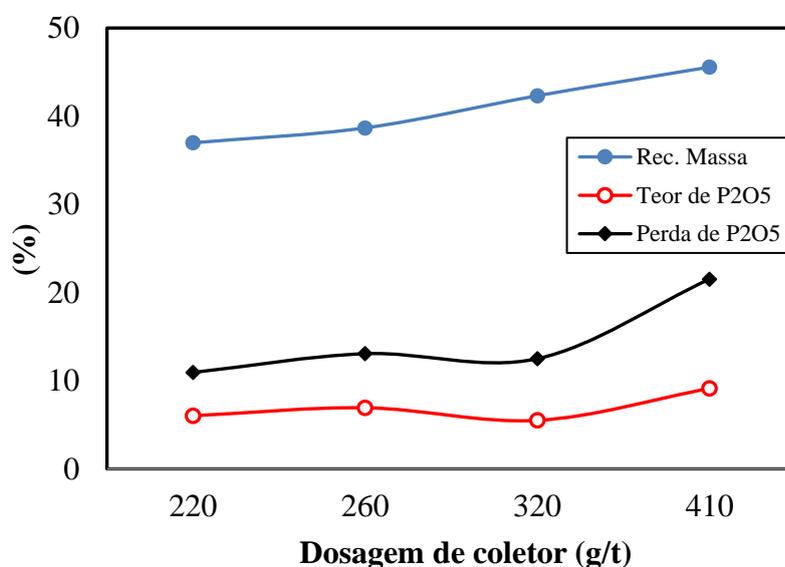


Figura 56. Efeito da dosagem de coletor sobre a recuperação em massa, perda e teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no flotado de calcita. Ensaios de flotação *rougher/cleaner* em coluna de 3'' e 2'', escala contínua mini planta piloto. Condições fixas (*rougher*):  $J_w = 0,11$  cm.s<sup>-1</sup> e  $J_{CO_2} = 1,11$  cm.s<sup>-1</sup>. Condições fixas (*cleaner*):  $J_w = 0,33$  cm.s<sup>-1</sup> e  $J_{CO_2} = 0,65$  cm.s<sup>-1</sup>.

Analisando a Figura 56 o ensaio realizado com a dosagem de coletor de 220 g/t foi considerado o ensaio que obteve os melhores resultados de processo na flotação contínua na MPP (*rougher/cleaner*) do fluxo de grossos. Foi produzido um afundado com teor de  $P_2O_5$  da ordem de 29%, RCP de 1,56 e uma perda de 11% no concentrado de calcita e, portanto, uma recuperação metalúrgica no afundado final de 89% (Tabela 15).

Tabela 15. Resultados de recuperação em massa; teores de CaO,  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$  fração flotada e afundada. Configuração *rougher/cleaner/recleaner*.

Fluxo	Recuperação (%)		Teores (%)					
	Massa	$P_2O_5$	$P_2O_5$	CaO	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	RCP
<b>Afundado</b>	63,0	89,0	28,8	45,1	10,7	1,7	2,6	1,56
<b>Flotado</b>	37,0	10,9	6,03	55,6	0,7	0,1	12,1	18,3

Os resultados obtidos nesta batelada de ensaios avaliaram a eficiência do processo de flotação baseado no uso de ácido graxo de coco saponificado e gás carbônico injetado no sistema de geração de bolhas das colunas de 3” e 2” para a flotação da calcita para o fluxo de grossos em escala contínua desenvolvida na MPP. Os resultados obtidos comprovaram a seletividade na separação por flotação entre calcita e apatita para uma dosagem de coletor de 220 g/t, quantificando baixa perda de  $P_2O_5$  (11%) associado ao RCP no afundado de 1,56 considerando a configuração do circuito *rougher/cleaner*.

A Figura 57 apresenta todos resultados obtidos relacionando o teor e a perda de  $P_2O_5$  no flotado e afundado de calcita para o fluxo de grossos nos ensaios de bancada realizados em célula mecânica (CM) e na coluna de 3” (batelada) e os ensaios realizados em coluna de 3” e 2” (MPP), configuração *rougher/cleaner/recleaner*, *rougher* e *rougher/cleaner* respectivamente.

Foi observado que para os ensaios realizados em bancada na coluna de 3”, a curva do flotado *rougher* (em marrom) se desloca para a direita indicando um aumento no teor de  $P_2O_5$  e conseqüentemente um aumento na perda de  $P_2O_5$ , atingindo valores de 40%. Para um mesmo valor de recuperação de  $P_2O_5$  a curva do afundado final *rougher* (em roxo) apresenta valores baixos de teor de  $P_2O_5$ , 25-27%, quando comparado com o teor de  $P_2O_5$  obtido da curva do afundado final da MPP que foram entre 28-30%. Estes valores altos de teor e perda de  $P_2O_5$  no flotado e valores baixos de teor de  $P_2O_5$  no afundado estão relacionados a flotação ter sido realizada somente em uma etapa (*rougher*), mostrando a necessidade de realizar a etapa de limpeza (etapa *cleaner*). Já considerando os resultados obtidos realizados em escala bancada em célula mecânica (CM) nota-se que o flotado *recleaner* apresentou baixos valores de perda e teor de  $P_2O_5$ , de no máximo 5 e 4% respectivamente. Porém analisando a curva do afundado

*recleaner\_CM* (em vermelho) dentro da faixa de dosagem de coletor estudada, não houve remoção suficiente da calcita, resultando em afundado com uma elevada recuperação metalúrgica de  $P_2O_5$  em torno de 96% e um RCP em torno de 2%.

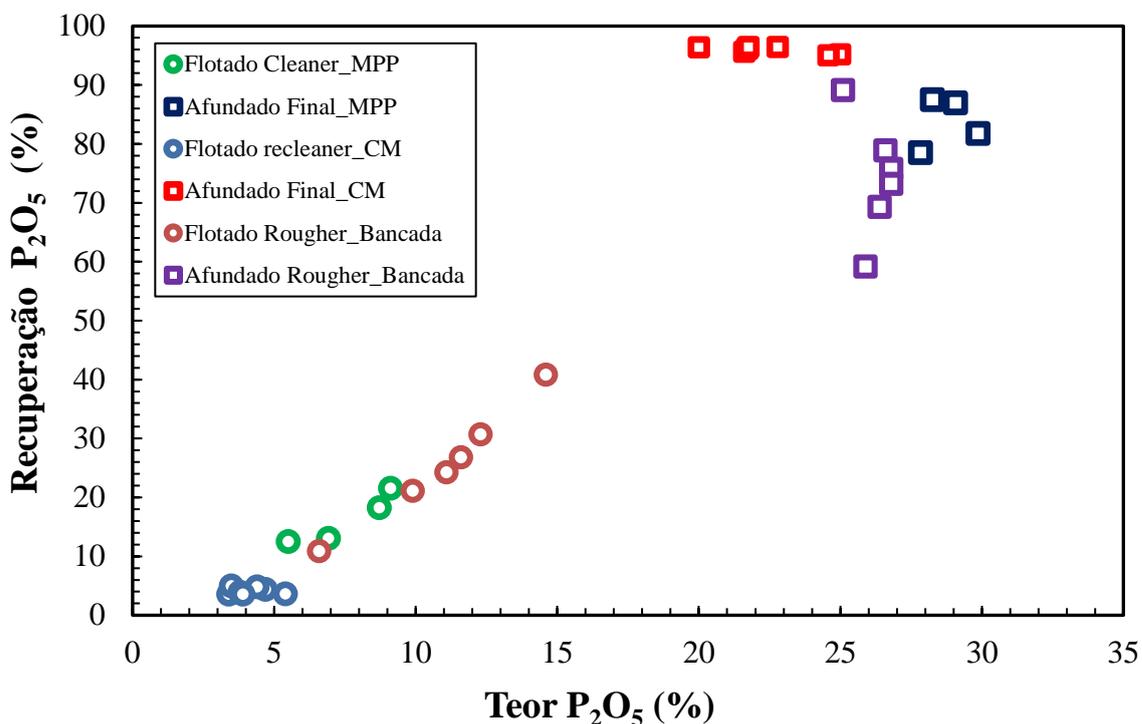


Figura 57. Curvas de teor *versus* recuperação de  $P_2O_5$  comparando os resultados obtidos nos estudos de flotação de calcita, fluxo de grossos utilizando célula mecânica e coluna de 3” e 2”. Configuração *rougher/cleaner/recleaner* e *rougher/cleaner*.

A Tabela 16 apresenta o balanço global de massa e metalúrgico de  $P_2O_5$  do processo considerando as etapas de classificação por peneiramento, moagem, deslamagem com o desempenho do circuito de flotação com a configuração *rougher/cleaner* testada em escala contínua utilizando MPP para o fluxo de grossos. O ensaio que está apresentado abaixo foi o que apresentou os melhores resultados de processo que está descrito em detalhes na Tabela 15. A recuperação global de  $P_2O_5$  no afundado cleaner de calcita é de 71,4% e o teor de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  é de 28,8%, 10,7% e 1,7% respectivamente.

Tabela 16. Balanço Global; teores de CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fração flotada e afundada. Configuração *rougher/cleaner*, realizado em escala contínua na MPP para o fluxo de grossos.

Fluxo	Recuperação (%)		Teores (%)			
	Massa	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP
<b>Alimentação grossos (<i>oversize</i>)</b>	76,8	80,2	20,4	7,0	1,1	2,4
<b>Afundado <i>cleaner</i> de calcita</b>	48,4	71,4	28,8	10,7	1,7	1,5
<b>Flotado <i>cleaner</i> de calcita</b>	28,4	8,8	6,0	0,7	0,1	2,4

A Figura 58 apresenta o balanço global de massa e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do produto da moagem, *overflow*, *underflow* e os ensaios de flotação do fluxo de finos, considerando configuração *rougher/cleaner/recleaner* em célula mecânica e flotação do fluxo de grossos, considerando configuração *rougher/cleaner* em coluna de 3” e 2” que obtiveram resultados de processo dentro das especificações. Considerando o balanço mássico e metalúrgico com os resultados do obtidos pelo LCT da USP, cerca de 7% da massa e entorno de 3,1% do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram perdidos na fração lama natural. Em relação aos fluxos de grossos e finos, a distribuição em massa foi de 77% e 23% respectivamente e a de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de 19,8% e 80,2%. O teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analisado para o fluxo de finos e grossos é de 19,8% e 20,3% respectivamente.

Considerando-se o balanço mássico e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da etapa de preparação para o fluxo de grossos, a recuperação em massa, na etapa de flotação de calcita em relação ao ROM obtida no fluxo de grossos é de 48%. A recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 71,4% (89% na flotação) e o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no afundado de calcita é de 28,8%, 10,7% e 1,7% respectivamente. Considerando-se o balanço mássico e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da etapa de preparação para o fluxo de finos, a recuperação em massa, na etapa de flotação de calcita em relação ao ROM obtida no fluxo de finos é de 10,8%. A recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é de 15,5% (92,8% na flotação) e o P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no flotado de calcita é de 27,9%, 9,3% e 2,2% respectivamente. Levando-se em conta o desempenho obtido com o fluxo de grossos e finos, a recuperação em massa global do processo foi de 59,3% aproximadamente, para uma recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 87% e teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 28,6%, 10,4% e 1,7%, respectivamente. Estes resultados indicam que o processo baseado na flotação da calcita utilizando gás carbônico e sabão de coco como coletor, pode ser uma opção para a concentração de apatita do depósito de minério de Santa Quitéria.

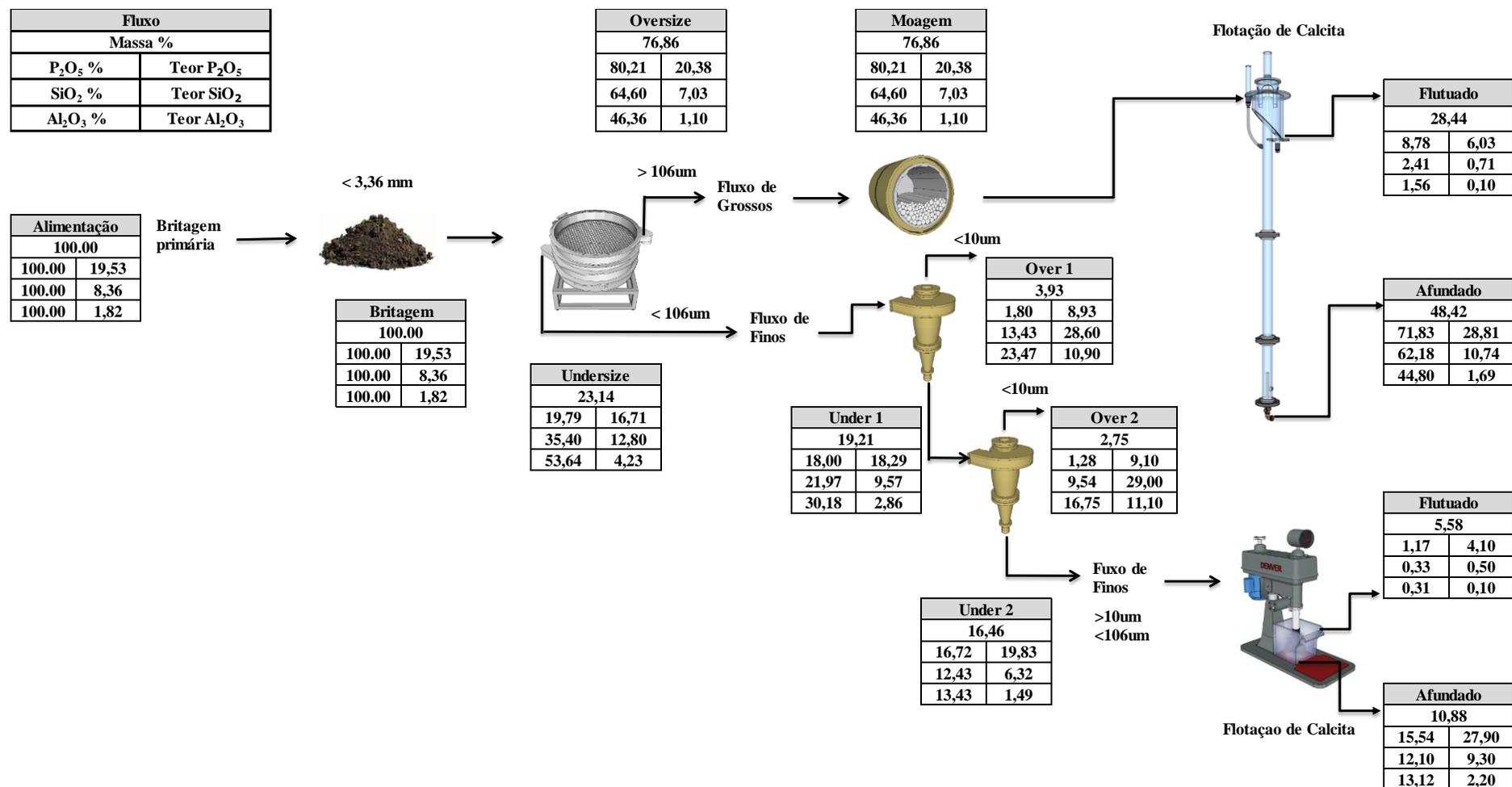


Figura 58. Fluxograma com o balanço mássico e metalúrgico de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da etapa de britagem, classificação, moagem e deslamagem, flotação para o fluxo de finos e grossos para o minério de Santa Quitéria. Análise química do LCT (USP).

