

## **Influência dos Finos de Dolomita e da Dissolução de Minerais de Cálcio no Desempenho da Flotação de Apatita**

### **Influence of Dolomite Fines and Calcium Mineral Dissolution on Apatite Flotation Performance**

DOI:10.34117/bjdv7n4-323

Recebimento dos originais: 13/03/2021

Aceitação para publicação: 13/04/2021

#### **Marisa Bezerra de Mello Monte**

Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais  
Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ

Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro-RJ - Brasil

E-mail: mmonte@cetem.gov.br

#### **Danielle Andrade Pimentel**

Mestre em Engenharia Mineral  
Universidade Federal de Ouro Preto

Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro-RJ - Brasil

E-mail: pimentel.danielle@gmail.com

#### **RESUMO**

As rochas fosfáticas brasileiras podem apresentar mineralogia complexa, com baixo teor de mineral de fósforo associado a teores elevados de carbonatos, o que exige um maior número de operações para a sua concentração, resultando em uma redução da recuperação global de fósforo. No caso de partículas de apatita, liberadas em tamanhos muito finos, a seletividade desse processo poderá ser ainda dependente da dissolução desses minerais na polpa de flotação. Neste trabalho investigou-se o efeito da adição de finos de dolomita e da dissolução de íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  no desempenho da flotação de apatita, conduzida na presença de ácidos graxos e de polímeros. Os resultados experimentais mostraram que a diminuição da recuperação da apatita pode ser atribuída à adsorção física dos finos de dolomita na superfície da apatita ou ainda interferência dos íons dissolvidos em solução. Por outro lado, a adição de carboximetilcelulose (5 mg/L) proporciona um aumento significativo da recuperação de apatita, mesmo na presença de finos dolomita (200 mg/L), utilizando-se o oleato de potássio, como coletor, na concentração de 15 mg/L.

**Palavras-chave:** Rocha fosfática, flotação de apatita, ensaio de solubilidade, dolomita.

#### **ABSTRACT**

Brazilian phosphatic rocks can be presented a complex mineralogy including a low phosphorus content associated with a high carbonates grades, which to require a great number of unit operations and hence resulting in a reduction of global phosphorus recovery. In the case of apatite particles liberated in very fine size range, this process selectivity is still dependent of the mineral dissolution after being immersed into flotation pulp. In the present work, it was investigated the effect of dolomite fine particle addition and the ions calcium and magnesium ( $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$ ) dissolution in the apatite flotation performance, in presence of potassium oleate and polymers (CMC and CMC-Dextrin). The results indicated that the decrease of apatite recovery can be attributed to the physical

adsorption of dolomite fine particle on the apatite surface or the interference of the dissolved ions in solution. On the other hand, the addition of carboxymethylcellulose (5 mg/L) provides a significant increase in apatite recovery, even in the presence of fines dolomite (200 mg/L), using potassium oleate as a collector in the concentration of 15 mg/L.

**Keywords:** Mineral Phosphate, apatite flotation, solubility tests, dolomite.

## 1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um elemento com ampla utilização na agricultura, na preparação de ração animal e na indústria de alimentos. Em termos mundiais, a única fonte viável de fósforo é a rocha fosfática, estando esta contida nos depósitos de origens sedimentares (em torno de 85% da oferta mundial) e ígneas (próximo de 15%). Os concentrados fosfáticos são usualmente expressos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), sendo que, dentre os minerais que detêm teores de fósforo apenas os da série da apatita constituem minerais de minério (Souza e Fonseca, 2009). A apatita, de fórmula geral  $M_{10}(YO_4)_6(X_2)_5$  é um mineral de fósforo, com teor variando de 5 a 15% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, que se encontra quase sempre presente nas rochas carbonáticas.

Nos minerais fosfatados, a apatita pode estar associada aos diversos minerais de ganga, o que acarreta em significativa redução granulométrica das partículas minerais para liberação da apatita. No Brasil, os processos de beneficiamento de minerais de fosfato compreendem, normalmente, circuitos de britagem (primária, secundária), estocagem e homogeneização, moagem primária e separação magnética, deslamagem, concentração por flotação e espessamento. O beneficiamento de minerais de fosfato através da concentração por flotação, visando recuperar as partículas finas de apatita, tem sido utilizada desde a década de 1920 e, atualmente, é o método mais utilizado para concentração de minerais fosfáticos. Tem sido desenvolvido muitos estudos e métodos alternativos para a liberação das partículas de apatita, tais como, separação em meio denso, calcinação-digestão, lixiviação ácida e separação magnética, no entanto, tais técnicas apresentam limitações e desvantagens quando comparadas a concentração por flotação (Sis e Chander, 2003 e Shoby e Tao, 2014).

Uma das dificuldades encontradas no processamento de rocha fosfática por flotação está intimamente ligada à distribuição de composições dessas partículas por faixa de tamanho. Mesmo no caso de partículas de apatita, liberadas em tamanhos finos, a eficiência desse processo poderá ser dependente do processo de dissolução do sistema

apatita/carbonatos, modificando as características físico-químicas de superfície dos minerais, que constituem a alimentação da flotação. Por esta razão, os concentrados de apatita obtidos podem apresentar uma contaminação significativa, de carbonatos (calcita e dolomita), além de outros minerais constituintes da ganga, como os óxidos de ferro e silicatos de alumínio e magnésio.

