




Flotação seletiva de minério fosfático sílico-carbonatado com coletores anfotéricos

Michelly dos Santos Oliveira¹ 
Antônio Eduardo Clark Peres^{2*} 
Luís Alberto Silva³ 

Resumo

A obtenção de concentrados fosfáticos por flotação mineral a partir de depósitos ígneos com ganga sílico-carbonatada é um processo complexo devido à similaridade entre as características de superfície dos minerais de interesse e dos minerais de ganga. Reagentes alternativos têm sido desenvolvidos para promover uma melhor seletividade da operação. Os coletores anfotéricos ou zwitteriônicos destacam-se por serem catiônicos ou aniônicos dependendo do pH da solução. O trabalho avaliou o potencial zeta da apatita na presença e ausência de coletores anfotéricos e investigou como o pH e a concentração desses reagentes influenciaram na microflotação de apatita, calcita, dolomita e vermiculita em comparação com o coletor tradicionalmente utilizado. Os resultados de potencial zeta demonstraram que o mecanismo de atuação dos coletores anfotéricos no mineral-minério foi de natureza predominantemente química, tornando o potencial zeta da apatita ainda mais negativo. Dentre os reagentes alternativos, apenas o Flot1214N/16® não apresentou resultados interessantes do ponto de vista de seletividade entre a apatita e os minerais de ganga. Para o Berol 867A®, MD20156 e MD20359, ambos em pH 9, as respectivas concentrações de 10, 2,5 e 2,5 mg/L apresentaram as condições mais apropriadas para a separação da apatita.

Palavras-chave: Fosfato; Coletores zwitteriônicos; Ganga carbonatada; Microflotação.

Selective flotation of silica-carbonated phosphate ore with amphoteric collectors

Abstract

Obtaining phosphate concentrates by mineral flotation from igneous deposits with silico-carbonated gangue is a complex process due to the similarity between the surface characteristics of the minerals of interest and the gangue minerals. Alternative reagents have been developed to promote better operation selectivity. Amphoteric or zwitterionic collectors stand out for being cationic or anionic depending on the pH of the solution. The work evaluated the zeta potential of apatite in the presence and absence of amphoteric collectors and how the pH and concentration of these reagents influenced the microflotation of apatite, calcite, dolomite and vermiculite in comparison with the traditionally used collector. The results of zeta potential showed that the mechanism of action of the amphoteric collectors on the ore mineral was predominantly chemical in nature, rendering the zeta potential of apatite even more negative. Among the alternative reagents, only Flot1214N/16® did not show interesting results from the point of view of selectivity between apatite and gangue minerals. For Berol 867A®, MD20156 and MD20359, both at pH 9, the respective concentrations of 10, 2.5 and 2.5 mg/L presented the most appropriate conditions for apatite separation.

Keywords: Phosphate; Zwitterionic collectors; Carbonate gangue; Microflotation.

1 Introdução

Embora seja um grande consumidor de fertilizantes, o Brasil, na última década, vivenciou uma queda considerável na sua produção interna o que, conseqüentemente, acarretou a elevação das importações de adubo neste período [1]. Para reduzir essa dependência das importações, a busca de rotas

alternativas sustentáveis para a geração de insumos para a produção de fertilizantes torna-se uma importante estratégia para o mercado brasileiro a ser considerada [2].

O fósforo (P), juntamente com o potássio (K) e o nitrogênio (N), constitui um dos principais integrantes

¹Departamento de Minas e Construção Civil, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, CEFET-MG, Araxá, MG, Brasil.

²Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, MG, Brasil.

³Centro de Inovação e Tecnologia, CIT, Instituto SENAI de Inovação em Processamento Mineral, Belo Horizonte, MG, Brasil.

*Autor correspondente: aecperes@demet.ufmg.br



utilizados nas formulações de fertilizantes empregados na adubação de culturas [3]. Cerca de 20% da rocha fosfática do mundo é proveniente do processamento mineral de depósitos ígneos. Este tipo de depósito é encontrado no Brasil em certos complexos intrusivos de rochas alcalinas, sendo que o teor de rochas fosfáticas compreende entre 7-15% de P_2O_5 [4]. As rochas oriundas de depósitos ígneos normalmente são mais complexas. A fluorapatita é a variedade mineralógica predominante [5] e esta, por sua vez, apresenta pequeno grau de substituição, requerendo métodos de lavra mais seletivos e processos de beneficiamento tecnológicos [6].

Uma das etapas críticas existentes no processamento do minério fosfático via flotação consiste na separação seletiva entre apatita e os carbonatos (calcita e dolomita) [7]. Para promover esta separação, a flotação direta da apatita é usualmente executada com um coletor aniônico (ácido graxo) e um depressor de ganga (amido) [8]. O desenvolvimento de reagentes alternativos tem sido objeto de pesquisas com o intuito de potencializar ainda mais a produção de concentrado fosfático e diminuir a dependência agrícola do país. Nessa perspectiva, os coletores anfotéricos ou zwitteriônicos apresentam-se como uma alternativa promissora e têm sido estudados por pesquisadores da área [9-11].