A flotação reversa em  $\text{pH} = 5,0$  apresenta um melhor resultado devido ao fato de ocorrer a precipitação dos íons  $\text{Ca}^{2+}$  na superfície da apatita, aumentando a eficiência do processo. Isso pode ser observado na relação de estabilidade do sistema apatita-calcita e dolomita (Figura 59) (SOMASUNDARAN *et al.*, 1985). Essa relação mostra que para valores de  $\text{pH}$  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 uma solução de  $\text{pH} = 5,0$ , a fase mais instável (calcita e dolomita) não precipitaria na superfície da apatita ou provavelmente não ocorreria uma carbonatação (PAIVA *et al.*, 2011).

Os estudos de flotação de calcita utilizando gás carbônico desenvolvido por Matiolo *et al.* (2015), partindo da alimentação contendo 16,7% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 38% de calcita, alcançaram um concentrado do fluxo de grossos com 32% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e do fluxo de finos com 33,2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  para uma recuperação global de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de aproximadamente 68%. Neste conceito, a lama gerada e a lama natural foram retiradas do processo em uma única operação unitária, o que levou a grandes perdas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em torno de 16% na fração do minério abaixo de 10  $\mu\text{m}$ . Porém aplicando o circuito de processo desenvolvido pelo CDTN, sem separa o fluxo em grossos e finos, que envolve a flotação *bulk* da calcita e da apatita seguida da flotação de apatita utilizando ácido fosfórico como depressor, a partir de uma amostra contendo 15,8% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 24,4% de calcita, foi obtido um concentrado com teor de 32,2% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 49,3% de  $\text{CaO}$ , com recuperação global de  $\text{P}_2\text{O}_5$  em torno de 77% (86% na flotação), resultando em 9% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  descartado como lamas natural e gerada. O resultado obtido neste estudo foi uma recuperação global de  $\text{P}_2\text{O}_5$  de 87% na flotação de calcita, com apenas 3% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  descartado como lama natural. Comparando com o resultado obtido por Matiolo *et al.* (2015) foi observado que a perda de  $\text{P}_2\text{O}_5$  foi menor evidenciando que, a recuperação global na flotação de apatita, posterior a flotação de calcita, pode alcançar valores superiores ou iguais aos que já foram obtidos.

#### **5.4.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE ÍONS $\text{Ca}^{2+}$ NA FLOTAÇÃO DE CALCITA COM GÁS CARBÔNICO**

Nos ensaios realizados em escala contínua na MPP para o fluxo de grossos também foi avaliado o efeito da concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  sobre o desempenho da flotação de calcita (teor/recuperação e perda de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) utilizando gás carbônico. A Tabela 17 apresenta a concentração de íons  $\text{Ca}^{2+}$  proveniente da alimentação da flotação.

Tabela 17. Concentração de íons cálcio da água filtrada proveniente da polpa de minério com 50% de sólidos

Fluxo	pH	%s	Ca <sup>2+</sup> (ppm)
Alimentação	8,0	50	29,6

O resultado indica que houve um aumento da taxa de dissolução do Ca<sup>2+</sup> de 6 ppm (Tabela 4), proveniente somente da água da rede do CETEM utilizada para diluir o minério, para um valor próximo a 30 ppm, obtido na polpa condicionada a 50% de sólidos em pH= 8 (pH natural). Paiva *et al.* (2011) estudaram o efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da polpa na dissolução de cálcio presentes em minérios de fosfato com ganga carbonatada. Os autores observaram que, para um pH em torno de 8 e sob agitação constante, o aumento do tempo de residência e a porcentagem de sólidos levam a um aumento da dissolução de cálcio do minério fosfato contendo calcita, conforme ilustrado na Figura 59.

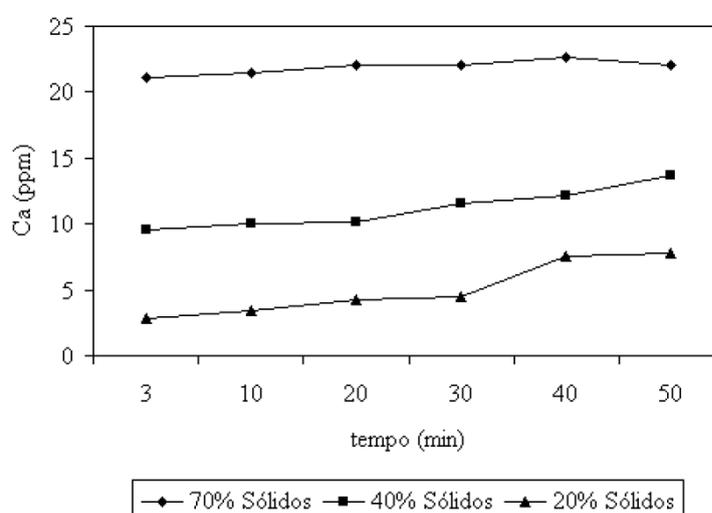


Figura 59. Efeito do tempo de residência e da concentração de sólidos sobre a concentração de íons cálcio em pH final médio de 7,87. Fonte: Paiva (2011)

Foi observado que a partir de um determinado ponto, independente da porcentagem de sólidos e do tempo de residência o valor da concentração de íons cálcio permanecerá em torno de 20 ppm, indicando estágio de equilíbrio.

A Tabela 18 apresenta a concentração de íons Ca<sup>2+</sup> dos fluxos: afundado *rougher*, afundado *cleaner* e flotado *cleaner* de calcita em função da dosagem de coletor (Liacid 1218) mantendo-se as demais condições operacionais fixas.

Tabela 18. Concentração dos íons cálcio de cada fluxo em função da dosagem de coletor (g/t). Condições fixas (*rougher*):  $J_W = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2} = 1,11 \text{ cm.s}^{-1}$ . Condições fixas (*cleaner*):  $J_W = 0,33 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2} = 0,65 \text{ cm.s}^{-1}$ ; pH=5,9.

Testes	Concentração ( $\text{Ca}^{2+}$ ppm)				Flotado (%)			Afundado (%)			
	Afundado Rougher	Afundado Cleaner	Flotado Cleaner	Coletor ( $\text{g.t}^{-1}$ )	Perda $\text{P}_2\text{O}_5$	Teor $\text{P}_2\text{O}_5$	Teor CaO	RCP	Teor $\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	RCP
1	262	207	219	310	16,6	9,04	54,7	6,1	29,8	83,4	1,5
2	180	295	146	330	18,3	8,72	54,8	6,3	29,9	81,7	1,5
3	317	293	314	220	10,9	6,03	55,6	9,2	28,8	89,1	1,6

Foi observado que a concentração de íons cálcio analisada em cada fluxo não está relacionada com os resultados de processo (teor/perda de  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) obtido em cada teste. Independente da variação da dosagem de coletor a concentração de íons cálcio apresentou em média 253 ppm para o fluxo do afundado *rougher*, 265 ppm para o fluxo do afundado *cleaner* e 226 ppm para o fluxo do flotado *cleaner*. Os resultados das análises para determinação da concentração de íons cálcio descritos na Tabela 18 foram realizadas no mesmo dia da coleta. Com o objetivo de simular a água de processo que fica retida alguns dias na barragem de rejeito antes de ser recirculada novamente para o circuito, foram analisados, após sete dias, a concentração dos íons de cálcio dissolvidos para o mesmo teste. Os resultados estão descritos na Tabela 19 abaixo.

Tabela 19. Concentração dos íons cálcio de cada fluxo após sete dias. Condições fixas (*rougher*):  $J_W = 0,11 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2} = 1,11 \text{ cm.s}^{-1}$ . Condições fixas (*cleaner*):  $J_W = 0,33 \text{ cm.s}^{-1}$  e  $J_{CO_2} = 0,65 \text{ cm.s}^{-1}$

Testes	Concentração ( $\text{Ca}^{2+}$ ppm)		
	Afundado Rougher	Afundado Cleaner	Flotado Cleaner
1	38,2	44,9	48,2
2	48,2	78,1	57,8
3	79,8	105	115

Foi observado que para todos os fluxos analisados houve uma queda da concentração de íons cálcio, média de 55 ppm para o rejeito *rougher*, 76 ppm para o rejeito *cleaner* e 74 ppm para o flotado *cleaner* de calcita. Estes resultados indicam que houve precipitação dos íons cálcio na solução devido provavelmente ao aumento de pH de 5,9 para valores maiores que 8 (pH natural da polpa). Quando minerais semi-solúveis como a apatita, calcita e dolomita, entram em contato com uma solução aquosa, suas dissoluções são dependentes do valor do pH podendo ocorrer precipitação das espécies em solução e/ou sorção nas superfícies dos minerais, interferindo na

adsorção seletiva dos reagentes de flotação na superfície da apatita (PAIVA *et al.*, 2007).

Foi realizado um ensaio em escala contínua com o objetivo de avaliar o efeito da recirculação da água de processo sobre o desempenho do processo de flotação de calcita com o uso de gás carbônico. O procedimento experimental manteve as condições de processo, descritas na Tabela 20, tais como porcentagens de sólidos, tempo de condicionamento, dosagem de coletor, tempo de residência e velocidade superficial de CO<sub>2</sub> e da água de lavagem ( $J_{CO_2}$  e  $J_w$ ) para as etapas de flotação (*rougher/cleaner*). Após o primeiro ciclo finalizado, com água da torneira proveniente do abastecimento interno do CETEM (Tabela 4), esperou-se sedimentar os produtos flotado e afundado do ensaio de flotação de calcita e a água resultante foi utilizada para a execução do segundo ciclo com uma nova amostra de minério. A água resultante analisou 253 ppm de íons Ca<sup>2+</sup> e foi utilizada somente na diluição da polpa que alimenta a flotação de calcita.

Tabela 20. Condições de processo adotadas para os ensaios de avaliação do efeito da recirculação da água de processo. Configuração *rougher e cleaner*

Ca <sup>2+</sup> ppm	Rougher			Cleaner			Q Alim. (kg/h)	Reagente
	J <sub>CO2</sub> (cm/s)	J <sub>w</sub> (cm/s)	T <sub>res.</sub> (min)	J <sub>CO2</sub> (cm/s)	J <sub>w</sub> (cm/s)	T <sub>res.</sub> (min)		
6	1,10	0,11	11,6	0,7	0,33	9,1	9,06	218
253	1,1	0,11	11,1	0,7	0,3	15,9	8,92	289

A Tabela 21 apresenta o efeito da variação da concentração dos íons Ca<sup>2+</sup>, sobre o teor/recuperação e perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> do flotado e afundado da flotação de calcita. A concentração de Ca<sup>2+</sup> estudada variou entre 6 ppm para 253 ppm. A perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para o flotado de calcita variou de 10,9% para valor de 11,8% o que pode ser considerada uma variação pouco significativa. Foi observado que o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> na fração afundada quase não sofreu alteração, foi de 28,8% para valor de até 28,3%. Não houve alteração no RCP na fração afundada que foi de 1,6 para ambos os ensaios, evidenciando que a recuperação de calcita não foi afetada com o aumento da concentração de íons Ca<sup>2+</sup> na água de diluição. No flotado de calcita, é observado aumento do teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 6 – 6,25%) em função do aumento da concentração de Ca<sup>2+</sup> e uma diminuição dos valores de RCP de 9,2 para 8,2. Estes resultados indicam que o aumento das concentrações de Ca<sup>2+</sup> de 6 para 253 ppm na flotação de calcita utilizando gás carbônico é menos impactada quando comparado aos efeitos observados quando do uso de ácidos inorgânicos conforme reportado em estudos similares (GUIMARÃES E PERES, 1999; SANTOS *et al.*, 2010; AQUINO, 1985)

Tabela 21. Efeito das concentrações dos íons sobre o teor e recuperação de  $P_2O_5$  no concentrado e afundando da flotação de calcita.

Concentração (ppm) $Ca^{2+}$	R massa Conc. (%)	Perda $P_2O_5$ (%)	Teor Flotado (%)		RCP	Afundado (%)		RCP Afundado
			$P_2O_5$	CaO		Teor $P_2O_5$	$P_2O_5$	
6	37,0	10,9	6,03	55,6	9,2	28,8	89,1	1,6
253	37,7	11,8	6,25	54,6	8,7	28,3	88,2	1,6

Guimarães e Peres (1999) operando em batelada uma coluna de flotação de 2" avaliaram a influência dos íons fluoreto, cálcio, magnésio, e fosfato na recuperação da barita e da apatita. Os resultados apresentaram que a recuperação de apatita diminuiu expressivamente com o aumento da concentração dos íons sendo este efeito mais pronunciado na flotação de apatita. O limite de tolerância estipulado para flotação de apatita para os íons de cálcio e magnésio foi de 20 e 30 ppm respectivamente. Trabalho semelhante foi realizado por Santos *et al.* (2010), que apresenta resultados da avaliação do efeito da variação da concentração dos íons de  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $F^-$  e  $PO_4^{2-}$  na recuperação de apatita. A recuperação de apatita diminuiu expressivamente com o aumento da concentração dos íons fluoreto, cálcio, magnésio e fosfato, atingindo uma redução máxima de 85% na recuperação de apatita. De acordo com Hanna e Somasundaran (1976), o coletor reage com o cálcio presente na apatita. Portanto a adição  $Ca^{2+}$  consome o coletor disponível para a coleta do mineral, resultando na queda significativa na recuperação de apatita. Aquino (1985) realizou estudos com o minério de Santa Quitéria sobre os efeitos da variação da concentração dos íons cálcio e magnésio na flotação direta de apatita, que compreende a flotação bulk de calcita e apatita com ácido graxo como coletor em pH alcalino. Os resultados indicaram que para concentrações na ordem de 49 ppm de  $Ca^{2+}$  e 30 ppm de  $Mg^{2+}$ , a recuperação reduziu de 94,2% para 53,3% para  $P_2O_5$  e para  $CaCO_3$  de 89,6% para 37,5%.