No caso de minério calcário, com concentrações expressivas de dolomita, a contaminação é ainda decorrente da pouca seletividade da flotação aniônica, conduzida a partir da adição de depressores e dos ácidos graxos, comumente usados na prática industrial. A eficiência e a seletividade da flotação, em geral, diminuem significativamente quando o tamanho das partículas se aproxima do valor encontrado na faixa coloidal de tamanho (Ralston and Dukhen, 1999). Considerando-se que as apatitas podem conter flúor, cloro e hidroxila, em sua estrutura cristalina, ao ser colocado em contato com a solução da polpa, a tendência é a diminuição da concentração de cálcio na superfície do mineral.

Os íons cálcio são um dos principais componentes da apatita  $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH,F,Cl)_2]$ , da calcita ( $CaCO_3$ ) e da dolomita  $[CaMg(CO_3)_2]$ , assim sendo, ao se utilizar coletores do tipo ácidos graxos saponificados no processo de flotação da apatita, ocorre a adsorção deste coletor na superfície da apatita devido a presença destes íons cálcio, permitindo que estes coletores atuem sobre esses carbonatos, induzindo sua flotação, á exemplo do que ocorre com a as apatitas (Lu et al., 1998).

A saída de átomos de cálcio por solubilização possibilita que os íons hidrogênio sejam quimicamente adsorvidos na superfície da apatita pelo processo de protonação, formando a monetita ( $CaHPO_4$ ). Nesse sentido, a eficiência do processo de concentração de minérios, por meio de flotação, está relacionada às características de dissolução do sistema apatita/carbonatos, modificando as propriedades físico-químicas de superfície dos minerais constituintes do minério (Amankonah e Somasundaran, 1985).

Somasundaran et al. (1985) estudaram a estabilidade química do sistema apatita-calcita-dolomita em função do valor de pH e da atividade dos íons cálcio. Foi constatado que, quando a apatita estiver condicionada em uma faixa de pH mais alcalina, duas situações podem ocorrer: a) a dissolução dos minerais, calcita e dolomita, que a seguir, precipitam na superfície da apatita e b) uma reação de carbonatação formando um produto na superfície da apatita. Além dos processos de solubilização dos minerais presentes na polpa, o estudo da interação entre essas partículas aprimora os conhecimentos para o aumento da seletividade na separação dos carbonatos.

Os fosfatos naturais são reconhecidos como matéria prima para a fabricação direta de fertilizantes (ataque sulfúrico para produção de superfosfato simples), ou indireta (ataque sulfúrico para obtenção de ácido fosfórico e posterior produção de superfosfato triplo ou fosfatos de amônio). Dependendo da origem e da natureza da rocha fosfática, ou mesmo do tipo e do teor de contaminações presentes nos concentrados obtidos, o seu uso industrial para obtenção de fertilizantes pode se tornar inviável. Uma das técnicas utilizadas seria a aplicação do pó dessas rochas de baixo teor diretamente no solo, o que se denomina rochagem. A reatividade desses fosfatos naturais é bastante distinta entre eles, pois muitos são insolúveis quando usados como fonte nutriente de fósforo para as plantas, como os fosfatos de origem geológica ígnea e metamórfica, embora, estudos sistemáticos têm mostrado bons resultados, como o caso dos fosfatos de origem sedimentar (Abouzeid, 2008, Goedert e Souza, 1984; Kaminski, 1983; Kochhann et al., 1982).

O minério sílico-carbonatado do Complexo Carbonatítico de Catalão, por exemplo, é constituído por foscorito e flogopitito em proporções variadas, com limites irregulares, cortados por veios de carbonatitos de diversas gerações, com espessuras desde submilimétricas até decimétricas. A rocha mais resistente ao intemperismo é o carbonatito, que frequentemente ainda está duro, contrastando com as outras, muito friáveis. O foscorito é um pouco mais resistente que o flogopitito, devido à maior sobrevida da magnetita e da apatita (Costa, 2002). O carbonatito, em veios, é de cor esbranquiçada, bege ou acinzentada. É constituído essencialmente por carbonato, com calcita, dolomita e magnesita. A apatita apresenta-se como mineral acessório, assim como a magnetita e a flogopita.

Os depósitos de rocha fosfática apresentam uma mineralogia extremamente complexa, onde a apatita ocorre associada a diferentes fases minerais. A complexidade do minério influencia significativamente na seleção do processo de beneficiamento, e muitas vezes, as recuperações metalúrgicas de fósforo obtidas são inferiores a 65%, acopladas aos custos altos de produção (Born e Kahn, 1990).