Esse tipo de surfatante é conhecido por apresentar tanto comportamento catiônico quanto aniônico e essa característica vai depender do pH do meio. Em meio básico, as cargas positivas são neutralizadas em função da presença das hidroxilas de forma que as cargas negativas se sobressaiam sobre as positivas e a molécula apresenta comportamento de coletor aniônico e, de maneira oposta, quando em meio ácido, se comportam como coletores catiônicos [12]. Ainda nessa conjuntura, a alteração do pH, além de alterar a estrutura molecular, acarreta a transformação das suas propriedades, como a espumação. Quando os surfatantes zwitteriônicos encontram-se nos seus pontos isoelétricos, eles apresentam um comportamento similar aos tensoativos não-iônicos [13]. Dentre outras particularidades desse tipo de tensoativos está a boa solubilidade em água, propriedade que está vinculada ao tamanho da cadeia carbônica e ao par iônico presente no grupo hidrofílico [14]. Além disso, esses reagentes são biodegradáveis e possuem alto poder espumante [15].

O presente estudo teve como objetivo avaliar a utilização de coletores anfotéricos (sarcosinatos) na microflotação dos minerais puros apatita, calcita, dolomita e vermiculita em relação ao coletor usualmente empregado na flotação de minério fosfático (ácido graxo) no que tange à flotabilidade e potencial zeta.

2 Materiais e métodos

As amostras minerais empregadas no presente estudo foram oriundas da mina de fosfato do Complexo Carbonatítico de Catalão/GO. Para a purificação das amostras, etapas de britagem, moagem, peneiramento, separação magnética e por líquido denso foram realizadas. A fragmentação foi feita em

britador de mandíbulas de $\frac{1}{2}$ polegada (1,27 mm), seguida de moagem e peneiramento para separação de alíquotas compreendidas na faixa de tamanho de $-300 +75 \mu\text{m}$. A separação magnética foi feita com ímã de mão e, em sequência, em separador magnético Frantz (0.1 A e 0.3 A).

Por fim, o produto não magnético foi separado por líquido denso nas densidades de $2,68 \text{ g/cm}^3$, $2,75 \text{ g/cm}^3$ e $2,95 \text{ g/cm}^3$. Ao todo foram obtidos sete minerais diferentes, sendo duas tipologias de calcita e dolomita (carbonatito e foscorito), vermiculita e duas apatitas (apatita e apatita C_1) e a diferença das duas últimas se deu apenas no dia da coleta. Os minerais foram caracterizados fisicamente, quimicamente e mineralogicamente. A análise física foi realizada por meio de peneiramento com as peneiras de 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45 e $38 \mu\text{m}$ série Tyler. As análises química e mineralógica foram realizadas por fluorescência de raios-X e difratometria de raios-X (difratômetro de raios-X, marca Philips, modelo MPD 1880), respectivamente, ambas no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP). A perda ao fogo foi obtida por calcinação.

Os coletores anfotéricos utilizados foram MD20156® e MD20359® (sarcosinatos com tensoativos nonilfenol etoxilado e propileno glicol, respectivamente), Berol 867A® (sarcosinato utilizado em Cajati/SP e em Siilinjärvi/Finlândia), ambos fabricados pela Akzo Nobel e SK Flot1214N/16® (comercializado pela KAO). Os reagentes pertencentes à Akzo Nobel foram preparados a uma concentração de 1 g/L. Duas soluções de SK Flot1214N/16 foram preparadas a partir de duas metodologias distintas. Na primeira realizou-se a adição de 19 g de água aquecida em 1 g de reagente e agitava-se a solução por 5 min controlando a temperatura em 40°C . A segunda foi executada inserindo 1 g de reagente em 50 g de água mantendo agitação constante por 5 min e adicionando solução de NaOH 5% (p/v) até alcançar um pH igual a 11. Na sequência, adicionou-se água de diluição até completar 100 g, mantendo a agitação por mais 5 min. Em seguida, uma diluição foi executada para obter a solução de 1 g/L. O oleato de sódio, da empresa Sigma-Aldrich Brasil LTDA e com pureza maior que 99%, foi preparado com concentração de 1×10^{-3} molar, pesando-se o reagente e realizando a solubilização do mesmo em balão volumétrico de 500 mL, a temperatura ambiente, com o auxílio de um agitador magnético.

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado (180 mL), conforme metodologia de Oliveira [16]. As variáveis fixas avaliadas no presente estudo estão dispostas na Tabela 1. O desempenho do processo de flotação dos minerais está vinculado às condições de pH e concentração do coletor utilizados. Assim sendo, inicialmente o pH foi analisado e, a partir do melhor resultado para cada um dos reagentes, as concentrações dos coletores foram variadas. Na sequência, testes de microflotação foram realizados em pH 9 para analisar a flotabilidade das apatitas em função da concentração dos coletores anfotéricos e do

Tabela 1. Condições fixas dos testes de microflotação

Parâmetro	Valor	Parâmetro	Valor
Tempo de condicionamento dos coletores anfotéricos (min)	2	Tamanho de partículas dos minerais	-300 + 75 μm
Tempo de condicionamento do oleato de sódio (min)	7	Massa mineral (g)	0,8
Tempo de flotação (min)	1	Vazão de gás (mL/min)	30

Tabela 2. d_{50} e d_{90} dos minerais analisados

Minerais	Apatita	Apatita C_1	Calcita car	Calcita fosc	Dolomita car	Dolomita fosc	Vermiculita
d_{50} (mm)	152,13	158,23	155,1	138,28	102,14	100,15	73,22
d_{90} (mm)	266,87	274,41	271,43	260,24	151,92	119,34	134,99

oleato de sódio utilizados (reagente tradicional na flotação de fosfato [17]).