Os estudos desenvolvidos por Paiva (2011) através de análises por AFM *ex situ* em uma amostra de apatita purificada, em pH 5,0 mostraram que após o condicionamento com  $Ca(NO_3)_2$  e com  $Mg(NO_3)_2$ , respectivamente, na presença de oleato de potássio, não ocorreu a formação de aglomerados e/ou conjunto de aglomerados na superfície dos cristais, a morfologia se apresentou monótona e sem defeitos superficiais. Dessa forma, os autores concluíram que é possível presumir que se a apatita estiver em contato com uma solução com pH em torno de 5,0, não ocorre a 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. Este resultado afirma que a rota mais provável para a concentração da apatita

contida no minério de fosfato é em pH ácido (5,0) pois, provavelmente, não ocorrem modificações superficiais da apatita durante o processo, os quais influenciaram a sua flotabilidade.

## 6 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste estudo permitem estabelecer as seguintes conclusões:

- Os óxidos mais abundantes da amostra de minério ROM do depósito de Santa Quitéria (CE) são o CaO com 47,7%, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com 17,8% e por último o SiO<sub>2</sub> com 8,4%, que compõem 74% da amostra. Os três minerais mais abundantes na amostra são apatita, com teor de 47%, seguido de calcita com 39,3% e quartzo com 5,2%, perfazendo apenas esses três minerais 91,5% do total da composição da amostra. Com as análises do MEV/MLA identificou-se que, na faixa granulométrica de 106 µm apenas 3,5% da apatita contém 10% de minerais associados, portanto 96,5% da apatita se encontra liberada nesta faixa. Com relação à distribuição granulométrica o material ROM, britado a 3,36 mm, apresenta 77% da massa retida na fração de 106 µm e 12% passante em 20 µm;

- O circuito proposto para a preparação do minério previamente a etapa de flotação, considera apenas a retirada da lama natural e sem a retirada da lama gerada na etapa de moagem. Ao redor de 7% da massa e entorno de 3,5% do P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram perdidos na fração lama natural na etapa de deslamagem. Em relação às frações de grossos e finos, classificados por peneiramento, a distribuição em massa foi de 77% e 23% respectivamente e a de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi de 15% e 82%. O teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> analisado para o fluxo de finos e grossos é de 16% e 19% respectivamente;

- Em escala de bancada, os resultados obtidos para o fluxo de finos ( $D_{(0,8)} = 80 \mu\text{m}$ ) utilizando célula mecânica, comprovaram a seletividade na separação por flotação entre calcita e apatita para uma dosagem de coletor de 150 g/t, configuração *rougher/cleaner/re-cleaner*. O produto obtido foi um afundado com teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> da ordem de 28% e uma perda de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 7% no concentrado de calcita, o que levou a um RCP de 1,6. Porém, os resultados obtidos em coluna de 3", configuração *rougher/cleaner* em escala bancada, para a flotação de finos não alcançaram condições otimizadas, visto que não atingiram as especificações necessárias para que o afundado de calcita fosse considerado um produto, apresentando RCP de 2,1. Portanto, faz-se necessário estudos para otimizar os parâmetros da coluna, como as velocidades superficiais de gás e água de lavagem e também, acrescentar mais uma etapa de limpeza (*re-cleaner*) visto que, com a adição da mesma nos ensaios realizados em célula mecânica foram alcançados melhores resultados de recuperação metalúrgica de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> no afundado de calcita;

- Em escala de bancada, os resultados obtidos para o fluxo de grossos ( $D_{(0,8)} = 106 \mu\text{m}$ ) utilizando célula mecânica, configuração *rougher/cleaner/re-cleaner*, dentro da faixa de dosagem de coletor testada (50-180 g/t), indicam que há possibilidade de se obter elevada

seletividade na separação entre a calcita e apatita já que, a recuperação em massa aumentou com o aumento da dosagem de coletor sem causar grandes variações nas perdas de  $P_2O_5$  (3,6 a 5%). Portanto, para a otimização do desempenho da flotação serão necessários ensaios adicionais considerando dosagem de coletor acima de 180 g/t para a remoção adequada da calcita; Já os resultados obtidos em coluna de 3", para o fluxo de grossos em escala bancada, indicam que houve seletividade na separação entre a calcita e apatita (RCP de 1,6), porém a perda de  $P_2O_5$  para o concentrado *rougher* foi elevada, no valor de 24%. O que leva a necessidade de adicionar mais uma etapa de limpeza (etapa *cleaner*) ou de até uma segunda etapa de limpeza (*re-cleaner*), para a diminuir a perda de  $P_2O_5$  no flotado final;

- Nos estudos de flotação de calcita *rougher/cleaner* em escala contínua realizado na MPP com as colunas de 3" e de 2", para o fluxo de grossos, foram obtidos resultados que comprovaram a seletividade na separação por flotação entre calcita e apatita para uma dosagem de coletor de 220 g/t, quantificando baixa perda de  $P_2O_5$  (11%) associado ao RCP no afundado de 1,56 ;

- Nos estudos de flotação *rougher* em escala contínua realizado na MPP com a coluna de 3", foi avaliado o efeito da variação da velocidade superficial de  $CO_2$ , (considerando 100% de gás carbônico e também a mistura 70% de gás carbônico e 30% de ar injetado mantendo-se as demais condições operacionais fixas). Ao aplicar a velocidade superficial de  $J_{CO_2}$  de  $1,1 \text{ cm.s}^{-1}$  (100% de  $CO_2$ ), a recuperação metalúrgica de CaO (calculado para a calcita através do RCP) deste ponto foi de 96% contrário aos 92% obtido quando aplicou-se apenas 70% de  $CO_2$  e a perda de  $P_2O_5$  foi maior, 19% para o flotado de calcita, quando foi aplicado apenas 70% de  $CO_2$  ( $J_{CO_2}$  de  $0,73 \text{ cm.s}^{-1}$ ) comparado com 13% de perda de  $P_2O_5$  quando aplicado 100% de  $CO_2$ . Os resultados obtidos indicam uma tendência de maior seletividade na separação entre a calcita e apatita na flotação em coluna de 3" e 2" quando aplica-se 100% de  $CO_2$  ( $J_{CO_2}$  de 1,1);

- Considerando-se o balanço mássico e metalúrgico de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  da etapa de preparação para o fluxo de grossos, a recuperação em massa, na etapa de flotação de calcita em relação ao ROM obtida no fluxo de grossos é de 48%. A recuperação de  $P_2O_5$  é de 71,4% (89% na flotação) e o teor de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  no afundado de calcita é de 28,8%, 10,7% e 1,7% respectivamente;

- Considerando-se o balanço de massa e metalúrgico de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  da etapa de preparação para o fluxo de finos, a recuperação em massa, na etapa de flotação de calcita em relação ao ROM obtida no fluxo de finos foi de 10,8%. A recuperação de  $P_2O_5$  é de 15,5% (92,8% na flotação) e o  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  no afundado de calcita é de 27,9%, 9,3% e 2,2% respectivamente. Levando-se em conta o desempenho obtido com o fluxo de grossos e finos, a

recuperação em massa global do processo foi de 59,3% aproximadamente, para uma recuperação de  $P_2O_5$  de 87% e teor de  $P_2O_5$ ,  $SiO_2$  e  $Al_2O_3$  de 28,6%, 10,4% e 1,7%, respectivamente.

- Os estudos do efeito da concentração de íons cálcio na água residual de processo sobre performance de flotação (teor e perda de  $P_2O_5$ ) indicam que o aumento das concentrações de íons  $Ca^{2+}$  de 6 para 253 ppm apresentaram uma pequena redução na seletividade do processo, visto que é identificado uma tendência no aumento da perda de  $P_2O_5$  (de 10,9 para 11,8%), evidenciada pelo aumento do teor de  $P_2O_5$  na fração flotada (de 6,03 para 6,25%). Os resultados obtidos indicam que a flotação de calcita com o uso de gás carbônico é menos impactada quando comparado aos efeitos observados quando do uso de ácidos inorgânicos conforme reportado em estudos similares;

- Os resultados obtidos nos estudos de flotação da calcita utilizando gás carbônico e sabão de coco como coletor mostram que, o desempenho da flotação não foi comprometido mantendo a lama gerada, além da avaliação da concentração de íons cálcio apresentar pequeno impacto do desempenho da flotação de calcita. Portanto a rota alternativa proposta neste trabalho, seguida da flotação de calcita utilizando  $CO_2$  pode ser uma opção para a separação entre a calcita e a apatita do depósito de minério de Santa Quitéria que cause menor impacto na água residual de processo.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Desenvolver estudos de flotação de calcita, para o fluxo de finos, em escala contínua nas colunas de 3” e 2” acopladas na MPP com o objetivo de otimizar das variáveis de processo, como a velocidade superficial de CO<sub>2</sub>, velocidade superficial da água de lavagem, tempo de residência, altura da camada de espuma e dosagem de coletor além de avaliar a mistura de ar e CO<sub>2</sub>;
- Otimizar a flotação de calcita, em escala de bancada para o fluxo de grossos, desenvolvendo ensaios adicionais considerando dosagem de coletor acima de 180 g/t para a remoção adequada da calcita;
- Desenvolver mais estudos avaliando o efeito da velocidade superficial de CO<sub>2</sub> e de ar injetado, considerando as proporções de 50% de CO<sub>2</sub> e 50% de ar, 25% de CO<sub>2</sub> e 75% de ar a fim de levantar parâmetros para efeitos de engenharia;
- Realizar estudos básicos, através das técnicas de potencial zeta e microflotação, com amostras purificadas de calcita e apatita do minério de Santa Quitéria, na presença de ácido graxo saponificado de coco e injeção de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>).

## REFERÊNCIAS

- ABDEL-KHALEK, N.A. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonate gangues. Technical note. **Minerals Engineering**. v. 13, n 7, p 789-793. 2000.
- ABRAM M.B. Fosfato no Brasil. *In*: Melfi A.J., Misi A., Campos D.A., Cordani U.G. (orgs.). **Recursos Minerais no Brasil: problemas e desafios**. Academia Brasileira de Ciências, Rio de Janeiro. p. 96-115, 2016a
- ABRAMOV, A. A., ABRAMOV, AL. 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., **BENEFICIATION OF PHOSPHATE: Theory and Practice**, Cap. 29, AIME, 1993.
- ABOUZEID, M. A-Z. Physical and thermal treatment of phosphates ores – An overview. **International Journal of Mineral Processing**. v. 85, p. 59-84, 2008.
- ALBUQUERQUE, R.O. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia**. 2010. Tese Doutorado (Tecnologia Mineral) – Programa em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2010.
- AL-KHALDI, M.H., NASR-EL DIN, H.A., MEHTA S., *et al*. Reaction of citric acid with calcite. **Chemical Engineering Science**, v.62, p. 5880-5896, 2007.
- AMANKONAH O. , J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN,K.P. Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 295-307, 1985.
- ANANTHAPADMANABHAN, K.P.; SOMASUNDARAN, P. Surface Precipitation of Inorganics and Surfactants and its Role in Adsorption and Flotation. **Colloids and Surfaces**, v. 13, p. 151-167, 1985.
- ANDERY, P. A. **Flotation of phosphate-containing materials**. United States Patent. Patente N ° 4687571. Concessão: 1 out. 1968.
- AQUINO, J. A. Estudo comparativo de flotação em célula mecânica e coluna para o minério de Itataia. *In* : ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA, 1991?. p. 435-450.
- AQUINO, J.A., FURTADO, J.R.V. Flotação reversa aplicada ao minério fósforo-uranífero de Itataia (CE). *In* : ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA, 11., 1985, Rio Grande do Norte. **Anais [...]**. Natal : 1985. p. 31-48.
- AQUINO, J. A. Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itataia. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, 12. Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: 1987. v.1, p. 538-552.

AQUINO, J.A., JÚNIOR, W.E.P., GUIMARÃES, R.C., ALBUQUERQUE, R.O., PRAES, P.E. Estudo piloto de flotação em coluna com os finos de minério fosfático. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, 19. Recife. **Anais** [...]. Recife : 2002. v. I. p 203-209.

AQUINO, J.A., OLIVEIRA, M. L. M., FERNANDES. M. D. **Flotação em coluna**. Tratamento de Minérios, Ed. Luz, Adão B. *et al.* 6ª Edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 984 p, 2018. ISBN 978-85-82610-83-1.

ASSIS, S. M., VIANA, S.H.M., SILVA, J. M. “Calcitas, Dolomitas e Apatitas. Algumas características inerentes x microflotação”. *In: ENCONTRO DO HEMISFERIO SUL SOBRE TECNOLOGIA MINERAL, 2. / XII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA*, 12., 1987, Rio de Janeiro. **Anais** [...]. Rio de Janeiro : 1987. p. 265-280.

BERNER, R. A. Rate control of mineral dissolution under earth surface conditions. **American Journal of Science**, v. 278, p. 1235-1252, 1978.

BERTOLUCCI. M.. JANTZEF, F.. AND CHAMBERLAIN, D.L., 1968. 'Chemistry of Organic-Inorganic Interfaces." **Interaction of Liquids at Solid Substrates**, R.F. Gould, ed., American Chemical Society. Advances in Chemistry Series. Washington. DC, p. 124.132 *apud* HANNA J.; ANAZIA I. Fatty acid separation of siliceous carbonate phosphates. **Minerals & metallurgical Processing**. p. 84-89, 1990.

BISWAS, A.K. Role of carbon dioxide in flotation of carbonate minerals. **Indian Journal Technology**. v. 5, p. 187-189, 1967.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D.W. Interfacial Properties and Equilibrium in the Apatite-Aqueous Solution System. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 70, n. 3, p. 506-516, 1979.

CHRISTOFFERSEN, J.; CHRISTOFFERSEN, M. R.; KJAERGAARD, N. The kinetics of dissolution of calcium hydroxyapatite in water at constant pH. **Journal of Crystal Growth**. v. 43, p. 501-511, 1978.

CONSORCIO SANTA QUITERIA. Disponível em : <http://www.consorciosantaquiteria.com.br/>. Acesso em : jan. 2018.

DANA, J. D. **Manual de Mineralogia**. Tradução : Rui Ribeiro Franco<sup>1ª</sup> ed. Rio de Janeiro : Ao Livro Técnico, 1969. v.2. Título original : Dana's Manual of mineralogy.

DANTAS, J. O. C. ; ADAMIAN R. O efeito da presença de finos na flotação de fosfato de itaiaia.Brasil. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E HIDROMETALURGIA*, 11., 1985, Rio Grande do Norte. **Anais** [...]. Natal : 1987?. p. 522-537.

