



INFLUÊNCIA DE TENSOATIVOS NA PERFORMANCE DA FLOTAÇÃO DE APATITA EM COLUNA

THESSA F. MENDES^{1*}, ANDRÉ C. SILVA², MARCOS A. S. BARROZO¹

¹Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
Faculdade de Engenharia Química

²Universidade Federal de Catalão, Departamento de Engenharia de Minas
*e-mail: thessa@ufu.br

RESUMO – O processo de flotação e sua eficiência está diretamente relacionado a interação bolha-partícula. A formação do agregado bolha-partícula é baseada no contato entre as partículas e as bolhas, como também em suas propriedades superficiais. Os tensoativos são adicionados no processo por interferir tanto no tamanho de bolhas quanto na estabilização da espuma. O objetivo desse estudo é investigar a influência de três tipos de tensoativos: Lupromin (aniônico), Genagen (anfótero) e Triton X-100 (não iônico), em reduzir o diâmetro de bolhas e a tensão superficial no sistema ar-água-tensoativo, bem como encontrar a concentração crítica de coalescência (CCC) de cada um deles e verificar a influência desses tensoativos no desempenho da flotação de apatita em coluna para o sistema com minério de granulometria intermediária ($d_{32}=50,86\mu\text{m}$). Essa investigação será realizada através da análise do diâmetro de bolhas, e pelo índice de resposta da flotação que foi baseado no teor de pentóxido de fósforo e na recuperação de apatita. O melhor índice de resposta de flotação foi atingido com $\frac{1}{4}$ CCC de Lupromin e pH 11, além disso, pode-se comprovar a adsorção química do Lupromin no sistema, por meio de análise de FTIR.

INTRODUÇÃO

A flotação é um eficiente método de separação possuindo como mecanismo principal a interação bolha-partícula em solução aquosa. Essa interação está fortemente relacionada a distribuição do tamanho de bolhas (DTB) que afeta a probabilidade de colisão entre bolhas e partículas e, conseqüentemente a eficiência do processo de flotação (Reis et al., 2019; Eskinlou et al., 2018; Leja et al., 1954). Bolhas muito pequenas podem aumentar a probabilidade de colisão e adesão entre bolhas e partículas, entretanto, a recuperação do minério de interesse pode ser reduzida (Ostadrahimi et al., 2020; Tao, 2004) e assim não atingir os critérios industriais de 30% de teor de P_2O_5 e 60% de recuperação de apatita.

Adiciona-se os tensoativos no processo de flotação, por serem agentes espumantes que

previnem o fenômeno de coalescência, diminuem o tamanho de bolhas e influenciam na estabilidade da espuma (Finch et al., 2008; Sobhy e Tao, 2013; Wang et al., 2020; Norori-McCormac et al., 2017; Bounival et al., 2017; Cho e Laskowski, 2002). Devido sua importância, existem diversos estudos sobre a influência do tamanho de bolhas no processo de flotação (Brabcová et al., 2014; Cheng et al., 2017; Reis et al., 2019; Eskinlou et al., 2018; Leja e Schulman, 1954; Ostadrahimi et al., 2020; Tao, 2004; Reis e Barrozo, et al., 2016; Sobhy e Tao, 2013; Bounival et al., 2017; Aldrich e Feng, et al., 2000). Entretanto, a influência de diferentes tipos de tensoativos na flotação de apatita ainda não foi propriamente entendida. Logo, o objetivo desse trabalho é investigar três tipos de tensoativos, sendo eles: Lupromin (aniônico), Genagen (anfótero) e Triton X-100 (não iônico), para explorar a capacidade em reduzir a DTB e encontrar a

concentração crítica de coalescência (CCC) no sistema ar-água-tensoativo. Além disso, verificar a influência desses tensoativos no desempenho da flotação de apatita utilizando minério de granulometria intermediária ($d_{32} = 50,86\mu\text{m}$). Então, esse trabalho analisou o diâmetro de bolhas, o teor de P_2O_5 e recuperação de apatita no sistema com minério, bem como um índice de resposta de flotação, que é baseado nas principais respostas deste processo. Os resultados desse estudo podem sugerir o melhor tipo de tensoativo para a flotação de apatita.