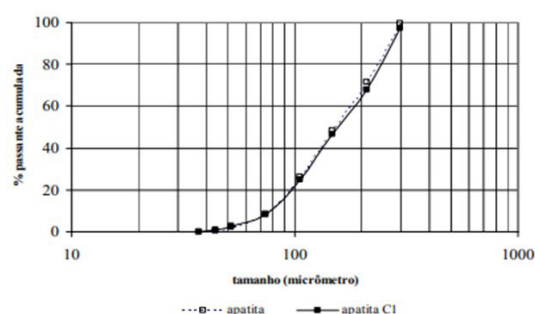
A carga elétrica de superfície dos minerais puros e em contato com os reagentes anfotéricos foi determinada por meio de medidas do potencial zeta. Essa mensuração foi realizada em um medidor modelo ZM3-D-G, Zeta Meter system 3.0+, com imagem direta por vídeo da Zeta Meter, Inc, USA. Os minerais puros ou na presença dos coletores foram condicionados em temperatura entre 18 e 21°C e como eletrólito indiferente foi usado o KNO_3 (10^{-3} mol/L). A massa de mineral de 0,025 g (-38 μm) foi inserida em cerca de 250 mL de solução com KNO_3 . O ajuste de pH foi feito com soluções de hidróxido de sódio (NaOH) ou ácido clorídrico (HCl). O tempo de condicionamento foi análogo ao empregado nos testes de microflotação.

3 Resultados e discussão

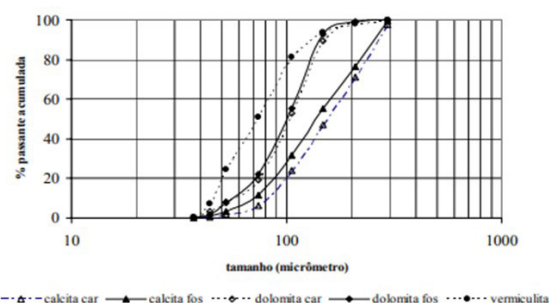
A Figura 1 apresenta os resultados da caracterização granulométrica das amostras empregadas. As distribuições granulométricas dos minerais de interesse foram bem equivalentes quanto ao tamanho, sendo que 26,20% e 25% das partículas foram menores que 105 μm para apatita e apatita C_1 , respectivamente. Dentre os minerais de ganga, a vermiculita foi o mineral com menor granulometria, apresentando 81,30% das partículas menores que 105 μm . De maneira análoga à apatita, as distribuições granulométricas das dolomitas foram semelhantes, com 53,10% e 55,25% das partículas inferiores a 105 μm , para as tipologias carbonatito e foscorito, respectivamente. As amostras de calcita foram os minerais que apresentaram a maior discrepância nos tamanhos, com 24,10% e 31,60% das partículas menores que 105 μm , para a variedade carbonatito e foscorito, respectivamente. A Tabela 2 apresenta os valores de d_{50} e d_{90} para cada um dos minerais analisados.

As Tabelas 3 e 4 apresentam os resultados de caracterização química e mineralógica das amostras, respectivamente. Conforme esperado, os teores presentes nas apatitas diferem em 1 p.p., ficando próximos aos encontrados para a apatita do estudo de Silva et al. [18] (38,49%) e Lopes [19] (39,08%). As calcitas e as dolomitas também

(a)



(b)

**Figura 1.** Distribuição granulométrica dos minerais de (a) minério (b) ganga.

apresentaram resultados de análise química semelhantes e os valores de CaO e MgO também estiveram em consonância aos encontrados por Vieira et al. [20] (55%) e Varela et al. [21] (acima de 19,1%), respectivamente. Além disso, houve uma proximidade dos valores de apatita, calcita e dolomita encontrados nos trabalhos de Avelar et al. [22] (40,33%, 49,25% e 29,10%). A vermiculita apresentou valores próximos aos encontrados no estudo de Santos [23]. A amostra de vermiculita (originada de rocha de flogopitito) apresentou maior facilidade de obtenção e, conseqüentemente, a maior pureza. Como a obtenção das amostras de apatita, calcita e dolomita foi mais complexa, não foi possível obter esses minerais totalmente puros, mas com pureza aceitável para

Tabela 3. Composição química dos minerais (%)

Amostra	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	BaO	PF	Total
Apatita	38,2	51,7	0,18	0,12	0,32	1,19	<0,10	0,91	3,90	96,62
Apatita C ₁	36,1	50,7	<0,10	0,23	0,34	0,84	<0,10	3,78	4,07	96,26
Calcita car	<0,10	54,0	0,22	0,26	0,38	1,42	<0,10	0,68	43,10	100,26
Calcita fosc	0,44	52,3	<0,10	<0,10	0,51	1,64	<0,10	0,59	43,10	98,88
Dolomita car	0,48	32,3	0,42	0,39	1,40	19,4	<0,10	0,44	44,80	99,73
Dolomita fosc	1,35	33,8	0,88	0,45	1,05	18,1	<0,10	0,42	44,90	101,05
Vermiculita	0,25	1,86	37,2	4,17	12,7	26,9	0,58	0,31	16,60	100,57

Tabela 4. Composição mineralógica das amostras (%)