DARDENNE, M. A.; SCHOBENHAUS, C. Metalogênese do Brasil. Brasília, Editora Universidade de Brasília, 2001. 392 p. Bibliografia ISBN: 85-230-0647-8.

- DOBBY, G, S. A fundamental flotation model and flotation column scale-up. PhD Thesis. **Department of mining and metallurgical engineering, McGill University**, Montreal, Canadá, 1984.
- ELGILLANI, D.A., ABOUZEID, M. A-Z. Flotation of carbonates from phosphate in acidic media. **International Journal of Mineral Processing**. n. 38, p. 235-256, 1993.
- EL-MIDANY, A.A. **Separating dolomite from phosphate rock by reactive flotation: Fundamentals and application**. 2004. Tese - Universidade da Flórida, Flórida, 2004.
- EL-SHALL, H., STANA, R., EL-MIDANY, A. MgO removal from phosphate pebble by flotation. **Florida Institute of Phosphate Research**. p. 35, 2003.
- EIA. **Estudo de Impacto Ambiental - Projeto Santa Quitéria**. v. 1, São Paulo, 2014.
- FILIPPOVA, I. V., FILIPPOV L. O., LAFHAJ Z., BARRES, O., FORNASIERO, D. Effect of calcium minerals reactivity on fatty acids adsorption and flotation. **Colloids and Surfaces A**, p. 157-166, 2018.
- FINCH, J, A.; DOBBY, G, S. **Column flotation**. Pergamon Press, Great Britain, 1st edition, 1990.
- FINKELSTEIN, N. P. Review of the interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. **Transactions of the institution of mining and metallurgy C**, v. 988, p. 157-78, 1989.
- GAO, Z.; ZHENG, S.; GU, Z. Review of beneficiation technology for Florida high dolomite pebble, *In*: ZHANG, P.; EL-SHALL, H.; SOMASUNDARAN, P.; STANA, R. **BENEFICIATION OF PHOSPHATES: FUNDAMENTALS AND TECHNOLOGY**. Littleton: The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc, p. 247-259, 2002.
- GUIMARÃES, R.C; PERES, A.E.C. 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, 1999.
- GUIMARÃES, R.C., PERES, A.E.C. Production of phosphate concentrates from slimes: Brazilian experience. *In*: **INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS**, 22., 2003. África do Sul. **Anais [...]** Cape-Town : 2003. p. 606-612
- GUIMARÃES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals Engineering**, v.18, p. 199-204, 2005.
- GREMILLION, L.R.; McCLELLAN, G.H., Evaluation of phosphatic raw materials. **The role of phosphorus in agriculture**. American Society of Agronomy. Madison, p. 43–80, 1980.
- GRUBER, A.G., SHIBO, Z., CHAUCER, H. A pilot scale demonstration of the IMC/CLDRI/FIPR flotation process for Florida high-MgO pebble. **Florida Institute of Phosphate Research**. 116 p. 2001.

HANNA, H. S., SOMASUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. *In: FUERSTENAU, M. C. (ed.). Flotation A. M. Gaudin Memorial Volume. Baltimore: AIME, v. 1, p. 197-272, 1976*

HOUOT, R. Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments. **International Journal of Mineral Processing**. n. 9, p. 353-384, 1982.

HSIEH., S. Beneficiation of a dolomitic phosphate pebble from Florida. **Ind. Eng. Chem. Res.** n. 27, p 594-596. 1988.

INB, 2019. Disponível em : <http://www.inb.gov.br/>. Acesso em: 15 jun. 2019

ITYOKUMBUL, M.T., SALAMA, A.I.A., AL TAWHEEL, A.M. Estimation of bubble size in flotation columns. **Minerals Engineering**. v. 8. n. 1-2, p. 77-89, 1995.

JOHNSTON, D.J.; LEJA, J. Flotation Behavior of Calcium Phosphate and Carbonates in Orthophosphate Solution. **Trans. Inst. Min. Metall.**, v. 87, p. 237- 242, 1978.

KARI, E.T., AALTONEM, J., SUONAS, E.U. **Process for the froth-flotation of a phosphate mineral from a phosphate-carbonate ore**. United States Patent. Patente N ° 4687571. Depósito: 10 out. 1985. Concessão : 18 ago. 1987

KHAHALD, J.C.G. **Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores**. Dissertação (Mestrado em Metalurgia e Materiais (PEMM)) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

KUMAR S., V.Y., MOHAN, N., BISWAS, A.K. Fundamental studies on the role of carbon dioxide in a calcite flotation system. **Transactions. Society of Mining Engineers**. AIME. v. 250, p. 82-186, 1971.

LEAL FILHO, L. S.; MARTINS, M.; HORTA, D. G. Concentration of igneous phosphate ores via froth flotation: Challenges and developments. *In: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 25., 2010. Brisbane. Brisbane: 2010. IMPC. p. 3-13.*

LEAL FILHO, L. S. **Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga**. Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1988.

LEAL FILHO, L.S. **A Seletividade na Separação Apatita/Silicatos por Flotação: Subsídios para a Solução de Problemas Tipicamente Brasileiros**. Tese de Doutorado. (Departamento de Engenharia de Minas). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1999.

LEDO, P.G.S., PAULO, J.B.A., LIMA, R.F.S., BRANDÃO, P.R.G., Vieira, M. Flotação de calcita utilizando óleos vegetais regionais saponificados. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINERIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 20., 2004, Santa Catarina. Anais [...]. Florianópolis : 2004. p. 61-69.*

LEHR, J.R.; McCLELLAN, G.H. A revised laboratory reactivity scale for evaluating phosphate rocks for direct application. **Muscle Shoals: National Fertilizer Development Center**, 36 p. (Bulletin, Y-43), 1972.

LIN, C.L., MILLER, J.D. Cone beam X-ray microtomography for three-dimensional Liberation analysis in the 21st century. **International Journal of Mineral Processing**. v. 47, p. 61-73, 1996.

LIU X., RUAN Y., LI C., CHENG R. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system. *International Journal of Mineral Processing*. v. 167, p. 95-102, 2017.

LOUZADA, J.C.G., AQUINO, J.A., OLIVEIRA, J.F. Selective Flotation of Calcite from Apatite by using Phosphoric Acid and Citric Acid as Depressants. IN: Zhang, P., SWAGER, K., LEAL FILHO, L. **BENEFICIATION OF PHOSPHATES: TECHNOLOGY ADVANCE AND ADOPTION**, New York, SME-AIME, p. 305-310, 2010.

MATIOLO E. **Beneficiamento de Minérios de Fosfato**. Copiapó, Chile, 2014. 99 p.

MATIOLO E., GONZAGA L.M., GUEDES A.L. Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. *In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios*, 26., 2015, Minas Gerais. **Anais [...]**. Poços de Caldas, 2015.

MCCLELLAN, G.H., KAUWENBERG, S.J. Mineralogy of sedimentary apatites. Phosphorite research and development. **Geological Society, London, Special Publications**.v. 52 p.23-31, jan. 1990. DOI : <https://doi.org/10.1144/GSL.SP.1990.052.01.03>. Disponível em: <http://mr.crossref.org/iPage?doi=10.1144%2FGSL.SP.1990.052.01.03>. Acesso em: jun. 2019.

MEHROTRA, V.P., SIVARAMAKRISHNAN, K.N. **Beneficiation of high carbonate phosphate rock**. United States Patent. Patente N ° 4.568.454. Depósito: 20 ago. 1984. Concessão: 4 fev. 1986.

MINISTERIO DE MINAS E ENERGIA (MME), Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. **Anuário estatístico do setor de transformação de não metálicos, 2018**. Disponível em : <http://www.mme.gov.br/web/guest/secretarias/geologia-mineracao-e-transformacao-mineral/publicacoes>. Acesso em: 15 abr. 2019.

MORSE, J. W. The surface chemistry of calcium carbonate minerals in natural waters: An overview. **Marine Chemistry**, v. 20, p. 91-112, 1986.

MORSE, J. W.; ARVIDSON, R. S. The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. **Earth-Science Reviews**, v. 58, p. 51-84, 2002

MOURÃO M.A.A. **A unidade fosfática da Formação Sopa-Brumadinho, Supergrupo Espinhaço (região de Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais): petrografia, geoquímica e considerações genéticas**. 1995. Dissertação (Mestrado em Geociências) - Instituto de Geociências, Universidade de Brasília, Brasília, 1995.

- MOUDGIL, B.M. Separation of dolomite from the South Florida phosphate rock. University of Florida. **FIPR Publications. FIPR N° 02-023-050.** v. 1, p. 274, 1987a.
- MOUDGIL, B.M. Separation of dolomite from the South Florida phosphate rock. University of Florida. **FIPR Publications. FIPR N° 02-023-051.** v. 2, p.146, 1987b.
- MOUDGIL, B.M. Separation of dolomite from the South Florida phosphate rock. University of Florida. **FIPR Publications. FIPR N° 02-023-066.** v. 3, p.91, 1987c.
- MOUDGIL, B.M., INCE, D. Flotation of dolomitic impurities from Jhamarkotra (India) phosphorities. **International Journal of Mineral Processing.** v. 24, p. 47-54, 1988.
- NEUMANN, R., SCHNEIDER, C.L. Prediction of monazite liberation from the silicatic rare earth ore of Catalão I. **Minerals Engineering.** v. 14 (12), p. 1601-1607. 2001.
- PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; SIMÃO, R. A.; GASPAR, J. C. In situ AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on apatite surface. **Minerals Engineering,** v. 24, p. 387-395, 2011.
- PAIVA, P.R.P. Propriedades de superfície de apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica e sua concentração por flotação. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Brasília, Brasília, 2011.
- PAIVA, P.R.P., GASPAR, J.C.; UGARTE, J.F.O.; MONTE, M.B.M.; LANGSCH, J.E.; BARROS, L.A.F. Efeito deletério dos íons cálcio e magnésio sobre a flotabilidade de minerais semi-solúveis. In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 23., 2007, Ouro Preto, 2007. **Anais [...].** Ouro Preto: 2007, p. 273-279.
- PEARSE, M.J. An Overview of the Use of Chemical Reagents. **Mineral Processing, Minerals Engineering,** v. 18, p. 139–149, 2005.
- PENG, F.F.; GU, Z. Processing Florida Dolomite Phosphate Pebble in Double Reverse Fine Flotation Process. **Minerals and Metallurgical Processing,** v. 22, n. 1, p. 23-30, 2005.
- PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C., EL-SHALL, H., ZHANG, P., SCHLANZ, J. W. Non-Sulfide Minerals Plant Practice. In: Fuerstenau, M. C., Jameson, G., Yoon, R. H., Froth Flotation: A CENTURY OF INNOVATION, SME, Colorado (USA), Part 5 - Flotation Plant Practice, p. 845-868, 2007.
- PICKETT D.E. Report on Canadian milling practice for water re-use. Proceedings of 5th Ann. Meeting 8 of Canadian Min. Prec., 1973.
- PICKETT D.E. E JOE E.G. Water recycling experience in Canadian mills. AIME Trans. 256, 230-235, 1974.
- PLUMMER, L. N; WIGLEY, T.M.L . The dissolution of calcite in CO<sub>2</sub>-saturated solutions at 25°C and 1 atmosphere total pressure. **Geochimica et Cosmochimica Acta,** v. 40, p. 191-202, 1976.

PUGH, R.; STENIUS, P. 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, 1984.

RAO, S. R.; FINCH, J. A. A review of water re-use in flotation. **Minerals Engineering**, v. 2, p. 65-85, 1989).

REZENDE, S.E., MARTINS, J.S., MATIOLO, E., TAKATA, L.A. **Processo para obtenção de concentrados de apatita por flotação**. BR n. PI 0902233-3. Depósito: 9 jun. 2009. Concessão: 1 mar. 2011.

RIMA. **Relatório de impacto ambiental projeto Santa Quitéria (CE)**. São Paulo, 2014.

SAMPAIO, J.A.; LUZ, A.B.; LINS, F.F. **Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil. Rio de Janeiro** : CETEM/MCT, 2001. ISBN 85-7227-141-4, 398p.

SAMPAIO, J. A., ALMEIDA, S. L. M., Calcário e Dolomito, *In*: LUZ, A. B., LINS, F. F., ROCHAS E MINERAIS INDUSTRIAIS. CETEM/MCT. Rio de Janeiro, cap 15, 2005.

SANTOS M.A., SANTANA R.C., CAPPONI F., ATAIDE, C.H., BARROZO M.A.S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**. v. 76, p. 15-20, 2010.

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

SIS, H.; CHANDER, S. Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants. **Minerals Engineering**, v. 16, p. 587-595, 2003b.

SOMASUNDARAN, P.; AMANKONAH O., J.; ANANTHAPADMABHAN,K.P. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Minerals Systems. **Colloids and Surfaces**, v. 15, p. 309-333, 1985.

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G.E. The zero point of charge of calcite. **Journal of Colloids and Surfaces**, v. 24, p. 433-440, 1967.

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation. *In*: BENEFICIATION OF PHOSPHATES: ADVANCES IN RESEARCH AND PRACTICE. Littleton: The Society of Mining, Metallurgy, and Exploration Inc., p. 141-154, 1999.

SOUZA, A. E. ; FONSECA, D. S. **Fosfato. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM)**, p. 546-569, 2009.

SOUZA,A.E. **Balanco Mineral Brasileiro, 2001**. Disponível em:  
<http://www.anm.gov.br/dnpm/paginas/balanco-mineral/balanco-mineral-brasileiro-2001>  
Acesso em: 15 abr. 2019.

TAKATA, L. A., SHIMABUKURO, N. T. **Processo para a obtenção de concentrados de apatita**. BR n. PI 0504210-0. Depósito: 29 set. 2005. Concessão: 14 fev. 2006.

TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P. Variabilidade de Composição da Apatita Associada a Carbonatitos. **Revista do Instituto Geológico**, 2001. v. 22, p. 27-64.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries 2018**, U.S. Geological Survey, 200 p. Disponível em: [https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs\\_2018.pdf](https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/mcs/mcs_2018.pdf). Acesso em: 20 abr. 2019.

UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS). **Mineral commodity summaries 2019**, U.S. Geological Survey, 200 p. Disponível em: <https://doi.org/10.3133/70202434>. Acesso em: 27 ago. 2019.

WANG, G., JIANG, Z., DU, L. Application of Custofloat® Carbonate Collectors in Beneficiating Phosphate Ores in China. *In*: BENEFICIATION OF PHOSPHATES, 7. China, 2015, 8 p. Disponível em: [https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1013&context=phosphates\\_vii](https://dc.engconfintl.org/cgi/viewcontent.cgi?article=1013&context=phosphates_vii). Acesso em: 27 ago. 2019.