MATERIAIS E MÉTODOS

Sistema ar-água-tensoativo

Primeiramente, foram preparadas soluções de Lupromin (BASF), Genagen (Clariant) and Triton X-100 (Sigma Aldrich) nas concentrações de 5, 10, 20, 30, 40 e 50ppm (Reis et al., 2019; Gomes et al., 2017). Em seguida foi medida a tensão superficial de todas as soluções utilizando o tensiômetro Krüss, modelo K6.

Posteriormente foram realizados os testes de flotação em batelada para o sistema ar-água-tensoativo em uma coluna feita de acrílico como mostrado na Figura 1. Ela era dividida em três seções: a parte cilíndrica de 4cm de diâmetro e 150cm de comprimento; 9,5 cm de altura com formato troncocônica e a última com 12cm de altura e 10cm de diâmetro em formato cilíndrico. Na base da coluna tem-se um aerador interno e rígido para a geração de bolhas (meio poroso cônico de bronze sinterizado).

As condições operacionais foram fixadas nos seguintes valores: pressão da linha de ar (3 bar), vazões de ar (80L/h), recirculação (0,5 L/min) e tensoativo (50mL/min). Então as bombas eram ligadas e o cronômetro ativado. Depois de 10 minutos, iniciava-se a gravação para medidas de tamanho de bolhas. A escolha do tempo e destes parâmetros operacionais foram baseados na melhor condição para o minério de granulometria intermediária de estudos anteriores (Reis et al., 2019; Reis e Barrozo, 2016; Reis, 2019). O objetivo do presente estudo era aplicar as mesmas condições para o sistema ar-água-tensoativo e sistema com minério.

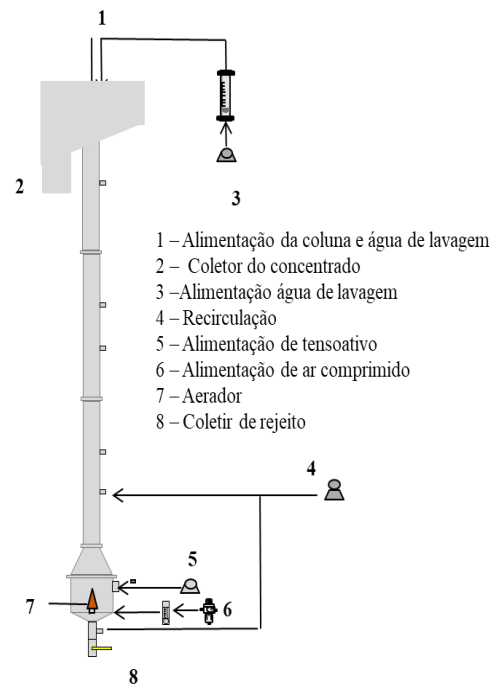


Figura 1: Aparato experimental

O tamanho das bolhas foi medido através das imagens capturadas utilizando uma câmera digital de alta velocidade (1000 frames por segundo), modelo Fastec IL5, que estava paralela a coluna de flotação. As bolhas eram filmadas em estado dinâmico e as imagens eram analisadas usando o software ImageJ. O diâmetro médio de Sauter (d_{32}) foi calculado através da distribuição do tamanho de bolhas de cada condição operacional por meio da equação (1). Foram medidas aproximadamente 500 bolhas.

$$d_{32} = \frac{\sum_{i=1}^N n_i d_i^3}{\sum_{i=1}^N n_i d_i^2} \quad (1)$$

Onde N é o número de bolhas medidas, d_i é o diâmetro da bolha i e n_i é o número de bolhas com diâmetro d_i (Reis, 2019). Portanto, o efeito do tamanho de bolhas foi investigado para cada tensoativo. Subsequente, foi encontrado a concentração crítica de coalescência (CCC) para cada um dos tensoativos através do gráfico do d_{32} das bolhas em função do aumento da concentração da solução de tensoativo. Quando o tamanho das bolhas permanecia significativamente semelhante para diferentes concentrações então a menor concentração nesse tamanho era a CCC.