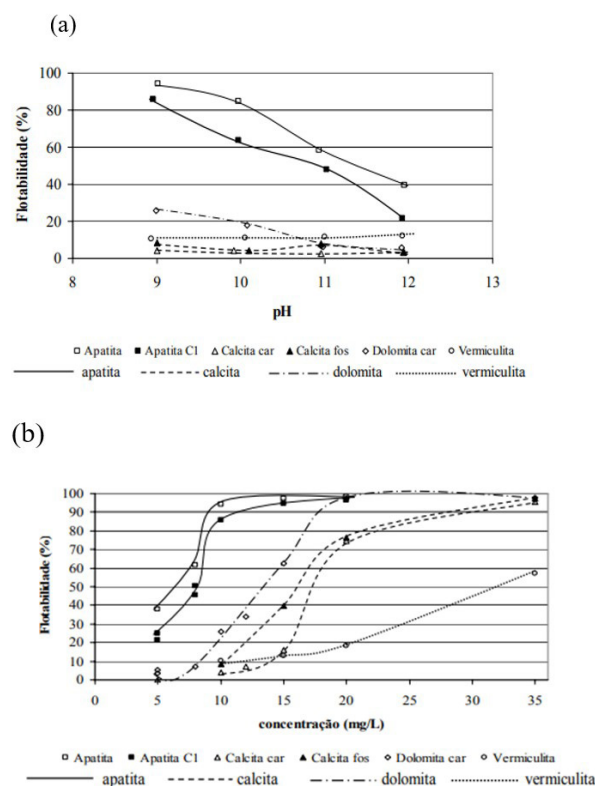
amostra mineral	Apatita	Apatita C ₁	Calcita car	Calcita fos	Dolomita car	Dolomita fos	Vermiculita
Fluorapatita	92	90	8	4	2	5	-
Calcita	2	7	90	87	3	6	-
Dolomita	5	3	2	8	95	89	-
Vermiculita	-	-	-	-	-	-	100
Quartzo	1	-	-	2	1	-	-

a realização dos ensaios propostos. A Tabela 3 indica que poderia ter contaminação com barita na amostra de Apatita C1 (teor de BaO de 3,78%), acredita-se que as raiais da barita estariam diluídas no *background*, ou atrás das raiais (picos) das fases majoritárias.

A Figura 2a apresenta os resultados dos testes de microflotação variando o pH da solução e utilizando Berol na concentração de 10 mg/L como coletor. As calcitas e a vermiculita não tiveram sua flotabilidade alterada com a elevação do pH de 9 a 12.

Em contrapartida, esse aumento do pH na mesma faixa acarretou a diminuição da recuperação da dolomita carbonatito (dolomita_{car}) e, de forma mais expressiva, das apatitas, em 55% e 64% para apatita e apatita C₁, respectivamente. Na faixa de pH avaliada, o Berol agiu como coletor aniônico (ácido graxo) e o mecanismo de adsorção atuante foi a interação química. O pH 9 foi a condição em que o condicionamento dos minerais e a seletividade para a flotação da apatita se mostraram mais satisfatórias e, por esse motivo, foi o valor de pH escolhido. Essa constatação foi de encontro aos estudos de Pugh e Stenius [24], Mishra [25], Hanumantha et al. [26] que relataram máxima flotabilidade em pH entre 8 e 9.

A Figura 2b apresenta os resultados dos ensaios de microflotação variando a concentração de Berol e mantendo o pH da solução em 9. A curva de flotabilidade evidenciou que Berol apresentou melhores resultados de coleta para

**Figura 2.** Testes de microflotação com o Berol variando o (a) pH da solução (b) concentração do coletor.

as apatitas, dolomitas, calcitas e vermiculita, na respectiva ordem. Nas dosagens inferiores a 15 mg/L e pH 9, a apatita e a calcita foscorito (calcita_{fos}) apresentaram maiores flotabilidades em relação a apatita_{C1} e a calcita carbonatito (calcita_{car}), respectivamente. Os dados de recuperação dos minerais evidenciam que o Berol, em concentração de 10 mg/L e pH 9, poderia ser empregado na separação da apatita dos minerais de ganga, pois a flotabilidade da apatita foi 94%, da dolomita_{car} foi de 26% e dos outros minerais de ganga não atingiu nem 10%. Para concentrações desse coletor acima de 10 mg/L, a recuperação de dolomita_{car} e de calcita_{fos} aumentou significativamente o que comprometeria a qualidade do concentrado fosfático.

O estudo de Teixeira et al. [27] verificou que o Berol 867, reagente tradicionalmente padrão utilizado como coletor de apatita para o minério fosfático de Cajati-SP, apresentou o melhor desempenho metalúrgico aliado ao menor consumo do coletor quando comparado com o Lupromin 711. No estudo de Martins et al. [28], Berol foi empregado como reagente coletor na dosagem de 100 g/t ou 25 mg/L, em pH básico (10,6).

A Figura 3a e 3b apresenta os resultados dos testes de microflotação variando o pH da solução e utilizando os coletores MD20156 e o MD20359 na concentração de 8 mg/L. A flotabilidade dos minerais não teve variação significativa

com a faixa de pH alterando de 8 a 11. Por esse motivo, uma vez que as curvas de pH não apresentaram nenhuma seletividade por parte dos coletores, um estudo acerca da variação da concentração dos reagentes foi realizado, mantendo o pH em 9.