World Nuclear Association, 2018. Disponível em: <http://www.world-nuclear.org/>. Acesso em: jun. 2019.

XIAO, L., P.; SOMASUNDARAN; T.V. VASUDEAN. Separation of salt-type minerals by flotation using a structurally modified collector. *In*: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 17. Dresden/FRG: 1991. p. 379-391.

YIANATOS, J.B. Column flotation froths. Tese de Doutorado, McGill University, Montreal, 1987.

YIANATOS, J., Current status of column flotation. *In*: PROCEEDINGS OF FLOTATION AND FLOCCULATION: FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS, Strategic Conference and workshop, Kona-Hawaii, p. 213-220, 2002.

YIANATOS. J.B., BERGH. L.G., DÍAZ, F., RODRÍGUEZ, J. Mixing characteristics of industrial flotation equipment. **Chemical Engineering Science**. v. 60, p. 2273-2282, 2005.

ZHENG, X., SMITH, R.W. Dolomite depressants in the flotation of apatite and colophane from dolomite. **Minerals Engineering**. n. 5, v. 10, p. 537-545, 1997.

ZHONG, K., VASUDEVAN, T.V., SOMASUNDARAN, P. Beneficiation of a high dolomitic phosphate ore: a bench scale optimization study. **Minerals Engineering**. n. 5-6, v. 4, p. 563-571. 1991.

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.V.; SOMASUNDARAN, 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.





**APÊNDICE C. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de finos: Célula mecânica\_Escala Bancada**

Teste	Reagente (g/t) Coletor: Líacid	pH Polpa	Alimentação					Rejeito Final (RRG/RCL/RRCL)												
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rec Massa (%)	Teor						Recuperação Met.					
			16,6	44,3	10,5	3,2	3,9		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	51	8,6	15,9	42,6	11,4	2,4	4,7	82,7	18,9	40,2	13,6	2,8	5,6	2,1	98,3	78,0	99,0	97,5	98,9	
2	70	8,6	15,6	42,3	11,9	2,4	5,0	78,5	19,3	38,7	15,0	3,0	6,2	2,0	97,2	71,9	98,7	96,8	98,7	
3	111	8,3	15,7	43,4	10,8	2,4	4,4	73,0	20,5	39,2	14,6	3,1	6,0	1,9	95,7	65,9	98,5	95,7	98,7	
4	143	8,3	16,0	44,1	10,8	2,4	4,4	74,6	20,4	40,2	14,3	3,1	5,8	2,0	95,5	67,9	98,6	95,7	98,7	
5	80	8,5	16,2	42,7	11,0	2,3	4,5	77,3	20,4	39,3	14,0	2,9	5,8	1,9	97,2	71,1	98,5	96,5	98,4	
6	79	8,5	15,6	45,1	11,1	10,8	4,6	78,6	19,3	41,4	13,8	13,6	5,8	2,2	96,8	72,1	98,4	99,2	98,1	
7	50	8,5	16,1	43,1	11,2	2,5	4,7	84,9	18,6	40,9	13,0	2,9	5,5	2,2	98,2	80,6	99,1	97,9	99,0	
8	204	8,5	17,7	45,6	10,0	2,5	2,4	59,8	25,7	39,1	16,4	3,9	3,9	1,5	86,7	51,3	97,8	91,9	98,3	
9	254	8,5	18,6	46,8	8,6	2,3	2,1	55,5	27,4	40,3	14,9	3,7	3,6	1,5	81,8	47,8	96,5	88,7	97,8	
10	154	8,5	18,5	46,9	8,5	2,3	2,0	63,7	26,4	42,2	13,0	3,4	3,2	1,6	90,8	57,4	97,8	92,6	98,2	
11	153	8,5	21,2	50,9	4,0	1,8	0,9	68,5	29,4	48,7	5,6	2,4	1,3	1,7	94,8	65,6	95,9	92,7	96,6	
Concentrado ReCleaner																				
Rec Massa (%)	pH	Teor						Recuperação Met.												
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
17,3	6,0	1,6	54,4	0,6	0,3	0,3	34,0	1,7	22,0	1,0	2,5	1,1								
21,5	5,8	2,0	55,2	0,7	0,4	0,3	27,6	2,8	28,1	1,3	3,2	1,3								
27,0	5,8	2,5	54,9	0,6	0,4	0,2	22,0	4,3	34,1	1,5	4,3	1,3								
25,4	5,8	2,8	55,7	0,6	0,4	0,2	19,9	4,5	32,1	1,4	4,3	1,3								
22,7	5,8	2,0	54,4	0,7	0,4	0,3	27,2	2,8	28,9	1,5	3,5	1,6								
21,4	5,8	2,3	58,7	0,8	0,4	0,4	25,5	3,2	27,9	1,6	0,8	1,9								
15,1	5,8	1,9	55,3	0,7	0,4	0,3	29,1	1,8	19,4	0,9	2,1	1,0								
40,2	5,8	5,9	55,3	0,6	0,5	0,1	9,4	13,3	48,7	2,2	8,1	1,7								
44,5	5,8	7,6	54,8	0,7	0,6	0,1	7,2	18,2	52,2	3,5	11,3	2,2								
36,3	5,8	4,7	55,1	0,5	0,5	0,1	11,7	9,2	42,6	2,2	7,4	1,8								
31,5	5,8	3,5	55,6	0,5	0,4	0,1	15,9	5,2	34,4	4,1	7,3	3,4								

### APÊNDICE D. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de finos: Coluna de 3” \_Escala Bancada

Teste	Reagente (g/t) Coletor: Liacid	pH Polpa	Alimentação					Rougher		Cleaner		Rejeito Final											
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	J <sub>CO2</sub> (cm/s)	J <sub>al</sub> (cm/s)	J <sub>CO2</sub> (cm/s)	J <sub>al</sub> (cm/s)	Rec Massa (%)	Teor						Recuperação Met.				
			18,5	46,6	8,6	2,4	2,0						P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	41	8,2	18,4	45,9	9,1	2,5	2,2	1,1	0,1	1,1	0,1	88,2	19,6	44,6	10,3	2,8	2,5	2,3	94,2	85,8	99,2	97,1	99,5
2	68	8,3	18,6	46,5	8,8	2,4	2,1	1,1	0,1	1,1	0,1	77,0	20,6	44,2	11,2	2,9	2,7	2,1	85,4	73,1	98,0	93,1	98,2
3	92	8,4	18,6	46,9	8,4	2,4	2,0	1,1	0,1	1,1	0,1	65,8	20,8	43,0	12,3	3,1	2,9	2,1	73,5	60,3	96,1	87,3	97,7
4	143	8,4	18,6	46,7	8,3	2,3	2,0	1,1	0,1	1,1	0,1	64,7	20,4	42,8	12,3	3,1	3,0	2,1	71,1	59,3	95,7	86,5	97,5
5	217	8,4	18,4	46,6	8,7	2,4	2,1	1,1	0,1	1,1	0,1	55,6	19,6	40,7	14,6	3,4	3,6	2,1	59,4	48,6	93,5	80,3	96,2
6	256	8,2	18,4	46,5	8,7	2,4	2,0	1,1	0,1	1,1	0,1	45,7	17,1	39,0	16,9	3,6	4,3	2,3	42,5	38,2	89,0	69,6	94,9
7	145	8,2	18,7	46,7	8,5	2,3	2,0	1,1	0,1	1,1	0,1	64,3	20,6	42,7	12,6	3,1	3,0	2,1	70,8	58,8	95,7	86,1	97,8
8	147	8,2	18,6	46,7	8,5	2,3	2,0	1,1	0,1	1,1	0,1	65,3	20,6	42,9	12,5	3,1	3,0	2,1	72,3	59,9	95,8	87,0	98,1
Concentrado Cleaner																							
Rec Massa (%)	pH	Teor						Recuperação Met.															
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>											
11,8	5,8	9,1	55,3	0,6	0,6	0,1	6,1	5,8	14,2	0,8	2,9	0,5											
23,0	5,9	11,8	54,4	0,8	0,7	0,2	4,6	14,6	26,9	2,0	6,9	1,8											
34,2	5,8	14,4	54,4	1,0	0,9	0,1	3,8	26,5	39,7	3,9	12,7	2,3											
35,3	5,8	15,2	53,9	1,0	0,9	0,1	3,5	28,9	40,7	4,3	13,5	2,5											
44,4	5,8	16,8	53,9	1,3	1,1	0,2	3,2	40,6	51,4	6,5	19,7	3,8											
54,3	5,8	19,5	52,9	1,8	1,3	0,2	2,7	57,5	61,8	11,0	30,4	5,1											
35,7	5,8	15,3	54,0	1,0	0,9	0,1	3,5	29,2	41,2	4,3	13,9	2,2											
34,7	5,8	14,8	53,9	1,0	0,9	0,1	3,6	27,7	40,1	4,2	13,0	1,9											

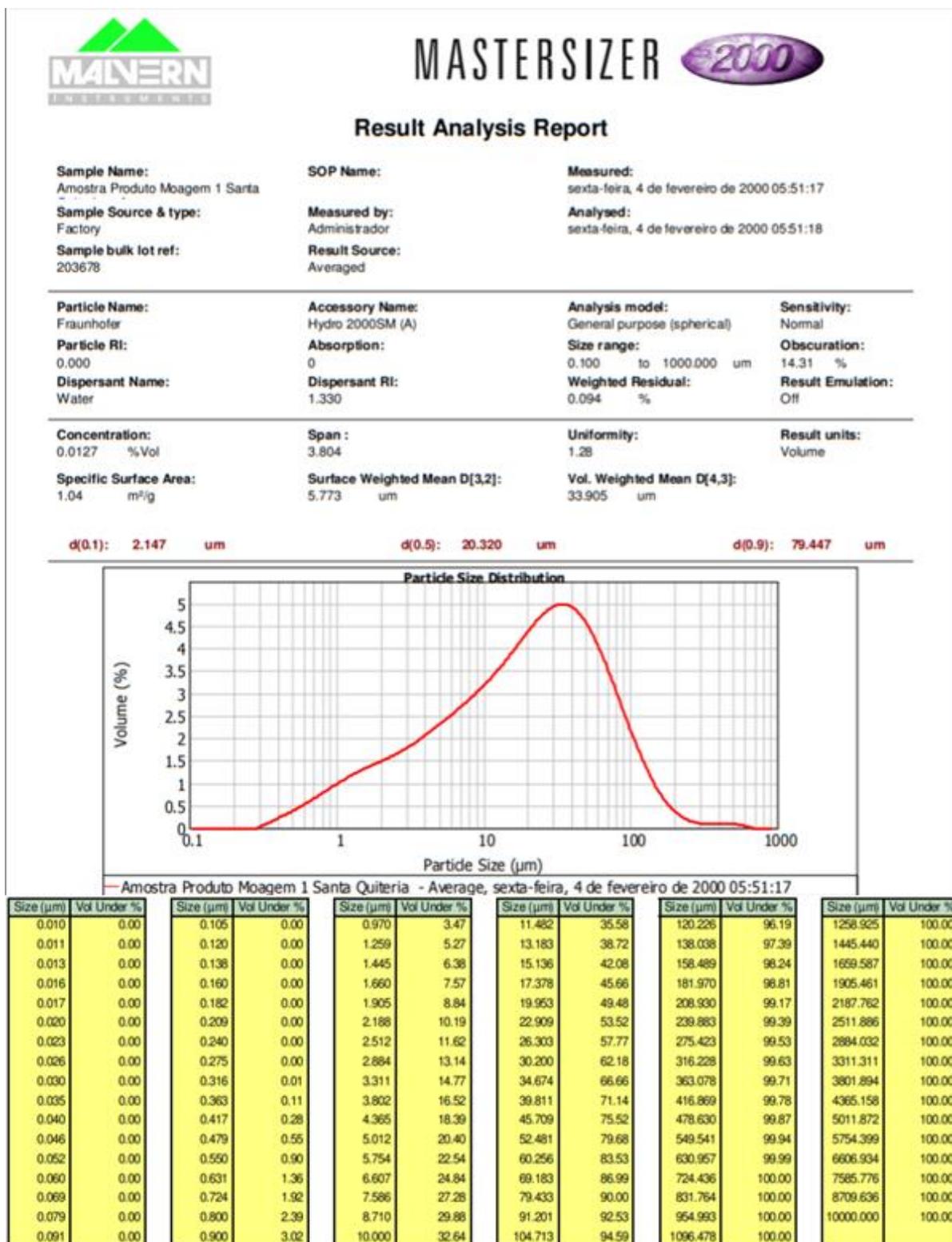
**APÊNDICE E. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de grossos: Célula mecânica\_Escala Bancada**

Teste	Reagente (g/t)  Coletor: Liacid	pH Polpa	Alimentação					Rejeito Final												
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Rec Massa (%)	Teor						Recuperação Met.					
			18,9	47,6	8,0	2,0	2,4		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
1	51	8,6	18,2	48,4	7,8	2,0	2,4	87,8	20,0	47,7	8,6	2,2	2,6	2,4	96,4	86,5	97,3	95,8	96,7	
2	81	8,6	18,7	47,1	8,0	2,0	2,5	82,5	21,6	45,7	9,5	2,2	2,9	2,1	95,6	80,1	97,2	94,1	96,7	
3	111	8,6	18,9	48,0	8,0	2,1	2,4	80,0	22,8	46,5	9,8	2,5	2,9	2,0	96,4	77,6	97,5	95,3	97,4	
4	136	8,6	20,4	46,4	8,7	2,2	2,6	77,8	25,0	43,9	10,9	2,7	3,2	1,8	95,2	73,5	97,2	94,1	96,4	
5	183	8,6	18,9	47,1	7,7	2,0	2,3	73,2	24,6	44,8	10,2	2,5	3,0	1,8	95,0	69,5	97,1	93,0	96,5	
6	109	8,6	18,4	47,3	7,9	1,9	2,4	81,3	21,7	45,9	9,5	2,2	2,9	2,1	96,1	78,8	97,6	94,6	96,8	
7	113	8,6	18,7	48,7	7,7	2,0	2,5	83,0	21,8	47,6	9,1	2,3	3,0	2,2	96,4	81,1	97,8	95,2	97,1	
Concentrado ReCleaner																				
Rec Massa (%)	pH	Teor						Recuperação Met.												
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>								
12,2	5,8	5,4	53,3	1,7	0,7	0,6	9,9	3,6	13,5	2,7	4,2	3,3								
17,5	5,8	4,7	53,8	1,3	0,7	0,5	11,4	4,4	19,9	2,8	5,9	3,3								
20,0	5,8	3,4	53,8	1,0	0,5	0,3	15,8	3,6	22,4	2,5	4,7	2,6								
22,2	5,8	4,4	55,2	1,1	0,6	0,4	12,5	4,8	26,5	2,8	5,9	3,6								
26,8	5,8	3,5	53,5	0,8	0,5	0,3	15,3	5,0	30,5	2,9	7,0	3,5								
18,7	5,8	3,8	53,4	1,0	0,6	0,4	14,1	3,9	21,2	2,4	5,4	3,2								
17,0	5,8	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	1,0	3,6	18,9	2,2	4,8	2,9								