A apatita é um mineral do grupo dos fosfatos e pode ser classificada em: hidroxiapatita, fluorapatita e cloroapatita, assim denominadas por causa das concentrações expressivas dos íons em sua estrutura, hidróxido (OH<sup>-</sup>), fluoreto (F<sup>-</sup>) e cloreto (Cl<sup>-</sup>), respectivamente. A fórmula química geral da apatita é  $Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$ . A fluorapatita, cloroapatita e hidroxiapatita (F, Cl e OH) podem substituir-se mutuamente, gerando séries completas (CO<sub>3</sub>, OH) que podem substituir PO<sub>4</sub> originando

a carbonatoapatita (Zapata e Roy, 2004). As substituições dentro da rede cristalina da apatita são variadas, sendo que, as mais importantes que ocorrem na estrutura da apatita são observadas nos sítios Ca(I) e Ca(II). Estas substituições refletem também mudanças e trocas no sítio tetraédrico, para manutenção do equilíbrio de carga na estrutura. Ou seja, os elementos que podem ocorrer no sítio catiônico da apatita podem ser influenciados pelas substituições ocorridas nos sítios, tetraédrico e aniônico, devido às compensações de cargas (Hogarth, 1989).

O ânion carbonato também é um substituinte na estrutura da apatita. Quando presente limita o crescimento e influencia a forma dos cristais. A interferência do íon carbonato na cristalização da apatita e os efeitos na força das ligações químicas, que mantém a estrutura, aumentam as taxas de dissolução e a sua solubilidade. Os métodos para identificar e quantificar  $(\text{CO}_3)_2^-$  em apatitas incluem termogravimetria, análise diferencial, reações com ácido fosfórico, entre outros (Costa, 2002).

As substituições ocorridas na estrutura cristalina podem ainda influenciar as propriedades da superfície pela variação da composição dos íons determinantes do potencial de superfície e da concentração de espécies na superfície do mineral. O conhecimento da composição e da micromorfologia da superfície de minerais semi-solúveis, da apatita e carbonatos de cálcio e magnésio, sob diferentes condições físico-químicas, apresenta-se como ferramenta indispensável para se conhecer os mecanismos geradores de carga e da seletividade na concentração por flotação.

Um dos principais desafios para a separação seletiva da apatita em relação aos carbonatos de cálcio e magnésio está relacionado às similaridades que existem entre esses minerais no que diz respeito às propriedades de superfície e de dissolução. As características de dissolução desses minerais apresentam um papel determinante na natureza de interações que acontecem na solução ou na região interfacial das partículas minerais constituintes do minério, interferindo na eficiência de separação por flotação. Estudos de mineralogia aplicada revelaram que a presença de micas interfere substancialmente no processo de flotação da apatita, devido à grande capacidade de troca iônica das micas. Íons como Fe, Al, Mg, entre outros, que migram da sua superfície para a solução aquosa podem ser adsorvidos, especificamente pela apatita, vindo a alterar o seu comportamento quanto a flotabilidade (Barros, 1997; Guimarães et al., 2005).

A flotação das apatitas, com a utilização de ácidos graxos, ocorre na faixa mais alcalina de pH, podendo ser obtidas recuperações altas de fósforo, com depressão de calcita, com o uso de amido saponificado. A presença de calcita não tem sido tão deletéria

para o processo, pois nos sistemas de flotação utilizados consegue-se deprimir este mineral pelo uso de vários depressores (amido, goma guar, quebracho, carboximetil celulose, hidróxi etil celulose), resultando em uma seletividade aceitável (Zheng e Smith, 1997). Porém, o problema crítico é a obtenção de seletividade entre a apatita e a ganga dolomítica, quando a mesma se apresenta em proporções superiores à 25% da composição mineralógica média da rocha fosfática. Assim, os estudos devem ser conduzidos para a obtenção de um reagente eficiente na depressão da dolomita, além da seleção de um coletor menos sensível à presença dos íons, cálcio e magnésio, dissolvidos na polpa de minério.

É importante salientar que a técnica de flotação de carbonatos, com depressão de apatita, utilizando-se ácido fosfórico, já foi estudada, principalmente, quando o minério contém baixo teor de apatita e uma concentração expressiva de carbonatos. Johnston e Leja (1978) estudaram a separação da dolomita presente em um minério fosfático de alto teor de carbonatos. Neste estudo, a flotação rougher da apatita gerou um concentrado de carbonatos e apatita. Uma segunda etapa de flotação deste concentrado, conduzida na presença dos íons ortofosfato na solução aquosa, permitiu a concentração da calcita e da dolomita com a depressão da apatita. Os pesquisadores constataram que a presença de gipsita ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) no minério acarreta um consumo elevado de íons ortofosfato, decorrente da substituição dos íons  $\text{SO}_4^{2-}$  pelos íons  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  e  $\text{HPO}_4^{2-}$  na superfície da gipsita. Essa substituição pode ser evitada pela adição de quantidades adequadas de íons sulfato. Além disso, estando presentes a calcita e dolomita na polpa e em meio ácido, ocorre a dissolução desses minerais e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  liberados precipitam-se como fosfato de cálcio e fosfato de magnésio, contribuindo para o aumento no consumo do ácido fosfórico.

O amido de milho é um reagente que apresenta uma aplicação consolidada na depressão dos minerais de ganga, tais como: calcita, hematita, magnetita, diopsídio, silicatos e perovskita (Leal Filho, 2002). No entanto, a aplicação do amido como depressor da dolomita apresenta resultados de seletividade bem inferiores.