Caracterização da amostra de minério fosfatado

O minério fosfático empregado no trabalho foi originado do complexo carbonalítico do Barreiro em Araxá-MG, atualmente propriedade da Mosaic Fertilizantes. A amostra correspondia a alimentação do circuito de grossos da coluna de flotação de apatita, visto que o material foi caracterizado e classificado. No presente trabalho foi utilizado apenas o minério de granulometria intermediária (Vieira e Barrozo, 2014).

A medida da distribuição de tamanho de partículas foi realizada por meio da técnica de difração de raios laser, utilizando o equipamento da Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001®. O modelo de distribuição de tamanho de partícula que melhor se ajustou aos dados experimentais foi o modelo Rosin-Rammler-Bennett (RRB), dado pela Equação 2. Os parâmetros estimados foram: $d_{63,2}$ e n , cujos valores foram 87,63 μm e 1,83, respectivamente ($R^2=0,9984$). O diâmetro médio de Sauter foi de 50,86 μm . A curva correspondente aos ajustes aos dados pelo modelo RRB é mostrada pela figura 2.

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^n \right] \quad (2)$$

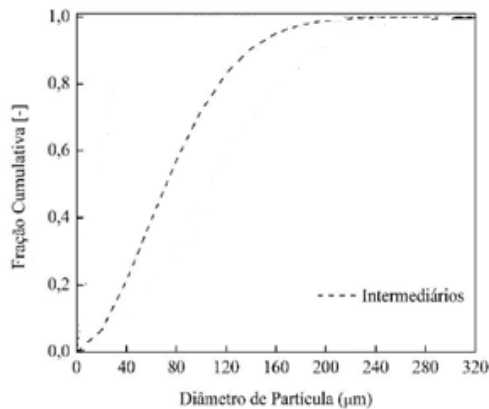


Figura 2: Distribuição Granulométrica

A composição química da amostra foi determinada por espectrometria de fluorescência de raios-X (S8 Tiger, Bruker) e este era composto por 20,66% de P_2O_5 , 27,57% de CaO , 24,45% de Fe_2O_3 , 12,44% de SiO_2 , 8,41% de TiO_2 , 2,74% de BaO , 1,27% de Al_2O_3 , entre outros.

Reagentes e procedimento de flotação com minério

Os reagentes de flotação adicionados durante o condicionamento foram óleo de arroz saponificado (360 g/t) como coletor, amido de milho gelatinizado (100 g/t) como depressor. Ambos coletor e depressor foram diluídos em água na concentração de 2,5% e 3% respectivamente. O pH foi ajustado utilizando 10% de solução de NaOH e 1M de solução de HCl. Esses reagentes foram selecionados de acordo com estudos anteriores da flotação de apatita (Oliveira et al., 2007; Reis et al., 2019; Sobhy e Tao, 2013; Reis, 2019; Vieira e Barrozo, 2014; Chander e Sis, 2003; Santos et al., 2011; Guimarães et al., 2005). A solução de Lupromin, Genagen ou Triton X-100 foram adicionadas nos testes de flotação para o controle de distribuição do tamanho de bolhas (Reis et al., 2019; Gomes, 2017). Os testes foram realizados para cada tipo de tensoativo nas concentrações variando entre $\frac{1}{4}$ CCC e CCC, e o pH variou entre 9 e 11.

Os testes em batelada foram realizados na mesma coluna de flotação do sistema ar-água-tensoativo. Primeiramente, a polpa (13,68% de sólido) foi alimentada no topo da coluna que já estavam ajustadas as vazões de ar (80L/h) e da água de lavagem (0,15 L/min). Logo em seguida eram ligadas a recirculação (0,50 L/min) e a bomba de tensoativo (50 mL/min) e acionada a câmera de filmagem. O material flotado presente na camada de espuma, era coletado até que a interface polpa-espuma atingisse o topo da coluna e então a câmera era desligada.

Os produtos de cada teste de flotação, concentrado e rejeito eram levados para estufa a $110 \pm 0,5^\circ\text{C}$ por 24 horas, posteriormente foram pesados e analisada sua composição química por espectrometria de fluorescência de raios-X. A Tabela 1 mostra as condições operacionais fixas, que foram determinadas por estudos anteriores (Reis et al., 2019; Reis e Barrozo, 2016; Reis, 2019; Santana et al., 2011) e testes preliminares.