**APÊNDICE F. Resumo do Balanço Metalúrgico da flotação de grossos: Coluna de 3” \_Escala Bancada**

Testes	Coletor (g/t)	Q <sub>CO2</sub> (L/min)	Q <sub>AL</sub> (ml/min)	RMassa (%)		Alim				Rejeito Rougher						Concentrado Rougher							
				Conc.	Rejeito	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	Rec. Met		TEOR				CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Rec. Met		TEOR				CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
										R. CaO	R. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO		R. CaO	R. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	CaO	
1	619	3,0	500	75,7	24,3	18,0	2,2	9,2	46,7	21,9	34,3	25,4	3,0	16,0	42,2	1,7	78,1	65,7	15,6	1,9	7,0	48,1	3,1
2	487	2,0	500	55,2	44,8	19,3	2,1	8,6	47,2	41,4	57,7	24,9	3,0	14,2	43,7	1,8	58,6	42,3	14,8	1,4	4,0	50,1	3,4
3	536	2,0	300	56,4	43,6	18,9	2,0	8,2	47,4	39,9	58,7	25,4	3,0	14,1	43,3	1,7	60,1	41,3	13,8	1,3	3,7	50,5	3,7
4	493	2,5	300	53,6	46,4	17,9	2,6	13,2	42,3	37,7	57,0	22,0	3,9	23,3	34,4	1,6	62,3	43,0	14,4	1,4	4,4	49,2	3,4
5	629	2,5	500	64,5	35,5	18,6	2,0	8,5	46,5	29,9	51,5	27,1	3,0	17,0	39,3	1,5	70,1	48,5	14,0	1,4	3,9	50,5	3,6
6	473	3,0	300	51,2	48,8	19,9	2,1	8,5	46,9	45,0	64,7	26,3	3,0	13,3	43,2	1,6	55,0	35,3	13,7	1,3	4,0	50,4	3,7
7	531	2,0	500	56,2	43,8	19,4	2,1	8,8	46,3	38,8	58,0	25,6	3,1	15,8	41,0	1,6	61,2	42,0	14,5	1,4	3,4	50,5	3,5
10	388	2,0	300	45,8	54,2	19,8	2,0	8,2	46,8	50,5	73,2	26,8	2,7	12,8	43,6	1,6	49,5	26,8	11,6	1,1	2,8	49,5	4,3
11	298	2,0	300	43,6	56,4	20,0	2,1	8,4	46,3	52,4	75,8	26,8	2,8	12,7	43,0	1,6	47,6	24,2	11,1	1,1	2,9	47,6	4,3
12	204	2,0	300	41,8	58,2	19,6	2,0	8,2	46,9	54,4	78,9	26,6	2,7	12,2	43,8	1,6	45,6	21,1	9,9	1,0	2,6	45,6	4,6
13	479	2,0	300	48,7	51,3	19,5	2,0	8,5	46,7	46,3	69,3	26,4	2,8	13,9	42,2	1,6	53,7	30,7	12,3	1,1	2,8	53,7	4,4
14	626	2,0	300	55,0	45,0	19,7	2,0	8,8	46,4	40,0	59,2	25,9	2,8	15,1	41,2	1,6	60,0	40,8	14,6	1,3	3,6	60,0	4,1
20	104	2,0	300	31,7	68,3	19,2	2,0	7,3	48,0	65,9	89,1	25,1	2,6	9,8	46,3	1,8	34,1	10,9	6,6	0,7	1,8	34,1	5,2
21	300	2,0	500	47,8	52,2	19,5	2,0	8,0	48,0	48,1	70,4	26,3	2,8	12,5	44,2	1,7	51,9	29,6	12,1	1,1	3,0	51,9	4,3
22	309	2,0	300	46,6	53,4	19,3	2,0	8,0	47,8	49,7	71,5	26,2	2,8	12,5	44,4	1,7	50,3	28,5	11,8	1,1	2,9	50,3	4,3
23	304	2,5	300	51,1	48,9	19,4	2,0	7,8	47,6	64,7	66,0	26,2	2,8	12,4	44,0	1,7	35,3	34,0	12,9	1,2	3,5	51,0	4,0
24	303	2,5	500	47,0	53,0	19,4	2,0	8,0	47,9	68,6	69,5	25,3	2,7	11,9	44,9	1,8	31,4	30,5	12,5	1,2	3,6	51,2	4,1



ANEXO A. Distribuição granulométrica obtida através do Malvern para o *undersize*.

**ANEXO B. Distribuição granulométrica obtida através do *Malvern* para os produtos da deslamagem: *Over 1 e 2, Under 1 e 2.***

<b>Produtos Deslamagem</b>	<b>Under1</b>	<b>Under2</b>	<b>Over2</b>	<b>Over1</b>
Size (mm)	% Acum.	% Acum.	% Acum.	% Acum.
0,36	0,01	0,00	0,08	0,01
0,42	0,09	0,00	0,26	0,13
0,48	0,21	0,10	0,54	0,44
0,55	0,36	0,25	0,93	0,99
0,63	0,56	0,42	1,42	1,80
0,72	0,79	0,63	2,02	2,91
0,83	1,07	0,85	2,74	4,33
0,95	1,39	1,10	3,58	6,08
1,10	1,76	1,36	4,58	8,14
1,26	2,17	1,64	5,75	10,52
1,45	2,62	1,93	7,13	13,22
1,66	3,12	2,24	8,74	16,28
1,91	3,68	2,57	10,61	19,75
2,19	4,29	2,91	12,78	23,65
2,51	4,98	3,28	15,28	27,99
2,88	5,75	3,66	18,16	32,75
3,31	6,64	4,09	21,45	37,85
3,80	7,66	4,56	25,18	43,21
4,37	8,83	5,11	29,34	48,68
5,01	10,17	5,78	33,90	54,11
5,75	11,70	6,60	38,80	59,32
6,61	13,42	7,64	43,92	64,19
7,59	15,34	8,95	49,14	68,59
8,71	17,47	10,58	54,32	72,45
10,00	19,80	12,58	59,31	75,75
11,48	22,32	14,99	63,99	78,48
13,18	25,03	17,81	68,26	80,71
15,14	27,89	21,05	72,05	82,49
17,38	30,89	24,69	75,35	83,91
19,95	34,00	28,70	78,15	85,05
22,91	37,19	33,03	80,50	86,00
26,30	40,47	37,65	82,45	86,85
30,20	43,82	42,51	84,07	87,66
34,67	47,28	47,57	85,43	88,49
39,81	50,90	52,79	86,61	89,36
45,71	54,72	58,13	87,66	90,30
52,48	58,80	63,52	88,65	91,30
60,26	63,17	68,90	89,62	92,36
69,18	67,82	74,18	90,61	93,44
79,43	72,68	79,23	91,61	94,53
91,20	77,61	83,91	92,62	95,58
104,71	82,43	88,10	93,61	96,57
120,23	86,91	91,67	94,55	97,47
138,04	90,87	94,56	95,43	98,25
158,49	94,13	96,73	96,22	98,87
181,97	96,63	98,26	96,91	99,35
208,93	98,36	99,22	97,50	99,68
239,88	99,43	99,76	98,00	99,88
275,42	99,99	99,99	98,42	99,96
316,23	100,00	100,00	98,76	100,00
363,08	100,00	100,00	100,00	100,00

Artigo apresentado no Congresso: Beneficiation of Phosphates VIII

### **Effect of calcium concentration on calcite flotation from apatite using carbonic gas**

Amanda Soares de Freitas<sup>+,\*</sup>, Elves Matiolo<sup>\*</sup>, Rafael Teixeira Rodrigues<sup>+</sup>

<sup>\*</sup> Centro de Tecnologia Mineral (CETEM/MCTIc). Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil.

<sup>+</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Brazil.

#### **Abstract**

The flotation process currently considered for apatite concentration from Santa Quitéria phosphate deposit (Brazil), involves bulk flotation of apatite and calcite with anionic collector at pH=10 followed by calcite flotation at pH=5.5, adjusted with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Although this concept is efficient from the point of view of separation between apatite and calcite, the intensive use of inorganic acids causes ion accumulation in the process water, especially Ca<sup>2+</sup> and PO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, which leads to problems in the flotation stage as well as in the environment. CETEM has been studying a process for the separation of carbonate minerals and apatite that involves the use of carbonic gas injected into the bubble generation system of flotation machines instead of inorganic acids. The aim of this study was to evaluate the effect of Ca<sup>2+</sup> ion concentration on the water during the calcite flotation stage of the Santa Quitéria phosphate ore, between 6 mg/L (standard test) and 670 mg/L (maximum concentration) on the flotation performance in terms of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade and its loss and the CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ratio (RCP). The results indicated a reduction in the selectivity on the flotation of calcite from apatite for Ca<sup>2+</sup> concentrations from 6 mg/L to around 285 mg/L. Despite this, the results obtained in this study indicated that the process based on the application of CO<sub>2</sub> for the separation of calcite and apatite may be a technical alternative that causes less impact in flotation performance for the phosphate concentration ores with carbonated gangue.

Keywords: process water, calcium ions, calcite, apatite, carbonic gas.

#### **Introduction**

The agribusiness sector is of significant importance for the Brazilian economy. Between 2000 and 2015, fertilizer use in the country went up by 87%. However, the national production of fertilizers is historically lower and did not grow as much as the national demand. As a result, dependence on imports has been increasing year after year and, in 2015, about 65% of the total fertilizer consumption was supplied by imports (Cruz et al., 2017). Phosphate rock is a

nonrenewable resource, which is the only economically feasible source of phosphate fertilizers. Around 60% of the world's marketable phosphate are concentrated by the flotation process (Abouzeid, 2008; Sis and Chander, 2003). In Brazil, 13 phosphate mines were responsible for the phosphate production in 2014. However, most of the national production - 82% - is located in the states of Minas Gerais and Goiás.

Brazil has some ongoing phosphate mining projects that can increase the national production of phosphate rock concentrate. One of them is the Santa Quitéria uranium-phosphate ore deposit located in the northeast of Brazil. Besides the fertilizer production, another interesting question about this project is that the uranium contained in the apatite mineral supplies the Angra 3 nuclear power plant. The phosphate deposit is hosted by precambrian metamorphic rocks composed of fluorapatite, calcite, quartz and graphite, which represent around 90% of the total composition. Several studies have been carried out aiming to concentrate the apatite from the Santa Quitéria ore, mainly focused on the aspects of calcite and apatite separation by flotation (Aquino and Furtado, 1985; Albuquerque, 2010; Louzada et al., 2010; Paiva et al. 2010, Matiolo et al., 2016; Santos et al., 2015). The flowsheet currently considered for industrial scale was designed by the Center for Development of Nuclear Technology, Brazil (CDTN). The flotation process involves bulk flotation of apatite and calcite with anionic collector (fatty acid soap) at pH=10 followed by calcite flotation at pH=5.5 using  $H_3PO_4$  as an apatite depressant. Calcite is collected in the froth phase and apatite concentrate is the sink product (Aquino and Furtado, 1985).

The most widely developed flotation process for the treatment of phosphate ores containing carbonate as gangue minerals uses inorganic acids as apatite depressants. Studies have been performed on the flotation process and the fundamental flotation behavior of carbonaceous phosphate ores (Houot, 1982; Zhong et al., 1991; Elgillani and Abouzeid, 1993; El-Shall et al., 2003; El-Midany, 2004; Abouzeid, 2009). Abdel-Khalek (2000) performed studies on different flotation strategies to separate both calcite and silica from a sedimentary phosphate ore from Egypt. Among three different processes for carbonate flotation, the results revealed a better selectivity when phosphoric acid was used as a depressant for phosphate. Al-Fariss et al. (2013) carried out studies with the Al-Jalamid phosphate rock from Saudi Arabia by column flotation. The optimum conditions achieved were 2.0 kg/ton of  $Na_2SO_4$  (depressant), 1.82 kg/ton of oleic acid dissolved in kerosene (1:2.5) as a collector, at pH 6.0 – 6.5 (pH adjusted using sodium hydroxide and sulfuric acid). The best experimental beneficiation results were  $P_2O_5$  grade above 35%, recovery above 95% and a lower CaO: $P_2O_5$  ratio of 1.53 from a feed containing 25%  $P_2O_5$  and CaO: $P_2O_5$  2.1.

In order to understand the complex flotation behavior of the carbonate-phosphate system, Elgillani and Abouzeid (1993) and Abouzeid et al., (2009) concluded that in acidic condition, the depression of phosphate occurs due to the adsorption (or formation) of aqueous  $\text{CaHPO}_4$  on its surface. Another important issue raised in this study is that free  $\text{Ca}^{2+}$  in solution may affect the formation of aqueous  $\text{CaHPO}_4$ . Based on thermodynamic considerations, it may be predicted that selective carbonate flotation from phosphates in acid media can be enhanced by minimizing  $\text{Ca}^{2+}$  in the solution and increasing  $\text{HPO}_4^{2-}$  in the system. Liu et al. (2017) also developed studies to demonstrate the selective depressive effect of  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Although this concept is efficient from the point of view of separation between apatite and carbonates, the intensive use of inorganic acids ( $>15$  kg/t) causes accumulation of ions in the process water, especially  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{PO}_4^{2-}$ , which leads to problems in the flotation stage and in the environment. Tavares (2017) reported to CETEM that experimental tests with the Santa Quitéria ore have been developed at pilot scale using the flowsheet proposed by CDTN and achieved the expected process results. However, when the process water is recycled containing high levels of calcium and phosphates ions, it seriously affects apatite recovery.

The composition of the flotation water depends on the ore being processed, the reagent suite, the water source and the way the water system site is managed. For example, salts in solution that cause water hardness are particularly liable to react with fatty acid reagents and form insoluble complexes. Therefore, in an apatite flotation process (using  $\text{H}_3\text{PO}_4$  as a depressant) containing high levels of dissolved salts, it is recirculated and the apatite recovery process can be seriously affected. The effects of dissolved species on flotation performance of some minerals have been studied by some authors (Aquino, 1985; Guimarães and Peres, 1999; Santos, 2010). Studies published decades ago pointed out as a common experience the low recoveries achieved when performing flotation with recirculated process water. This would suggest the desirability of applying water treatment methods to improve the quality of the recycled water or search for an alternative flotation process towards a lesser impact on flotation performance.