A barita interfere na flotação seletiva da apatita com os coletores ácidos graxos e sulfossuccinamato de alquila, quando este mineral apresenta proporções superiores a 5% da composição total do minério. A interferência da barita resultou na mudança no circuito de flotação industrial, onde a primeira etapa inicia com flotação da barita conduzida com sulfatos de alquila. A seguir, o rejeito deste estágio segue para o circuito de flotação da apatita. Esse processo é utilizado na usina da Bunge, em Araxá, [Guimarães e Peres,

1999] e, também, na usina da Mineração Catalão (Copebrás) e do Complexo de Mineração de Catalão (Ultrafértil), dependendo da tipologia do minério a ser explorado.

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

O ambiente químico da polpa de flotação de minérios carbonatados e sílico carbonatados apresenta concentrações elevadas de íons cálcio e magnésio, modificando as características físico-químicas da superfície dos minerais ricos em carbonatos e fosfato. O condicionamento químico das partículas minerais em meio de alta força iônica tem sido objeto de inúmeras pesquisas, as quais revelam as transformações ocorridas na superfície dessas partículas pela ação do meio aquoso. Diante do exposto, este trabalho apresenta a avaliação do efeito da adição de finos de dolomita e da concentração de íons  $\text{Ca}^{+2}$  e  $\text{Mg}^{+2}$  no desempenho da flotação de apatita, conduzida na presença do coletor oleato de potássio. Os reagentes investigados na minimização dos efeitos da solubilização e interação foram carboximetilcelulose (CMC) e carboximetil dextrina (CMC-Dextrin).

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

A amostra de fluorapatita foi submetida à análise química e mineralógica por meio das técnicas de Fluorescência de Raios-X (FRX) e Difração de Raios-X (DRX). O resultado da difração de Raios-X revelou que a fluorapatita era a única fase cristalina presente na amostra e, a análise por fluorescência de raios-X apresentou uma composição de 38,5 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 52,01 % de  $\text{CaO}$ , enquanto a teórica é 42,24 % de  $\text{P}_2\text{O}_5$  e 55,65 % de  $\text{CaO}$ . Também foram identificados outros elementos ou compostos, quais sejam 0,46 % de F, 0,12% de Fe e 0,44 % de Si. A amostra de dolomita foi submetida às mesmas técnicas de análise química e mineralógica (FRX e DRX) que a fluorapatita, apresentando pureza de 90 %.

Foi realizada uma moagem utilizando-se um gral e um pistilo de ágata tanto para a amostra de fluorapatita quanto para a amostra de dolomita, separadamente. Após a

moagem, as amostras foram classificadas e separadas nas seguintes faixas granulométricas: (i)  $-5\mu\text{m} + 38\mu\text{m}$  para a apatita e, (ii)  $-38\mu\text{m}$  para a dolomita. Todas as frações geradas foram lavadas com uma solução (10% v/v) de ácido acético e a seguir com água destilada e deionizada. A seguir, secadas em estufa e estocadas em frascos de polietileno.

Todos os reagentes usados no presente estudo eram de grau analítico. Para os ensaios de flotação foram preparadas as soluções de carboximetilcelulose (CMC) e carboximetil dextrina (CMC-Dextrin), objetivando avaliar os efeitos desses dispersantes na recuperação da apatita. O carboximetil dextrina é um polímero composto por unidades de carboximetilcelulose e amilose. Como agente coletor foi utilizado uma solução de oleato de sódio obtida a partir da reação do hidróxido de potássio com ácido oleico. O preparo da solução consistiu em pesar 1,0 g de ácido oleico em um béquer, adicionava-se 20 ml de uma solução 1M de hidróxido de potássio, obtendo-se uma mistura heterogênea óleo-água, ligeiramente turva. Após este procedimento, a mistura era diluída e avolumada em um balão de 1,0 litro. O pH final da solução de oleato de potássio era igual a 11. As soluções de ácido clorídrico (HCl), ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) e de hidróxido de potássio (KOH) foram utilizadas como reguladores de pH.

## 2.1 ESTUDOS DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade foram realizados para as amostras para os seguintes valores de pH: 5,0; 8,0 e; 10,0. Para tal finalidade, 0,015 mg de amostra total foi adicionada em um béquer contendo 100 ml de água Milli-Q. A suspensão foi agitada e mantida a uma  $T=25^\circ\text{C}$  por 20 minutos. A seguir, a suspensão foi filtrada em filtro Millipore e o sobrenadante analisado para a determinação quantitativa dos íons cálcio e magnésio.

Em uma nova série de experimentos, uma suspensão contendo 0,015% p/p de apatita foi agitada, por 20 minutos, na presença e na ausência de finos de dolomita e em  $\text{pH}=8,0$ . A concentração de finos variou entre 0 e 400 mg/L. Após o tempo de contato, a concentração de íons cálcio e magnésio foi determinada em função da adição de finos de dolomita, após filtragem.

## 2.2 ENSAIOS DE FLOTAÇÃO

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados em célula de laboratório DENVER, utilizando-se uma cuba nominal de 300 ml e 3,0 g de amostra, na faixa granulométrica de  $-75 \mu\text{m} + 38 \mu\text{m}$ . Os ensaios seguiram as seguintes etapas: i) formação da polpa na própria célula com a adição dos minerais ou suas misturas e eletrólito (10-3 M de  $\text{KNO}_3$ ), a uma concentração de sólidos em peso de 0,015 %; ii) condicionamento da polpa durante 1 (um) minuto, sob agitação de 800 rpm do rotor; iii) adição dos reagentes, nas dosagens requeridas; iv) condicionamento da polpa durante 5 (cinco) minutos; v) adequação do pH da polpa (8,0); vi) introdução de ar na célula a uma taxa de 1,8 L/min e vii) coleta do material flotado durante 8 (oito) minutos.