A Figura 4 apresenta os resultados dos ensaios de microflotação variando a concentração dos coletores MD20156 e MD20359, mantendo o pH da solução em 9. As apatitas, dolomitas, calcitas e vermiculita, na respectiva ordem, tiveram suas flotabilidades aumentadas à medida que se elevou a concentração dos respectivos coletores até 22 mg/L, em pH 9. Uma menor concentração de MD20359 em relação ao MD20156 foi requerida para flotar mais calcita_{fos}. As dolomitas também tiveram maior flotabilidade com MD20359. A vermiculita apresentou flotabilidade próxima a 80% com MD20359, corroborando com o fato de que esses coletores não são indicados quando existe uma quantidade considerável de silicatos presentes na ganga. A vermiculita e a calcita_{car} podem ser separadas da apatita via flotação utilizando MD20156 com concentrações na faixa de 4 a 8 mg/L, em pH 9. Para a calcita_{fos} a separação só será possível para a concentração de 4 mg/L de MD20156. A concentração de 2,5 mg/L de MD20156, em pH 9, apresentou o pior cenário de seletividade das apatitas em relação às dolomitas. As flotabilidades dos minerais de interesse (apatita e apatita_{C1})

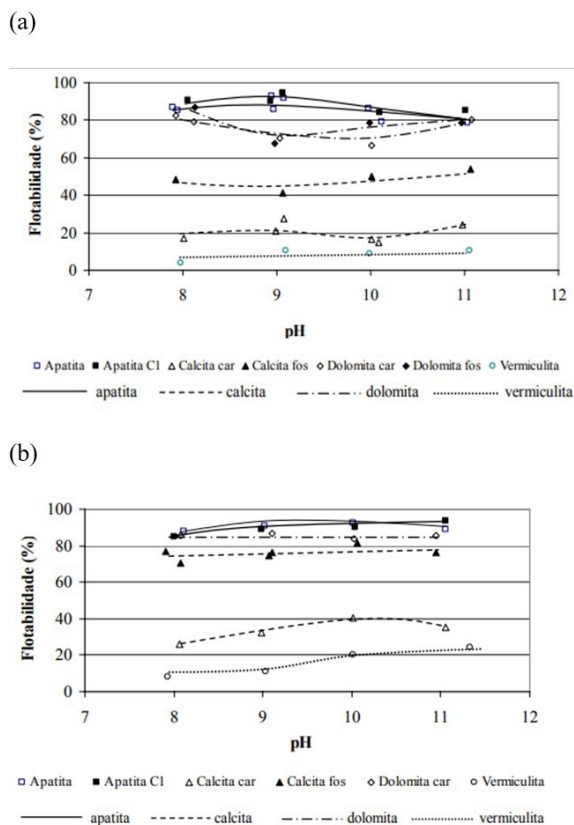


Figura 3. Testes de microflotação com os coletores (a) MD20156 (b) MD20359 variando o pH da solução.

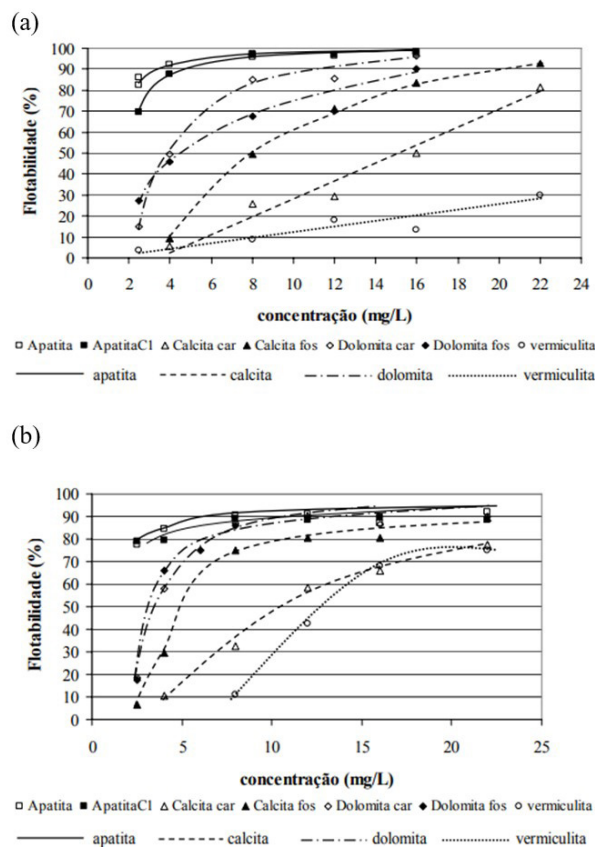


Figura 4. Testes de microflotação com (a) MD20156 (b) MD20359 variando a concentração dos coletores.

foram de 85% e 70% enquanto dos minerais de ganga (dolomita_{fos} e dolomita_{car}) foram de 28% e 15%. A utilização de 2,5 mg/L de MD20359, em pH 9, apresentou-se como a melhor opção possível para separar apatita/minerais de ganga, sendo que concentrações superiores a essa elevaram a flotabilidade das dolomitas (carbonatito e foscorita) para valores próximos de 60% e 67%, respectivamente. Para a concentração de 2,5 mg/L, em pH 9, MD20359 mostrou-se como um coletor mais eficiente em relação a MD20156. Barros [29] em seu estudo observou que a amostra contendo MD20156 misturado com ácidos graxos convencionais (hidrocol) apresenta uma perspectiva técnica e econômica de utilização industrial.

Para Oliveira [16], MD20156 e MD20359 apresentaram comportamento de coletores aniônicos, por terem sido utilizados em meio básico.

A vantagem dos surfatantes tensoativos não-iônicos na flotação é a possibilidade de coadsorção com o coletor na interface sólido-líquido através de interações íon-dipolo entre a molécula neutra polar e o grupo polar do reagente iônico reduzindo a repulsão eletrostática entre os ânions do reagente iônico na superfície. Essa ligação é complementada pela presença de hemimicelas a uma concentração global menor (coletor mais surfatante não iônico) em relação aos íons do coletor isoladamente, segundo Sis e Chander [30] e Hanumantha et al. [31]. O trabalho confirmou as observações anteriores uma vez que quando MDs (sarcosinato com tensoativos) foram comparados com Berol (sarcosinato), a concentração requerida para flotar a apatita foi quatro vezes menor considerando o mesmo pH.