A condição escolhida no presente trabalho foi a melhor condição do minério de granulometria intermediária (Reis et al., 2019). E no fim de cada flotação, o tamanho de bolhas era medido, o d_{32} era calculado igual no sistema

ar-água-tensoativo, e as respostas eram analisadas.

Tabela 1 - Condições de operação fixas na flotação da coluna

Parâmetros	Condições Operacionais
Massa de minério	340 g
Porcentagem de sólidos	13,68%
Tempo de condicionamento	5 min (cada reagente)
Dosagem de Coletor	360 g/t
Dosagem de Depressor	100 g/t
Vazão de água de lavagem	0,15 L/min
Pressão de ar	3 bar
Vazão de espumante	50 mL/min
Vazão de recirculação	0,5 L/min
Vazão de ar	80 L/h

A qualidade do produto do concentrado era analisada através do teor de P_2O_5 , e a produtividade do processo de flotação era determinada pela recuperação de apatita como mostrado na equação 3.

$$R = \frac{M_C x_C}{M_F x_F} \cdot 100 \quad (3)$$

Em que M_C e M_F eram a massa de concentrado e a massa de minério alimentado (340g) respectivamente. x_C é o teor de óxido de cálcio no produto concentrado e x_F é o teor de óxido de cálcio na alimentação. Na flotação de minério fosfatado, o índice considerado satisfatório pela indústria é de pelo menos 30% de teor de apatita e 60% de recuperação (Momen et al., 2021; Santana et al., 2008).

Além disso, os produtos de cada teste de flotação foram analisados por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), para verificar se existia adsorção do tensoativo no sistema. Foi utilizado o equipamento MIRACLE ATR, FT-IR Spectrometer, Spectrum Two da PIKE TECHNOLOGIES, utilizando o método da refletância total atenuada (ATR).

Índice de resposta de flotação: Foi criado um índice para comparar as condições de cada

teste de flotação, que leva em conta simultaneamente o aumento da resposta de teor de P_2O_5 e a recuperação de apatita, tendo como referências os índices desejados pela indústria. Pelo fato de a resposta da recuperação de apatita ser mais importante que o teor de P_2O_5 no processo de flotação *rougher*, então foi utilizado peso um para o teor de fósforo e o dobro do peso para a recuperação de apatita, como mostrado na equação 4. Os valores com teor de P_2O_5 abaixo de 30% e recuperação de apatita abaixo de 60% foram especificados como zero.

$$\begin{aligned} &\text{Índice de resposta de flotação} \\ &= \frac{\text{Teor de } P_2O_5}{30} \\ &+ 2 \cdot \left(\frac{\text{Recuperação de Apatita}}{60} \right) \end{aligned} \quad (4)$$

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Comparação do sistema ar-água-tensoativo e o sistema com minério

Os tensoativos são moléculas heteropolares que possuem diferentes cargas de acordo com suas propriedades, podendo ser aniônicos, catiônicos, anfóteros ou não iônicos. A secção hidrofílica é o que define o tipo de tensoativo, e eles podem diminuir a tensão superficial entre o líquido/gás (Bounival et al., 2017; Butt et al., 2003). Como a apatita possui excesso de cargas superficiais negativas, então foram escolhidos os tensoativos: aniônico (Lupromin), anfótero (Genagen), e não iônico (Triton X-100), pois os aniônicos e os anfóteros podem cooperar com a flotação verdadeira, podendo adsorver quimicamente na superfície ativa da apatita e contribuindo assim na formação do agregado bolha-partícula. Por outro lado, os tensoativos não iônicos são normalmente utilizados como espumantes na flotação por não possuírem características de adsorver no mineral, mas por afetarem na estabilidade da espuma (Bounival et al., 2017). Contudo, não foi testado um tensoativo catiônico, visto que ele não adsorve quimicamente na superfície da apatita, pois possui excesso de cargas positivas assim como poderia interagir com o coletor, que é um tensoativo aniônico, podendo ocorrer a neutralização das cargas e diminuir a

disponibilidade do reagente para interagir com a apatita (Cao et al., 2015; Daltin, 2011).