A avaliação do efeito da adição de dispersantes foi realizada incluindo uma etapa de pré-condicionamento da polpa durante 3 minutos, sob dosagens pré-estabelecidas destes reagentes. Para o estudo de interação entre as partículas de apatita e finos de dolomita, foram usadas somente as frações de dolomita abaixo de  $38 \mu\text{m}$ .

Os concentrados obtidos na flotação, na presença e na ausência de dispersantes, foram ainda analisados por microscopia eletrônica de varredura. As imagens das partículas de apatita foram obtidas através do equipamento da marca CAMSCAM, modelo CS44FE, operando a 20KW, acoplado a um sistema de energia dispersiva de raios-x marca Noran System Six, modelo 200.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A solubilidade dos minerais apatita-dolomita e de suas misturas na proporção 1:1, para valores de pH variando entre 5,0 e 10, está apresentada na Tabela 1. De acordo com a Tabela 1, a solubilidade da apatita é desprezível em pH 10 e aumenta com a diminuição do pH. A dolomita, por outro lado, é bastante solúvel em pH 10 e sua solubilidade aumenta, significativamente, quando o valor de pH diminui.

Tabela 1: Dados de solubilidade de apatita e dolomita para diferentes valores de pH

pH	Minerais	Ca <sup>++</sup> (ppm)	Mg <sup>++</sup> (ppm)
5	Apatita	8	0,7
5	Dolomita	70	32
8	Apatita	0,6	0,2
8	Dolomita	5	2,4
10	Apatita	0,3	0
10	Dolomita	1,2	0,4

Na Figura 1 apresentam-se os valores da solubilidade de cálcio e magnésio dissolvidos na polpa, em função da concentração de finos de dolomita, na fração abaixo de 38  $\mu\text{m}$ , na polpa contendo 0,015 % p/p de apatita, em pH 8, para um tempo de equilíbrio de 20 minutos. Conforme mostrado, o aumento da concentração dos finos de dolomita proporciona uma maior dissolução de íons cálcio em relação aos íons de magnésio. Observa-se que os íons cálcio são transferidos para a solução em maior proporção à medida que se aumenta a concentração de finos de dolomita na polpa, quando comparado ao magnésio.

A influência da adição de finos de dolomita na recuperação da apatita é apresentada na Figura 2. Para concentrações superiores a 20 mg/L de finos de dolomita, ocorre uma diminuição acentuada da recuperação da apatita. Para concentrações superiores a 200 mg/L, verifica-se que as recuperações de apatita apresentam valores superiores a 60%, o que representa uma perda em torno de 30% na recuperação deste mineral quando da ausência desses finos na polpa. Ao se comparar os efeitos da interação das partículas finas e dos cátions dissolvidos correspondentes a dissociação da dolomita, observa-se que a interferência dos cátions em solução representa a principal contribuição para a depressão da apatita.

Figura 1: Concentração de cátions dissolvidos em função da adição de partículas finas de dolomita em suspensão e em pH=8,0 (Tempo de equilíbrio de 20 minutos).