A Figura 5 apresenta os resultados dos testes de microflotação variando o pH da solução e utilizando o coletor SK Flot1214N/16 preparado a partir de uma (a) dispersão de água a 5% (concentração de 4 mg/L) e (b) saponificado com NaOH (concentração de 3 mg/L), respectivamente. Para o primeiro cenário, a flotabilidade da dolomita com SK Flot1214N/16 foi constante para a faixa de pH entre 5 a 9 (60%) e reduziu com elevação do pH. Para a calcita, a flotabilidade foi reduzida em 10% com a elevação do pH de 5 a 10. As apatitas tiveram valores máximos de flotabilidade (98%) em pH 5. A redução dessa recuperação em 10% foi observada até o acréscimo do pH em 9. Para valores acima de pH 9, a redução foi mais considerável, diminuindo a flotabilidade para valores de 50% em pH 11,5. A saponificação do meio com NaOH afetou a recuperação dos minerais de forma similar à discutida para o primeiro cenário.

Uma vez que esse coletor é preferencialmente indicado para coletor de carbonatos, ao contrário do esperado, em toda faixa de pH analisada, as apatitas apresentaram flotabilidades superiores à dolomita. A solubilidade da calcita e da dolomita elevaram em razão da acidez do meio para valores de pH inferiores a 8. Por esse motivo, novos ensaios de microflotação foram conduzidos para verificar a flotabilidade dos minerais em concentrações de coletor variadas mantendo o pH em 9 (Figura 6). Ainda assim, mesmo alterando as concentrações

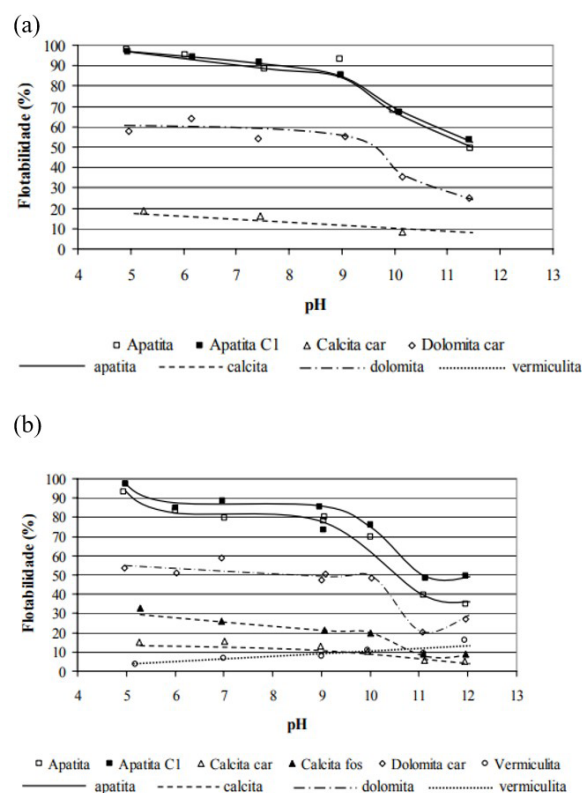


Figura 5. Testes de microflotação com SK Flot1214N/16 (a) disperso em água a 5% (b) saponificado.

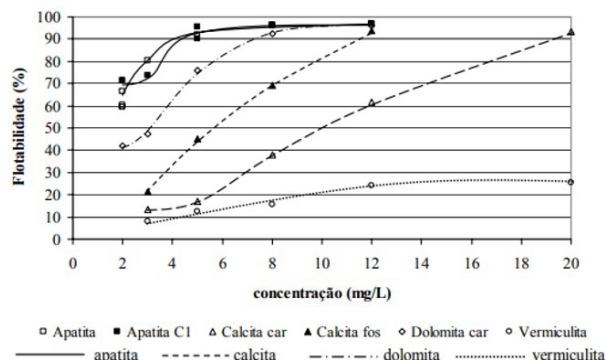


Figura 6. Testes de microflotação SK Flot1214N/16 variando a concentração dos coletores.

do reagente, os minerais que apresentaram maior flotabilidade foram as apatitas, dolomitas, calcitas e vermiculita, na respectiva ordem. Ainda além, nenhuma concentração utilizada foi efetiva em separar a apatita dos minerais de ganga e, por esse motivo, SK Flot1214N/16 não se mostrou um coletor efetivo.

A Figura 7a e 7b apresenta, respectivamente, os resultados comparativos de flotabilidade de apatita e apatita_{C1} empregando o oleato de sódio e os coletores anfotéricos como reagentes. Para recuperar 90% da apatita foram necessárias quantidades inferiores a 10 mg/L dos reagentes anfotéricos MD20156, SK Flot1214N/16 e