A Figura 3 mostra a relação do d_{32} das bolhas pelo aumento da concentração da solução de tensoativo no sistema ar-água-tensoativo. Como pode ser observado todos os tensoativos foram capazes de diminuir o tamanho de bolhas, todavia, as bolhas permaneceram maiores que 1mm (bolhas grandes) (Reis e Barrozo, 2016). Quando os tensoativos Lupromin e Genagen foram adicionados, o tamanho de bolhas reduziu até atingir um patamar (CCC) na concentração de 40ppm. Entretanto, o Triton X-100 não atingiu a CCC, por isso, foi estipulado a concentração de 50ppm como se fosse a CCC para esse estudo, visto que a espuma já estava muito estável nessa concentração.

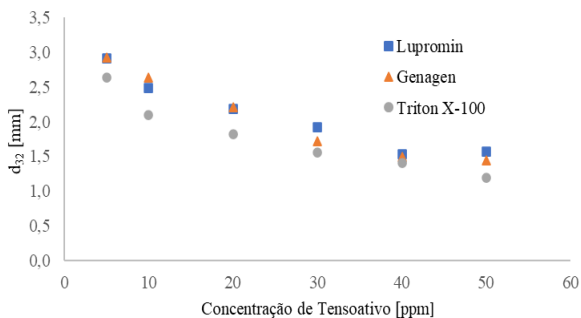


Figura 3: Relação do d_{32} das bolhas pelo aumento da concentração da solução de tensoativo no sistema ar-água-tensoativo

Em estudos anteriores do grupo de pesquisa, os tamanhos das bolhas foram classificados em: pequeno ($d_{32} < 0,3\text{mm}$), médio ($0,3 < d_{32} < 1\text{mm}$) e grande ($d_{32} > 1\text{mm}$). Essa classificação foi mantida no presente estudo (Mendes, 2021; Reis e Barrozo, 2016; Rodrigues e Rubio, 2003; Perez-Garibay et al., 2014). A Figura 4 mostra a distribuição do tamanho de bolhas para cada um dos tensoativos em 50ppm no sistema ar-água-tensoativo. Como pode ser visto, a DTB abrange todos os tamanhos de bolhas, entretanto, o tamanho mais presente é de bolhas médias e grandes.

Em geral, o tamanho de bolhas no sistema ar-água-tensoativo foi maior do que no sistema com minério. Isso já era esperado, pois de acordo com Reis et al. (2019), bolhas no sistema ar-água-tensoativo são duas a três vezes maiores que no sistema com minério. Bolhas mineralizadas possuem o tamanho reduzido

quando comparados ao sistema sem minério, pois as partículas aderidas na superfície da bolha favorecem a prevenção do fenômeno de coalescência (Rajapakse et al., 2022).

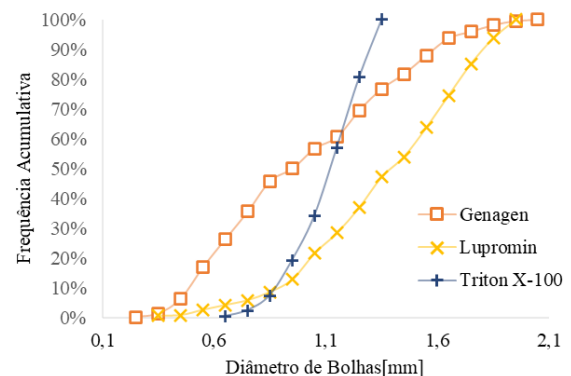
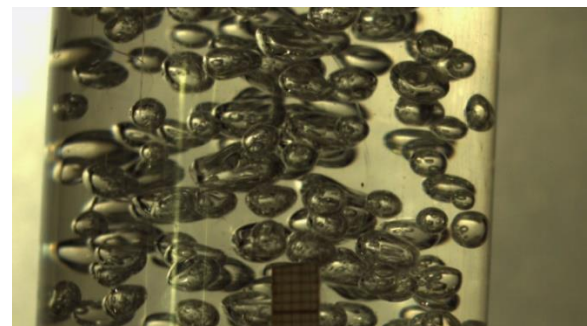
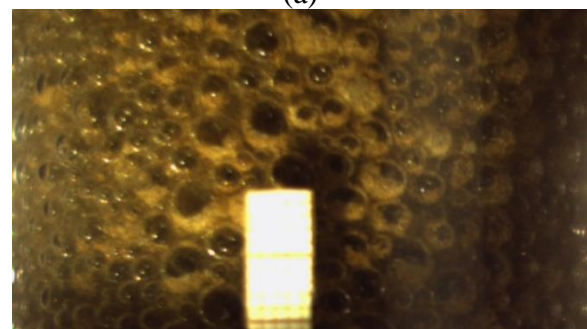


Figura 4: DTB para o sistema ar-água-tensoativo na concentração de 50ppm.