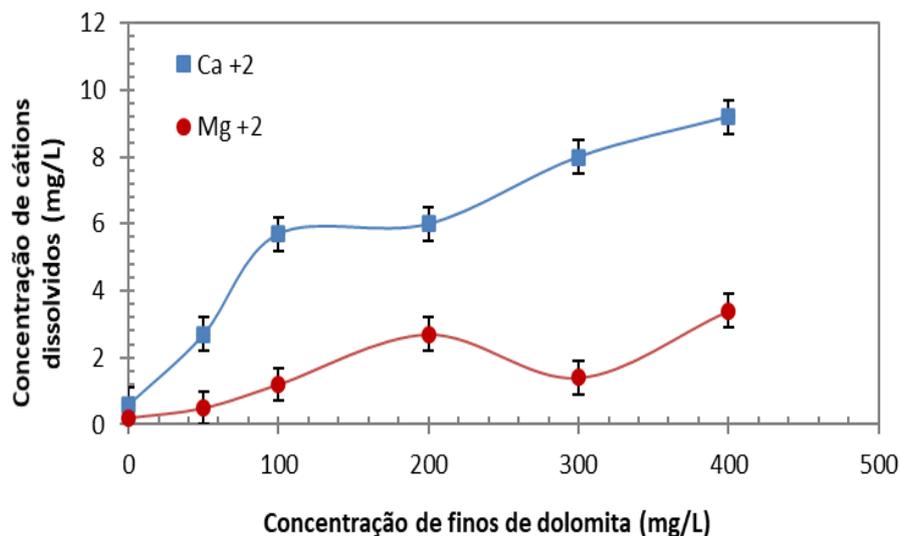
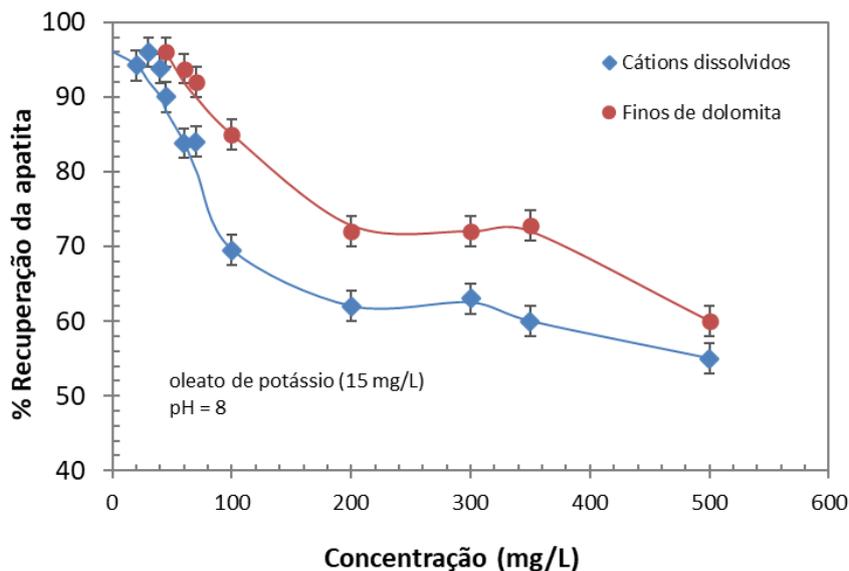
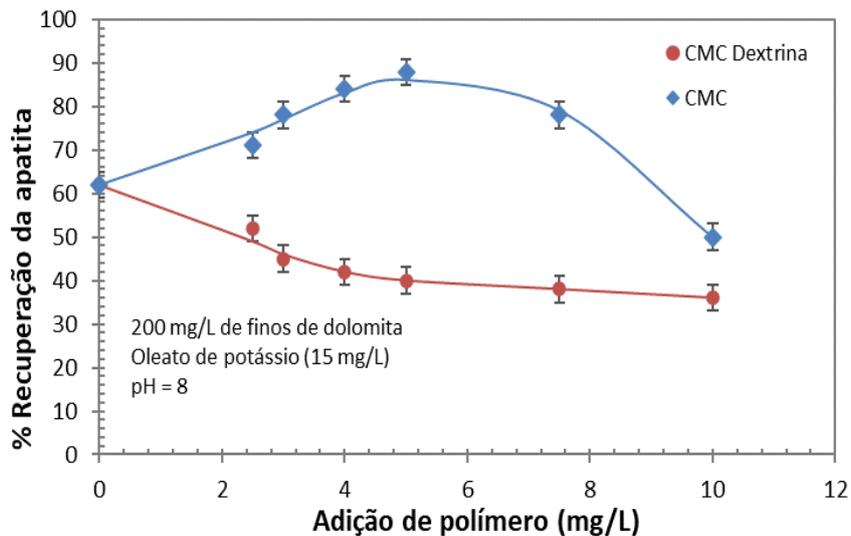


Figura 2: Recuperação da apatita em função da concentração de finos de dolomita e de cátions dissolvidos na suspensão.



A influência da concentração dos polímeros CMC e CMC-Dextrina na recuperação da apatita, na presença de 200 mg/L de finos de dolomita está apresentado na Figura 3. A adição de 5 mg/L de CMC aumenta significativamente a recuperação da apatita, para uma mesma concentração de oleato de potássio. Por outro lado, os resultados de flotação conduzidos na presença da CMC-Dextrina, polímero este composto por unidades de carboximetilcelulose e amilose, não demonstraram qualquer incremento no aumento da recuperação.

Figura 3: Efeito da adição dos polímeros CMC e CMC – Dextrina na recuperação da apatita, na presença de 200 mg/L de finos de dolomita.



As partículas coletadas na espuma de flotação, conduzida na presença e na ausência de dispersante (CMC – 5 mg/L) e com 200 mg/L de finos de dolomita abaixo de 38  $\mu\text{m}$ , foram submetidas a análise em microscópio eletrônico de varredura (MEV). As imagens revelam que, os grãos de apatita têm morfologia e topografia variadas (porosa, rugosa e lisa) que permitem a adsorção dos finos, bem como a formação de precipitados de carbonatos e hidróxidos de cálcio e magnésio em sua superfície (Chen e Tao, 2004). As apatitas que não foram condicionadas com CMC apresentaram uma maior contaminação, a qual é proveniente das partículas de dolomita aderidas às partículas mais grossas de apatita (Figuras 4 e 5).

Figura 4: Partículas de apatita coletadas na espuma de flotação na presença de 200 mg/L de dolomita (< 38  $\mu\text{m}$ ).