Mehrotra and Sivaramakrishnan (1986) highlighted the problems associated with the use of inorganic acids as phosphate depressants, including the high costs and contamination of the water supply, thus preventing water recirculation in flotation processes. As an alternative, they patented a process to beneficiate high carbonate phosphate rocks by conditioning the pulp with  $\text{CO}_2$  and an anionic collector. Carbonate minerals are concentrated in the froth and  $\text{CO}_2$  acts as an apatite depressant. Along the same lines, Brazil has developed studies on the flotation process for the siliceous carbonate phosphate ore from the Araxá carbonitite (the Barreiro Mine,

Brazil) based on calcite/dolomite flotation by using CO<sub>2</sub> as a pH modifier and bubble formation (Takata and Shimabukuro 2006). Rezende et al. (2011) patented a flotation process for the Catalão Mine that involved the rougher stage of a bulk concentrate containing apatite and carbonate minerals followed by a cleaner stage, where CO<sub>2</sub> was added to the pulp through a bubble generation system. As a result, the apatite concentrate was obtained in the froth phase and the carbonate minerals remained in the sink fraction.

As an alternative for the Santa Quitéria ore, CETEM has been studying a process for the separation of calcite and apatite instead of inorganic acids (Matiolo et al., 2016). The flotation process is based on calcite flotation using carbonic gas in association with coconut soap as a calcite collector, followed by apatite flotation with sulphosuccinate as a collector and corn starch as a depressant in bench scale. The results achieved in fine fraction ( $D_{50} = 28\mu\text{m}$ ) were similar to those obtained in the coarse fraction ( $D_{50} = 100\mu\text{m}$ ), reaching 33% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and 3.7% SiO<sub>2</sub> with 66% mass and 77% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recoveries.

Due to the lack of information on the influence of Ca<sup>2+</sup> ions on the calcite flotation, this study seeks to evaluate the effect of calcium ions on calcite flotation from apatite using carbonic gas in a sample from the Santa Quitéria deposit. Primary experiments were carried out in a batch flotation and the flotation performance was assessed in terms of grade/recovery and loss of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, the ratio CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (RCP) and the mineralogical characterization.

## Experiment

### Ore Sample

A uranium-phosphate sample from the Santa Quitéria deposit was utilized in this study. The sample preparation involved crushing, grinding, sieve classifying in coarse fraction ( $> 106\mu\text{m}$ ) and fine fraction ( $< 106\mu\text{m} > 15\mu\text{m}$ ), desliming and flotation. The experiments were carried out using the sample from the coarse fraction of the circuit. The chemical analysis of the coarse stream was 20.3 % P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade, 47.7% CaO, 7.1% SiO<sub>2</sub>, 0.5% MgO and RCP 2.3. The characteristics of particle size were  $D_{80}=106\mu\text{m}$  and  $D_{44}=38\mu\text{m}$ . The main mineral phases in the sample were apatite - around 50%, calcite - 38% grade and quartz - 6%. These three minerals represent around 95% of the total sample composition. More details on the flowsheet developed and the ore sample characterization can be found in Matiolo et al. (2016).

### Calcite flotation

Calcite flotation tests were carried out in a *Denver* D12 model, bench scale device (Fig.1). In order to assess the calcium concentration, two different strategies were used:

- Effect of the addition of calcium [ $\text{Ca}^{2+}$ ] between 6 mg/L (standard test) and 670 mg/L (maximum concentration) on the flotation performance in terms of  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade and loss and the  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ratio (RCP).
- Effect of recirculating process water in calcite flotation in terms of  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade and loss and the  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  ratio (RCP) as well as evaluate the calcium ions concentration in the process water according to recirculating water in the operating cycles.

Chemical analyses were carried out by the X-Ray Fluorescence technique and the mineralogical characterization was performed through X-Ray Diffraction associated with Rietveld refinement to identify and quantify the mineral species. The calcium ions concentration was analyzed through atomic absorption spectrometry (AA).

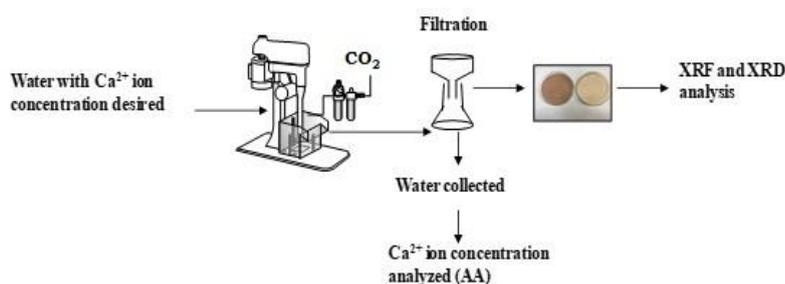


**Figure 1. Illustrating calcite flotation carried out in a *Denver* model D12 device (bench scale)**

#### **Effect of $\text{Ca}^{2+}$ concentration in calcite flotation**

A set of experiments was proposed to evaluate the effect of different calcium ions concentrations. The tests were carried out using a cell with 1.8L. For the first test, tap water from CETEM's supply network was used (analysed 6mg/L of  $\text{Ca}^{2+}$  ions concentration). For subsequent tests, the addition of  $\text{Ca}^{2+}$  ions in the process water for each desired concentration was performed through the solubilization of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Therefore, the concentrations studied were 95, 246, 419 and 670 mg/L of  $\text{Ca}^{2+}$  ions. The calcite flotation tests were carried out with 500g of sample each. The pulp was conditioned with optimum conditions achieved by Matiolo et al. (2016). Thus, the coconut fatty acid soap collector was fixed at 500 g/t and the conditioning time was 5 minutes (natural pH,8) at a rotation of 800 rpm with 50% solids percentage, already adjusted with the water at the pre-established  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration for

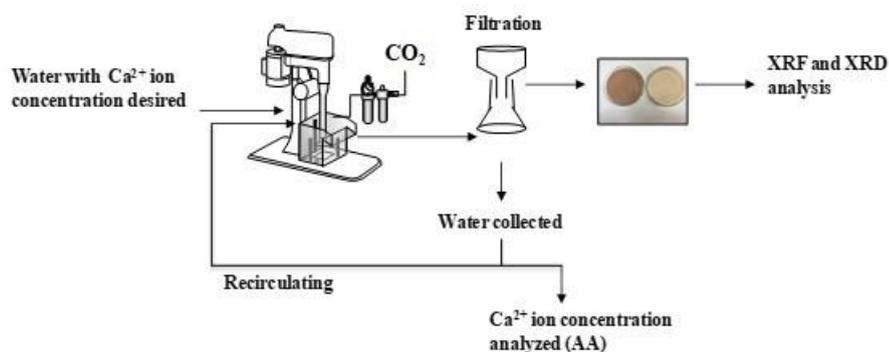
each test. After conditioning, the pulp was fed to the flotation cell (35% solids) and flotation started with carbonic gas injection at a 2-3 L/min rate through the bubble generating system of the flotation machine and as a pH regulator (5.8) and for bubble generation. Rougher flotation was carried out until froth exhaustion and the froth obtained in the rougher fed a cleaner stage that was carried out with carbonic gas rate at 2 L/min and flotation was accomplished until froth exhaustion. In both stages the pulp volume was kept constant with the water at the pre-established  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration. The cleaner froth corresponded to the final calcite concentrate (float) and the rougher and cleaner sink fractions were considered tailings (Figure 2). The yielded products (sink and float) were filtered, dried at  $100^{\circ}\text{C}$  and weighed for chemical and mineralogical characterization (XRF and XRD). The calcium ions concentration in the residual water from each calcite flotation test was determined by AA.



**Figure 2. Flowsheet illustrating the test on the effect of the addition of calcium ion concentration in calcite flotation**

### **Effect of recirculating process water in calcite flotation**

These tests sought to evaluate the effect of recirculating process water on calcite flotation performance using carbonic gas by bench scale simulation of the process of water recirculation in industrial plants. The tests were carried out using a different cell size (10L-5L-3L-8L) for each test. The experimental procedure maintained the process conditions described in the previous topic, such as rougher/cleaner stages, solid percentages, conditioning time and collector dosage. After the first cycle ended, with tap water supplied by CETEM, the float and sink products from the calcite flotation test were filtered and the residual water was used to run the second cycle with a new ore sample, and the procedure was repeated until completing the cycles as shown in Figure 3. The yielded products (sink and float) were filtered, dried at  $100^{\circ}\text{C}$  and weighed for chemical and mineralogical characterization (XRF and XRD). The calcium ion concentration in the residual water from each test was determined by AA.



**Figure 3. Flowsheet illustrating the test to evaluate the effect of recirculating process water in calcite flotation**

## Results and Discussion

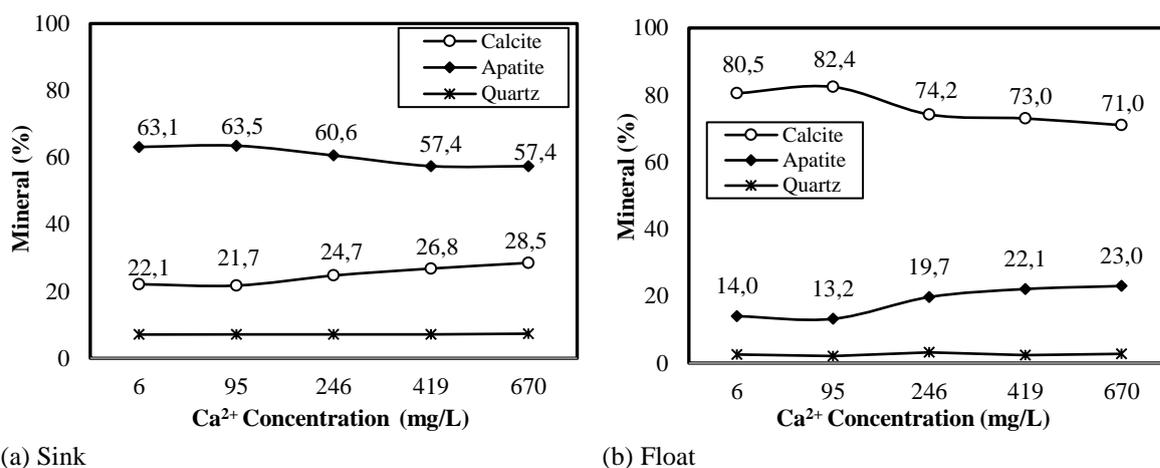
### Effect of $\text{Ca}^{2+}$ concentration in calcite flotation

Table 1 shows the effect of the  $\text{Ca}^{2+}$  ions concentration on the grade/recovery and  $\text{P}_2\text{O}_5$  losses from the float and sink products of the calcite flotation. The concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  studied ranged from 6 mg/L to a maximum value of 670 mg/L. The  $\text{P}_2\text{O}_5$  losses of calcite concentrate (float) ranged from 9% to values up to 12%, which may be considered a slight variation. On the other hand, it was observed that the  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade in the sink fraction decreased, going from 25% for the standard test with 6 mg/L ( $\text{Ca}^{2+}$ ) to 22% for the tests run with 670 mg/L calcium concentration. In addition, an increase of the RCP in the sink fraction, from 1.9 up to 2.2 was observed, showing that calcite recovery was affected by the increase of the  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration in the process water. Moreover, in the float fraction, an increase in the  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade was observed as a function of a calcium concentration increase and RCP decrease to 5.1 considering the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration (670 mg/L) from values of 7.6 for the lowest ions  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. These results indicated a reduction in the selectivity of calcite flotation for  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations studied, as a tendency in the increase of apatite flotation was evidenced by the increase of the  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade in the float fraction and the decrease of RCP values.

**Table 1. Effect of the  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration on the yielded products (sink and float) of the calcite flotation. Collector dosage = 500 g/t; pH 5.8**

Concentration (mg/L)	Mass Recovery (%)	Losses (%)	Float (%)			Sink (%)		
	Float	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	RCP	$\text{P}_2\text{O}_5$	CaO	RCP
6	27.0	9.2	6.9	52.2	7.6	25.0	46.8	1.9
95	27.3	8.8	6.6	52.2	7.9	25.8	45.5	1.8
246	27.3	12.7	9.3	52.1	5.6	24.1	46.2	1.9
419	21.5	10.9	9.9	52.2	5.3	22.3	47.1	2.1
670	23.3	12.3	10.2	52.5	5.1	22.0	47.3	2.2

The mineralogical compositions of calcite flotation (sink and float fractions) were identified by the Rietveld method (Fig. 4). The results for the apatite grade in the sink fraction varied from 63% - for the test with 6 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  concentration - to 57% and, in contrast, an increase in the calcite grade (22.1% - 28.5%) in the sink fraction was observed as it increased the calcium ion concentration in the process water. However, in the float fraction, the apatite grade increased from 14% to 23%, corresponding, respectively, to 6 and 670 mg/L of calcium concentration. In addition, the calcite grade decreased from 80.5% to 71.0% as the calcium ion concentration increased. As for the quartz grade, no variation was observed along the entire range of the calcium ion concentration studies, evidencing that such mineral was not affected by the variation of the ions concentration present in the process water.