A Figura 5 mostra a) bolhas no sistema ar-água-Lupromin com $\frac{1}{4}$ CCC e b) para o sistema com minério e Lupromin com $\frac{1}{4}$ CCC e pH 11. Essa condição corresponde ao maior índice de resposta de flotação (Tabela 2).



(a)



(b)

Figura 5: Imagens da melhor condição alcançada adicionando o tensoativo Lupromin: a) $\frac{1}{4}$ CCC para o sistema ar-água-tensoativo; b) $\frac{1}{4}$ CCC e pH 11 para o sistema com minério.

Como pode ser visto, no sistema sem minério, o formato das bolhas é mais irregular, comprovando a existência do fenômeno de

coalescência nessa condição, até mesmo por estar abaixo da CCC. Por outro lado, no sistema com minério as bolhas são mais uniformes e arredondadas (Figura 5). Nessa condição o d_{32} das bolhas para o sistema sem minério é 2,79 vezes maior do que no sistema com minério. Então, a mineralização das bolhas diminui a probabilidade de coalescência, resultando em uma DTB de bolhas menor.

A Tabela 2 mostra as condições e os resultados da flotação de apatita. Como pode ser visto, todos atingiram as condições de

especificação, teor de P_2O_5 e recuperação de apatita acima de 30 e 60% respectivamente. O maior índice de resposta de flotação foi o teste F4 atingindo 3,58, quando foi utilizado o Lupromin nos ensaios de flotação. Nessa condição o teor de P_2O_5 foi de 32,57%; a recuperação de apatita foi de 74,73% e o d_{32} das bolhas diminuiu 1,27 vezes comparado com o sistema sem tensoativo, passando de bolhas grandes para bolhas médias.

Tabela 2 - Condições e resultados da flotação de apatita.

Teste	Tensoativo	Concentração de tensoativo [ppm]	pH	Teor de P_2O_5 [%]	Recuperação de apatita [%]	d_{32} [mm]	Índice de resposta de flotação
F1	Sem Tensoativo	0	9	33,98	70,27	1,31	3,47
F2	Sem Tensoativo	0	11	32,54	70,17	1,13	3,42
F3	Lupromin	10 = ¼ CCC	9	33,87	69,46	0,98	3,44
F4	Lupromin	10 = ¼ CCC	11	32,57	74,73	0,89	3,58
F5	Lupromin	40 = CCC	9	33,76	70,05	0,98	3,46
F6	Lupromin	40 = CCC	11	32,46	71,29	0,96	3,46
F7	Genagen	10 = ¼ CCC	9	33,34	68,57	0,78	3,40
F8	Genagen	10 = ¼ CCC	11	33,28	71,07	0,84	3,48
F9	Genagen	40 = CCC	9	32,23	66,44	0,75	3,29
F10	Genagen	40 = CCC	11	32,37	74,41	0,66	3,56
F11	Triton X-100	12,5 = ¼ CCC	9	32,40	64,10	0,78	3,22
F12	Triton X-100	12,5 = ¼ CCC	11	33,39	70,63	0,83	3,47
F13	Triton X-100	50 = CCC	9	31,84	69,51	0,77	3,38
F14	Triton X-100	50 = CCC	11	33,78	67,85	0,83	3,39

Como a dinâmica das bolhas é um fator decisivo na formação do agregado bolha-partícula, elas afetam a eficiência da flotação de apatita. Entretanto, a variável isolada, d_{32} das bolhas, não assegura que a flotação irá atingir níveis satisfatórios de teor de P_2O_5 e recuperação de apatita. Existem outras variáveis que interferem no desempenho do processo, como pode ser observado nos testes F1 e F2, que não possuíam tensoativos e o d_{32} das bolhas foi de bolhas grandes.