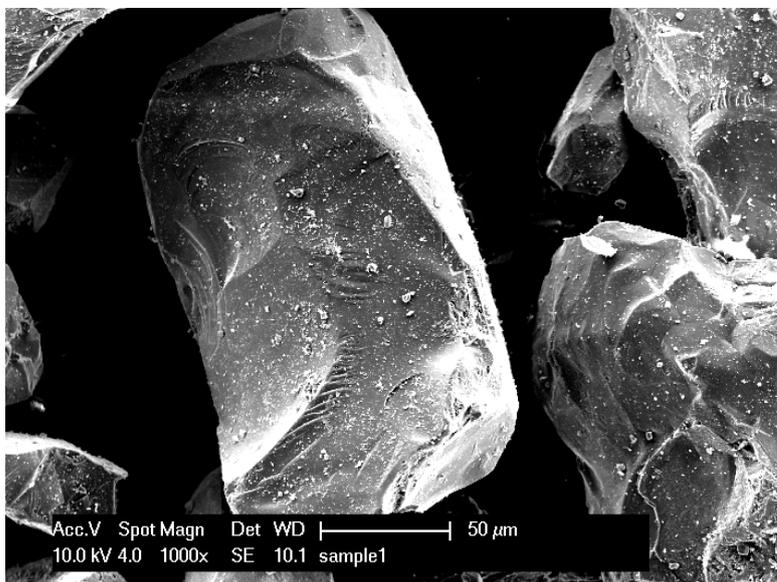
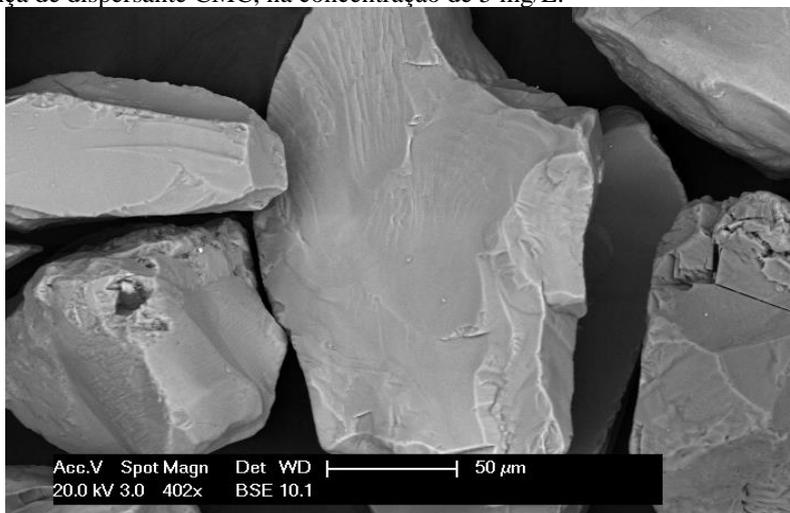
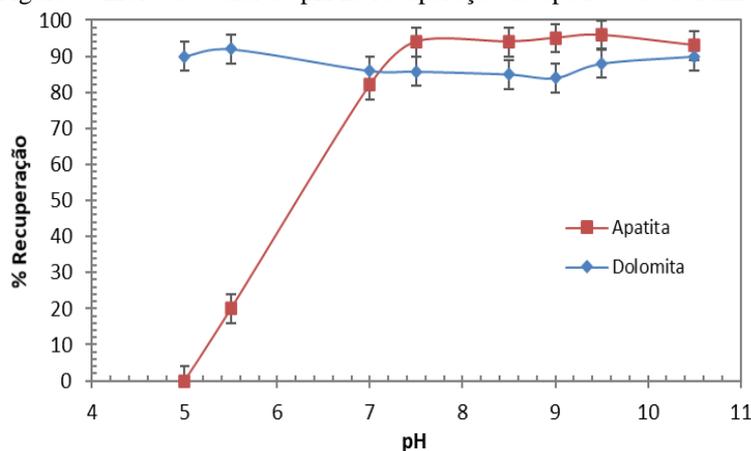


Figura 5: Partículas de apatita presentes no concentrado de flotação na presença de 200 mg/L de dolomita (< 38  $\mu\text{m}$ ) na presença de dispersante CMC, na concentração de 5 mg/L.



Outro aspecto estudado foi o efeito do pH na recuperação da apatita e dolomita para uma mistura na proporção 1:1 (Figura 6). Na faixa mais ácida de pH, para valores entre 5,0 e 5,5, ocorre uma recuperação seletiva da dolomita na presença de ácido sulfúrico e de 15 mg/L de oleato de potássio. Na faixa alcalina, as curvas de recuperação da apatita e da dolomita coincidem próximo aos valores de pH 7,0 e 10,6.

Figura 6: Efeito do valor de pH na recuperação da apatita e da dolomita.



#### 4 CONCLUSÕES

A partir dos ensaios de solubilidade, observou-se que à medida que se aumenta a concentração dos finos de dolomita, uma maior proporção de íons cálcio é dissolvida na polpa em relação aos íons de magnésio. Para a faixa de pH analisada (pH de 5 a 10), constatou-se que a solubilidade da dolomita é mais expressiva quando comparado ao da apatita. A solubilidade da dolomita diminui com o aumento do valor do pH em sistema aberto, ou seja, na presença dos íons  $\text{CO}_3^{2-}$ . Na faixa mais alcalina de pH da suspensão, a solubilidade da dolomita diminui devido a formação dos óxidos de cálcio e magnésio na sua superfície.