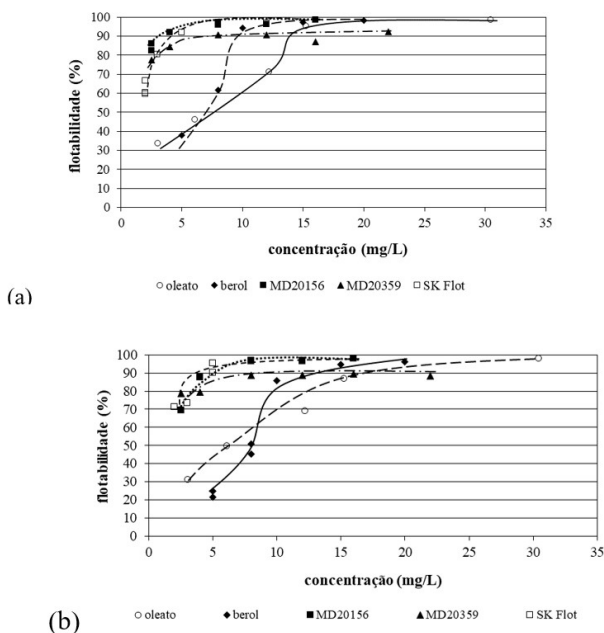


Figura 7. Testes de microflotação com o oleato de sódio e os coletores anfotéricos para (a) apatita (b) apatita_{C1}.

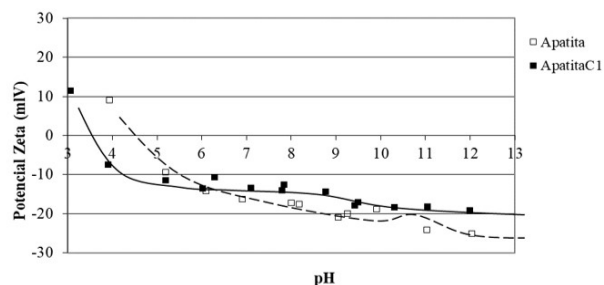


Figura 8. Potencial zeta da apatita e da apatita_{C1} em função do pH.

MD20359. O consumo de Berol (10 mg/L) foi o que mais se aproximou ao de oleato de sódio (13 mg/L). Para a apatita_{C1}, um comportamento análogo à apatita foi observado em relação ao consumo dos coletores.

O potencial zeta da apatita e da apatita_{C1} foi avaliado em uma ampla faixa de pH (Figura 8). A diferenciação do potencial zeta em função do pH ocorreu somente para a faixa ácida, condicionada pelos valores do pH do ponto isoelétrico (PIE) da apatita (4,5) e apatita_{C1} (3,5), respectivamente. Em meio neutro e básico, a carga superficial da apatita foi negativa. Esses valores de PIE da apatita estão muito próximos aos encontrados no estudo de Carvalho et al. [32] (3,0), Lopes [19] (3,5), Avelar et al. [22] (3 ou 4) e Kou et al. [33] (4,0).

A interação dos coletores anfotéricos com os minerais foi analisada pelas curvas do potencial zeta em função do pH

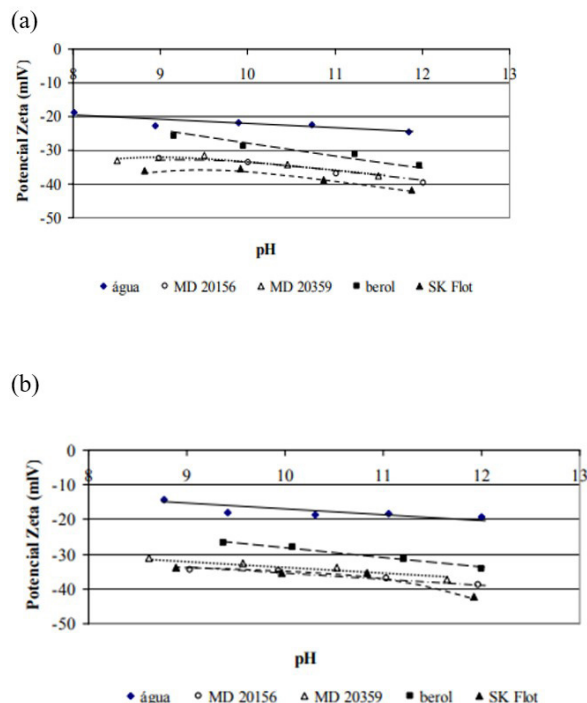


Figura 9. Potencial zeta da apatita (a) e da apatita_{C1} (b) em função do pH na presença dos coletores anfotéricos.

(Figura 9). A elevação no valor absoluto do potencial zeta na presença dos coletores para a apatita e para a apatita_{C1} seguiu a ordem SK Flot, MD20359, MD20156 e Berol. A adsorção em meio alcalino desses coletores foi química, elevando o valor negativo da carga superficial.

4 Conclusão

Dentre as opções de coletores anfotéricos empregados, SK Flot1214N/16 foi a única alternativa que não apresentou nenhuma seletividade entre apatita e carbonatos. Para Berol 867A® (sarcosinato), os melhores resultados obtidos de seletividade se deram na concentração de 10 mg/L em pH 9 e para MD20156 e MD20359 (sarcosinatos com tensoativos) a concentração requerida foi quatro vezes menor, para o mesmo pH.

Os coletores anfotéricos usados em meio básico também atuaram como aniônicos. Com isso, o mecanismo preferencial de adsorção desses reagentes foi semelhante ao dos ácidos graxos. Os resultados obtidos mostraram a possibilidade de separação seletiva da apatita, por flotação direta em pH 9, usando-se oleato de sódio como coletor aniônico, e Berol, MD20156 e MD20359 como coletores anfotéricos. Os mecanismos envolvidos na adsorção dos coletores na superfície dos minerais testados foram governados por forças de natureza química.