Sendo assim, se faz necessário estudar profundamente a interação coletor-tensoativo para um melhor entendimento do fenômeno e assim otimizar o processo de flotação de apatita. Então, as variáveis independentes foram adimensionalizadas (codificadas) para uma quantificação estatística dos respectivos efeitos para o índice de resposta de flotação de

cada um dos tensoativos. A Tabela 3 mostra os critérios da codificação.

Tabela 3- Critérios de codificação

Variável	Codificação	Níveis
Concentração de tensoativo	x_1	$-1 = \frac{CCC}{4}$
		$+1 = CCC$
pH	x_2	$-1 = 9$
		$+1 = 11$

Então, a partir da quantificação estatística dos efeitos, percebeu-se que o efeito do pH foi mais que 6 vezes maior do que o efeito da concentração de tensoativo para o índice de resposta de flotação quando os tensoativos Lupromin e Genagen foram adicionados no sistema, entretanto, para o índice de resposta de flotação dos testes com

Triton X-100 o efeito do pH foi o dobro do efeito da concentração de tensoativo.

A melhor condição analisada nesse estudo, para todos os tensoativos, foi em pH 11 (Tabela 2), o que está de acordo com a literatura. Rajapakse et al (2022) concluiu que pH altos resultam na diminuição do tamanho de bolhas devido a redução do fenômeno de coalescência. Além disso, a adição de tensoativos resulta tanto na diminuição da velocidade das bolhas quanto do arraste hidrodinâmico que melhora a eficiência do processo de flotação verdadeira por aumentar a hidrofobicidade do mineral desejado (Rajapakse et al., 2022). Porém, foi observado que os tipos de tensoativos afetam diferentemente a seletividade e a eficiência da flotação de apatita. Analisando a Tabela 2, percebeu-se que a ordem dos índices de resposta de flotação, do maior para o menor foram: aniônico, anfótero e não iônico respectivamente.

Os tensoativos aniônicos possuem não apenas propriedades espumantes, mas pode ocorrer também uma interação coletor-tensoativo, que favorece o processo. Analisando os testes de F1 ao F6 (Tabela 2), notou-se que o d_{32} das bolhas diminuiu, a recuperação de apatita aumentou e o teor de P_2O_5 foi mantido em valores próximos, quando o Lupromin foi adicionado no processo de flotação. Logo, pode-se deduzir que existe uma interação entre o coletor e o Lupromin, no sentido de haver uma competição entre eles, interferindo assim na hidrofobicidade da apatita.

A Figura 6 mostra o espectro de absorção infravermelho do concentrado da flotação para os testes com e sem Lupromin nos dois pHs analisados. Apesar de não haver adsorção química e nem física em pH 9, ocorre o oposto em pH 11, como mostrado pelo aparecimento de picos correspondentes ao domínio da vibração de PO_4^{3-} da apatita, nos comprimentos de onda entre $601,9$ e 500cm^{-1} curvas (Cao et al., 2015; Veiderma et al., 1998; Dal Sasso et al., 2018; Fleet, 2009; Oliveira et al., 2019; Fang e Jun, 2011). Logo, pode-se inferir que existe uma adsorção química nesta condição. Todavia, não existe picos no domínio do grupo dos carboxilados entre 1750 e 1400cm^{-1} , indicando que o Lupromin interagiu

com a superfície ativa da apatita e por isso melhorou o desempenho da flotação, atingindo o melhor índice de flotação para o teste F4.

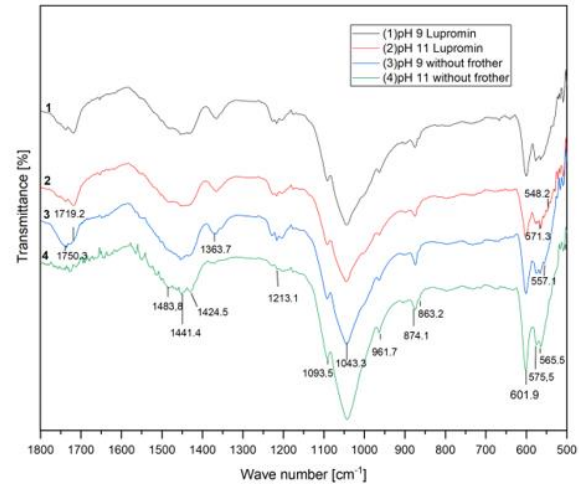


Figura 6: Espectros FTIR para os testes com e sem Lupromin.