A perda na recuperação da apatita pode ser atribuída à presença de finos de dolomita, a adsorção física dos finos na superfície da apatita ou a interferência dos íons dissolvidos em solução. Ao se comparar os efeitos da interação das partículas finas e dos cátions dissolvidos correspondentes à dissociação da dolomita, constatou-se que a interferência dos cátions em solução representa a principal contribuição para a depressão da apatita. O aumento na concentração de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  dissolvidos na polpa proporciona uma maior quantidade de cátions para reagirem com os ânions  $\text{OH}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , para precipitarem na superfície da apatita, impedindo a adsorção do coletor.

Quanto ao efeito promissor da dosagem de CMC (5 mg/L) na recuperação da apatita, na presença de finos de dolomita (200 mg/L), para uma mesma concentração de oleato de potássio, conduz ao entendimento de que a adsorção da molécula de CMC se daria através do grupo OH<sup>-</sup> e do grupo COO<sup>-</sup>. O grupo hidroxila adsorve-se nos sítios hidróxidometálicos da superfície, enquanto o grupo carboxila, além desses sítios, também pode interagir com cátions metálicos da polpa e da superfície. Os resultados obtidos poderiam ainda indicar o papel do grupo COO<sup>-</sup> da CMC na complexação dos cátions dissolvidos em solução.

## REFERÊNCIAS

- Abouzeid, A.Z.M. 2008. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *Int. Miner. Process*, 85:59-84.
- Amankonah J. Ofori and P. Somasundaran. Effects of Dissolved Mineral on the Electrokinetic Behavior of Calcite and Apatite. *Colloids and Surfaces* 1985, 15; 335-53.
- Barros, L.A.F. 1997. Flotação da apatita da jazida de Tapira. São Paulo, USP/Escola Politécnica, 106p.
- Born, H. and Kahn, H. 1990. Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimento fosfáticos. V Encontro Nacional de Rochas Fosfáticas. IBRAFOS, São Paulo.
- Chen, Gonglun, Tao, Daniel. Effect of solution chemistry on flotability of magnesite and dolomite. *International Journal Mineral Processing*. 2004, 74, 343-57.
- Costa, C.N.JR. 2002. Dissolução química e biogeoquímica de apatita magmática. Tese de Doutorado Nº 56, Universidade de Brasília (UnB), Instituto de Geociências (IG). Brasília, DF.
- Goedert, W.J. and Sousa, D.M.G. 1984. Uso de Fertilizantes Fosfatados. In: ESPINOZA, W.; OLIVEIRA, A.J. de. (ed.) Simpósio sobre fertilizantes na agricultura brasileira. Brasília, DF, 06-10 agosto. EMBRAPA-DID, Brasília, p.255-290. (Documentos, 14), 1984.
- Guimaraes, R.C.; Araújo, A.C.; Peres, A.E.C. 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Minerals Engineering*, v. 18, pp. 199-204.
- Guimarães, R.C; Peres, A.E.C.1999. The use of polymers in the Brazilian mineral industry. In: Laskowski, J.S. ed. *Polymers in Mineral Industry*, Met. Soc. CIM, Montreal. p.127-137.
- Hogarth, D.D. 1989. Pyrochlore, apatite and amphibole: distinctive minerals in carbonatite. In Bell, Keith (eds). *Carbonatites - Genesis and Evolution*. Unwin Hyman Ltd, p.:105-148.
- Kaminski, J. 1983. Efeito de cinco fosfatos pré-, co- e pós-aplicados ao Calcário no Suprimento de Fósforo ao Sorgo em três Solos Ácidos. ESALQ/USP. Piracicaba, 126p. (Tese Doutorado).
- Kochhann, R.; Anghinoni, I.; Mielniczuck, J. 1982. A Adubação Fosfatada no Rio Grande do Sul e Santa Catarina. In: OLIVEIRA, A.J. de LOURENÇO, S., GOEDERT, W.J. (ed) *Adubação fosfatada no Brasil*. EMBRAPA-DID, Brasília. P.29-60. (Documento 21).
- Leal Filho, L.S. 2002. Estudo de mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos e apatita/óxidos por flotação aniônica. Relatório Final apresentado à Fapesp. 95p. São Paulo.

Lu, Y., Drelich, J. and Miller, J. Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Former-Situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* 1998, 202; 462-76.

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

Sis, H., Chander, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering* 2003, 16 ; 577 – 85.

Sobhy, Ahmed, Tao, Daniel. Innovative RTS technology for dry beneficiation of phosphate. *Procedia Engineering* 2014 ; 83 ; 111 – 21.

Somasundaran P., Amankonah J. Ofori and Ananthapadmanabhan K. P. Mineral-Solution Equilibria in Sparingly Soluble Mineral Systems. *Colloids and Surfaces* 1985 ; 15 ; 309-33.

Souza, A. E. de, Fonseca, D. S. *Economia Mineral do Brasil*. Brasília-DF: DNPM, 2009. Capítulo 7, Mineração para o agronegócio - Fosfato, p. 546 – 68.

Zapata, F. E.; Roy, R.N. 2004. Use of phosphate rocks for sustainable agriculture fertilizer and plant nutrition bull. 13, FAO, 165 p.

Zheng, X. and Smith, R.W. 1997. Dolomite Depressants in the Flotation of Apatite and Collophane from Dolomite. *Minerals Engineering*, v.10., no.5