Referências

- 1 Oliveira MP, Malagolli GA, Cella D. Mercado de fertilizantes: dependência de importações do Brasil. *Revista Interface Tecnológica*. 2019;16(1):489-498.
- 2 Schueler TA, Dourado ML, Rizzo ACL. Processos biotecnológicos para a solubilização de rochas fosfáticas – O estado da arte. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC; 2019.
- 3 Reetz HF. Fertilizantes e seu uso eficiente. São Paulo: ANDA; 2017.
- 4 Abouzeid AZM. Physical and thermal treatment of phosphate ores – an overview. *International Journal of Mineral Processing*. 2008;85(4):59-84.
- 5 Silva AC, Moraes ILA, Silva EMS, Silva CM Fo, Sousa DN. Seletividade do óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas L.*) na microflotação de apatita, calcita e quartzo. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2018;15(3):341-349.
- 6 Guimarães RC. Aspectos relevantes da separação de barita em minérios fosfáticos através de flotação [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 1997.
- 7 Paiva PRP. Propriedades de superfície de apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica e sua concentração por flotação [tese de doutorado]. Brasília: Universidade de Brasília; 2011.
- 8 Guimarães RC, Araujo AC, Peres AEC. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*. 2005;18(2):199-204.
- 9 Bulut G, Sirkeci AA, Ari B. Comparison of anionic, cationic and amphoteric collectors used in pyrite flotation. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2021;57(5):15-22.
- 10 Elmahdy AM, El-Midany AA, Abdel-Khalek NA. Application of amphoteric collector for dolomite separation by statistically designed experiments. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*. 2007;116(1):72-76.
- 11 Viana PRM, Araujo AC, Peres AEC, Valadão GES. Adsorção de misturas de coletores em silicatos. *Rem: Rev. Esc. Minas*. 2006;59(4):421-425.
- 12 Daltin D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Editora Blucher; 2011.
- 13 Holmberg K, Jönsson B, Kronberg B, Lindman B. Surfactants and polymers in aqueous solution. England: John Wiley & Sons, Inc.; 2003.
- 14 Cheng C, Qu G, Wei J, Yu T, Ding W. Thermodynamics of micellization of sulfobetaine surfactants in aqueous solution. *Journal of Surfactants and Detergents*. 2012;15:757-763.
- 15 Drinkel E, Souza FD, Fiedler HD, Nome, F. The chameleon effect in zwitterionic micelles: binding of anions and cations and use as nanoparticle stabilizing agents. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2013;18(1):26-34.
- 16 Oliveira MS. Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2007.
- 17 Hanumantha RK, Forssberg KSE. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type minerals flotation. *Minerals Engineering*. 1991;4(7-11):879-890.
- 18 Silva AC, Silva EMS, Silva TFV, Ferreira KC. Influência do método de saponificação na microflotação de apatita utilizando óleo da castanha da macaúba. *Tecnologica em Metalurgia, Materiais e Mineração*. 2017;14(1):30-38.
- 19 Lopes GM. Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2013.
- 20 Vieira M, Lédo PGS, Lima RFS, Paulo JBA, Brandão PRG. Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores. In: *Anais do XI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*; 2005; Campinas, Brasil. Campinas: UNICAMP; 2005. p. 1-5.
- 21 Varela JJ, Gonçalves I, Petter CO. Influência do tamanho de partícula e da composição química na cor de um minério de calcário. In: *Anais do XX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2004; Florianópolis, Brasil. Florianópolis; 2004. p. 737-744.
- 22 Avelar AN, Brandão PRG, Neumann R. Adsorption of sulfosuccinate collector on apatite and carbonates in a phosphate ore, in the presence of carbon dioxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2021;38:573-583.
- 23 Santos SP. Ciência e tecnologia das argilas. São Paulo: Ed. Edgard Blucher; 1992.

- 24 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*. 1985;15:193-218.
- 25 Mishra SK. Electrokinetic properties and flotation behaviour of apatite and calcite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*. 1982;9:59-73.
- 26 Hanumantha RK, Britt-Marie A, Forssberg E. Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. *International Journal of Mineral Processing*. 1989;26:123-140.
- 27 Teixeira HG, Simões FF, Rodrigues JSM, Saito MM, Paula PT, Lacerda JCM. Comparativo da flotação direta de apatita em pH básico e ácido na flotação *cleaner* com os ácidos sulfúrico, fosfórico e gás carbônico. In: *Anais do XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*; 2019; Belo Horizonte, Minas Gerais. Belo Horizonte; 2019. p. 1-8.
- 28 Martins M, Leal LS Fo, Parekh BK. Surface tension of flotation solution and its influence on the selectivity of the separation between apatite and gangue minerals. *Minerals & Metallurgical Processing*. 2009;26:79-84.
- 29 Barros LAF. Caracterização tecnológica de minério fosfático de salitre Patrocínio – MG [tese de doutorado]. Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais; 2005.
- 30 Sis H, Chander S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*. 2003;16:839-848.
- 31 Hanumantha RK, Britt-Marie A, Forssberg E. Mechanism of interaction on salt-type minerals, part ii. adsorption and electrokinetic studies of apatite in the presence of sodium oleate and sodium metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*. 1990;28:59-79.
- 32 Carvalho JAE, Brandão PRG, Henriques AB, Oliveira PS, Cançado RZL, Silva GR. Selective flotation of apatite from micaceous minerals using pataúá palm tree oil collector. *Minerals Engineering*. 2020;156:106474.
- 33 Kou J, Tao D, Xu G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D. *International Journal of Mineral Processing*. 2010;95:1-9.

Recebido em: 15 Maio 2022

Aceito em: 17 Nov. 2022