**Figure 4. Effect of  $\text{Ca}^{2+}$  concentration in calcite flotation on mineralogical characterization (a) sink (b) float. Collector dosage = 500 g/t; pH 5.8**

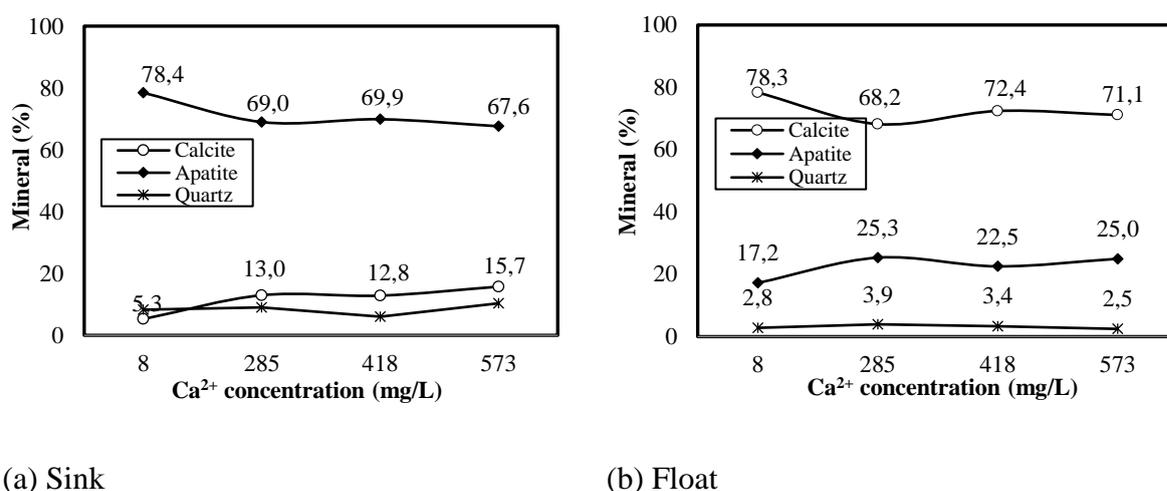
#### Effect of recirculating process water in calcite flotation

The effect of recirculating process water in calcite flotation can be observed in Table 2. The concentration values for the  $\text{Ca}^{2+}$  ionic species are presented as well as the results of  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade/recovery and losses in the sink and float fraction. The  $\text{Ca}^{2+}$  ion concentration went up from 8 mg/L to 573 mg/L. The  $\text{P}_2\text{O}_5$  losses on calcite concentrate (float) ranged from 18% to values up to 24%, in addition to the 11.1% increase of  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade in the second cycle compared to the first cycle, which was 8.5%. RCP decreased from 6.1 to 4.7. In the first test, the  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade in the sink fraction was 31% and the values remained constant in the order of 28% in the subsequent tests. However, the RCP varied significantly from 1.4 to 1.7. The results indicated that when the water is recycled in the first cycle, the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration went up from 8 mg/L to 285 mg/L. The considerable decrease in calcite flotation performance in the presence of high calcium concentrations was due to the increase of  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade and the decrease of RCP values. Nevertheless, after the second cycle, the increase of the ion concentration did not affect the calcite flotation performance, since the  $\text{P}_2\text{O}_5$  grade in the sink fraction remained constant at around 29% and showed  $\text{P}_2\text{O}_5$  losses of approximately 21%.

**Table 2. Effect of recirculating process water in calcite flotation on the yielded products (sink and float) of the calcite flotation. Collector dosage = 500 g/t; pH 5.8**

Concentration (mg/L)	Mass Recovery (%)	Losses (%)	Float (%)			Sink (%)		
	Float	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	RCP	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	RCP
8	45.5	18.4	8.5	51.8	6.1	31.5	42.6	1.4
285	45.4	24.5	11.1	51.7	4.7	28.5	44.2	1.5
418	42.1	20.1	9.9	52.4	5.3	28.6	43.6	1.5
573	41.9	22.2	10.7	52.6	4.9	26.9	44.5	1.7

The mineralogical compositions of the yielded products (sink and float) of the calcite flotation were identified by the Rietveld method (Fig. 5). The calcite grade in the float fraction was 78.3% for the lowest calcium ion concentration (8 mg/L) to 71.1% for the maximum calcium ions concentration (573 mg/L), whereas the apatite grade results ranged from 17.2% to 25.0%. In contrast, the apatite grade in the sink fraction was 78.4% for the lowest calcium ion concentration (8 mg/L) and up to 67.6% for the maximum calcium ion concentration (573 mg/L). An increase in the calcite grade is observed in the sink fraction according to the accumulation of calcium ions due to recirculating process water (5.3% to 15.7%). As noted in the previous test, no variation along the entire range of the calcium ion concentration studies for the quartz grade was observed, evidencing that this mineral is not affected by the variation of the concentration of ions present in the process water.



**Figure 5. Effect of recirculating process water in calcite flotation on mineralogical characterization (a) sink (b) float. Collector dosage = 500 g/t; pH 5.8**

The study on the effect of recirculating process water showed that the accumulation of Ca<sup>2+</sup> ions increased 30% the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> losses on calcite flotation performance using carbon dioxide in the range of Ca<sup>2+</sup> concentrations from 8 mg/L to 285 mg/L. Although the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade in the sink fraction and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> losses were practically constant for the Ca<sup>2+</sup> ions concentrations above 285 mg/L, the RCP went up from 1.5 to 1.7. Furthermore, the mineralogical composition results showed an increase of calcite grade in the sink fraction 5.3% for the standard test with 6 mg/L to 13.0% for the tests run with 285 mg/L calcium concentration and a decrease in the float fraction from 78.5% to 68.2% for the same range.

The same tendency was observed in the results for the tests carried out adding Ca<sup>2+</sup> concentration in calcite flotation. For Ca<sup>2+</sup> concentrations ranging from 6mg/L to 246 mg/L, a reduction in the selectivity of calcite flotation was observed, since a tendency in the increase of apatite flotation was evidenced by an increase of the P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> grade in the float fraction and a decrease of RCP values (6.1 to 4.7). The mineralogical composition results presented the increase of calcite grade in the sink fraction 22.1% to 24.7% and a decrease in the float fraction from 80.5% to 74.2 % for the same range. Nevertheless, for Ca<sup>2+</sup> concentrations above 246 mg/L, the values of P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in the sink fraction and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> losses were practically constant. The mineralogical composition results also proved this tendency.

The results in the both studies for the tests performed with Ca<sup>2+</sup> concentrations above 250 mg/L Ca<sup>2+</sup> were practically constant. However, for the tests performed with Ca<sup>2+</sup> concentrations from 6 mg/L to around 250 mg/L indicated a reduction in the selectivity of calcite flotation. As a

result, the quality of the phosphate concentrate was compromised. One of the alternatives to improve the concentrate quality (sink fraction) would be adding one more flotation stage of the sink fraction. Another point that can also be considered to understand the loss of the concentrate quality is the relationship between the collector and the free  $\text{Ca}^{2+}$  ions. According to Hanna and Somasundaran (1976), the collector reacts with the calcium present in the apatite and thus the  $\text{Ca}^{2+}$  addition consumes the available collector for the mineral, resulting in a significant reduction in the apatite recovery. Considering that the collector reacts with the calcium present in the calcite as well as with the free  $\text{Ca}^{2+}$  ions, the calcite flotation must be conducted with a higher collector dosage in order to reach the same flotation performance of contamination-free phosphate rock.

Guimarães and Peres (1999) developed a batch flotation column to evaluate the effect of ions (added in the conditioning stage) on barite followed by apatite flotation of oxidized phosphate ore from Araxá - Brazil. Recovery decreased significantly as the ion concentration increased in both flotation stages. In apatite flotation, the  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions reacted with the apatite collector (rice bran oil soap), forming insoluble soaps of rice oils, reducing the collector level in the system. Based on these results, limited ion concentrations - 20 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  and 30 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$  - were proposed to ensure the quality of recirculating water without impairing the flotation process. For the same oxidised phosphate ore, Santos et al. (2010) presented the effects of the  $\text{Ca}^{2+}$  ions concentration on apatite recovery. Their results showed that high concentrations of calcium (300 mg/L) were harmful to the process, causing a sharp decrease in apatite recovery to values below 10%. Aquino (1987b) carried out studies with the Santa Quitéria ore evaluating the effects of the calcium and magnesium ions concentration on the bulk concentration of calcite and apatite. The results indicated that recovery decreased from 94.2% to 53.3% for  $\text{P}_2\text{O}_5$  and 89.6% to 37.5% for  $\text{CaCO}_3$  for concentrations of 49 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$  and 30 mg/L  $\text{Mg}^{2+}$ .

Even though the accumulation of calcium ions affects the quality of phosphate concentrate using carbonic gas, according to Mehrotra and Sivaramakrishnan (1986) the process can be a technical alternative that causes less impact in process performance when comparing with the other studies abovementioned.

### **Conclusions**

The results showed that  $\text{Ca}^{2+}$  ions accumulation reduces the selectivity of the calcite flotation process using carbonic gas, as a pH regulator and bubble generation and fatty acid soap as a collector. The reduction on the flotation performance is evidenced in the tests carried out with  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations increased from 6 mg/L to around 250 mg/L. However, for the tests

performed with  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations above 250 mg/L  $\text{Ca}^{2+}$ , the process results were practically constant. Even though the accumulation of calcium ions affects the quality of phosphate concentrate (sink fraction) using carbonic gas, the process can be a technical alternative that causes less impact in flotation performance between carbonate minerals and apatite.

### Acknowledgements

The authors would like to thank all the Brazilians institutes supporting research, namely CNPq by GRANT Number 426023/2016-1, CETEM/MCTIC and UFRGS. Special thanks is also extended to Industrias Nucleares do Brasil (INB) and Yara-Galvani for permission to publish this work.

### References

- ABDEL-KHALEK, N.A. Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonate gangues. Technical note. **Minerals Engineering**, v. 13, n. 7, p. 789-793, 2000.
- ABOUZEID, A-Z. M. Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview. **International Journal of Mineral Processing**, v. 85, n. 4, p. 59-84, 2008.
- ABOUZEID, A.Z.M., NEGM, A.T., ELGILLANIA, D.A. Upgrading of calcareous phosphate ores by flotation: effect of ore characteristics. **International Journal of Mineral Processing**, v. 90, n.1-4, p. 81-89, 2009.
- AL-FARISS T. F., EL-ALEEM F. A. A., EL-NAGDY, K. A. Beneficiation of Saudi phosphate ores by column flotation technology. **Journal of King Saud University - Engineering Sciences**, v. 25, p. 113-117, 2013.
- ALBUQUERQUE R. O., PERES A. E. C., AQUINO J. A., PEREIRA C. A. **Ingeniería, Atacama**, v. 27, p. 26-32, 2012.
- AQUINO, J. A. Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itataia. *In: II Encontro do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral, ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA*, 12., 1987b, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro, 1987b. p. 538-552.
- AQUINO, J.A., FURTADO, J.R.V. Flotação reversa aplicada ao minério fósforo-uranífero de Itataia (CE). *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA*, 11., 1985, Natal. **Anais [...]**. Natal-RN, 1985. p. 31-48.
- CRUZ, A. C., PEREIRA, F. D. S., FIGUEIREDO, V. S. **Fertilizantes organominerais de resíduos do agronegócio: avaliação do potencial econômico brasileiro**. BNDES Setorial 45, 2017, p. 137-187. Disponível em: [https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11814/1/BS%2045%20Fertilizantes%20organominerais%20de%20res%C3%ADduos%205B...%5D\\_P\\_BD.pdf](https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/11814/1/BS%2045%20Fertilizantes%20organominerais%20de%20res%C3%ADduos%205B...%5D_P_BD.pdf). Acesso em: 1 maio 2019.
- ELGILLANI, D.A., ABOUZEID, A.Z.M. Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media. **International Journal of Mineral Processing**. v. 38, p. 235-256, 1993.

- EL-MIDANY, A.A. **Separating dolomite from phosphate rock by reactive flotation: Fundamentals and Application**, 2004, PhD Thesis-University of Florida, Gainesville, 2004.
- EL-SHALL, H., ZHANG, P., ABDEL KHALEK, N., EL-MOFTY, S. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions. **Minerals & Metallurgical Processing**. v. 21, p. 17-26, 2003.
- GUIMARÃES, R.C., PERES, A.E.C. Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column. **Minerals Engineering**. v. 12, n. 7, p. 757–768, 1999.
- HANNA H.S., SOMASUNDARAN, P. Flotation: Gaudin Memorial Volume. Ed Fuerstenau MC, New York: American Institute of Mining, Metallurgical, and Petroleum Engineers, 1976. Flotation of salt-type minerals, p. 197-272.
- HOUOT, R. Beneficiation of phosphatic ores through flotation: Review of industrial applications and potential developments. **International Journal of Mineral Processing**. v. 9, p. 53-384, 1982.
- LIU X., RUAN Y., LI, C., CHENG, R. Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system. **International Journal of Mineral Processing**. v. 167, p. 95–102, 2017.
- LOUZADA. J.C.G., AQUINO. J.A., OLIVEIRA, J.F. Selective flotation of calcite from apatite by using phosphoric acid and citric acid as depressants. *In: Beneficiation of Phosphates-Technology Advancement and Adoption*, Littleton, Colorado, USA. **Anais [...]** Colorado: SME, USA, 2010, p. 305-310.
- MATIOLO E., GONZAGA L.M., GUEDES A.L. An alternative flotation process for apatite concentration of the Santa Quitéria (Brazil) carbonaceous uranium-phosphate ore. *In: Beneficiation of Phosphates - Comprehensive extraction, Technology Innovations and Advanced reagents*, 7, Melbourne. **Anais [...]** Melbourne: SME, Australia, 2016, p. 81-89.
- MEHROTRA, V.P., SIVARAMAKRISHNAN, K.N. **Beneficiation of high carbonate phosphate rock**. US n. 4.568.454, 1986.
- PAIVA, P. R. P., MONTE, M. B. M., GASPAS, J. C. Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica. **REM: Revista Escola de Minas**. v. 64, n.1, p. 111-116, 2011.
- REZENDE, S. E., MARTINS, J.S., TAKATA, L.A., MATIOLO, E. **Processo para obtenção de concentrados de apatita por flotação**. BR n. PI 0902233-3, 2011.
- SANTOS, E. P., DUTRA, A.J.B., OLIVEIRA, J. F. The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation. **International Journal of Mineral Processing**. v. 143, p. 34–38, 2015.
- SANTOS M.A., SANTANA R.C., CAPPONI F., ATAIDE, C.H., BARROZO M.A.S. Effect of ionic species on the performance of apatite flotation. **Separation and Purification Technology**. v. 76, p. 15-20, 2010
- SIS, H., CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. **Minerals Engineering**. v. 16, p. 577-585, 2003.
- TAKATA, L.A., SHIMABUKURO, N.T. **Processo para obtenção de concentrados de apatita**. BR n. PI 0504210-0 A, 2006.
- TAVARES. Personal Communication. Rio de Janeiro, 2017.
- SOMASUNDARAN, P. On the problem of separation of calcite from calcareous apatite, beneficiation of lean phosphates with carbonate gangue. *In: International Mineral Processing Congress*, 11, Cagliari. **Anais [...]**. Cagliari: Itália, V. 2, p.155–156, 1975.

SOMASUNDARAN, P., AMANKONAH J.O., ANANTHAPADMANABHAN, K.P.  
Mineral-solution equilibria in sparingly soluble mineral systems. **Colloids and surfaces**, v.15, p. 309-333, 1985.

ZHONG, K., VASUDEVAN, T.V., SOMASUNDARAN, P. Beneficiation of a high dolomitic phosphate ore: A bench scale optimization study. **Minerals Engineering**. v. 4, n. 4-5, p.563-571, 1991.