O tensoativo anfótero, Genagen, em pHs alcalinos se comporta como se fosse aniônico (Back et al., 2021) e possui fortes propriedades espumantes, conforme observado na estabilidade da espuma e na diminuição do d_{32} das bolhas quando esse tensoativo foi adicionado ao sistema (Tabela 2).

Analisando os testes F1, F2 e do F7 ao F10 na Tabela 2, observa-se que o melhor índice de resposta de flotação para os ensaios com o Genagen, foi o do teste F10, que foi realizado em pH 11 e na concentração de tensoativo de 40ppm (CCC), em que foi atingida a segunda maior recuperação de apatita e o menor diâmetro de bolhas ($0,66\text{mm}$) entre todos os ensaios com os tensoativos. Para esta condição, embora a recuperação da apatita tenha aumentado em relação ao sistema sem tensoativo, o teor de P_2O_5 não variou consideravelmente, o que indica que houve adsorção do Genagen na superfície ativa da apatita e por isso ocorreu flotação verdadeira, assim como o arraste hidrodinâmico.

A Figura 7 mostra os espectros de FTIR para os ensaios com e sem Genagen, onde pode se observar que este tensoativo modificou claramente o comportamento da flotação da apatita. Assim como no espectro de FTIR do tensoativo aniônico, houve aparecimento de novos picos na região da apatita em $1100-900\text{cm}^{-1}$ e $610-500\text{cm}^{-1}$, quando o Genagen foi

aplicadas e das suas propriedades químicas. Na Figura 9 é mostrado o gráfico da tensão superficial de cada um dos tensoativos em função do aumento da concentração. Como pode ser visto, todos os tensoativos foram capazes de diminuir a tensão superficial a medida em que foi aumentada sua concentração no sistema ar-água-tensoativo. Entretanto, o melhor tensoativo para reduzir a tensão superficial, não é necessariamente o melhor para o processo de flotação.

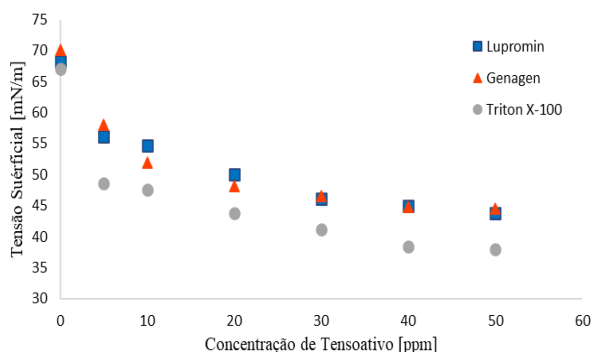


Figura 9: Relação da tensão superficial com o aumento da concentração de cada um dos tensoativos para o sistema ar-água-tensoativo.

Nesse estudo observou-se que, mesmo que a utilização do Triton X-100 levou a mais baixa tensão superficial e o menor tamanho de bolha no sistema ar-água-tensoativo; o comportamento do sistema com a existência do minério foi diferente. A melhor condição para a flotação foi com o Lupromin. Isso se deve a interação coletor-tensoativo na formação do agregado bolha-partícula que não pode ser negligenciada. Os testes que atingiram o índice de resposta de flotação do mais alto para o mais baixo foi aqueles com: Lupromin, Genagen e Triton X-100, respectivamente. Genagen e Lupromin atingiram respostas similares, até mesmo por ambos se comportarem como aniônicos em pHs alcalinos. E foi provado que os tensoativos possuem propriedades que interferem na superfície ativa da apatita, que consequentemente interfere na performance do processo de flotação.

CONCLUSÃO

Esse trabalho propôs analisar a influência dos diferentes tipos de tensoativo na flotação de apatita em coluna. No sistema ar-

água-tensoativo, foi observado que todos os tensoativos foram capazes de reduzir significativamente o d_{32} das bolhas e a tensão superficial. Além disso, foi possível encontrar a concentração crítica de coalescência do Lupromin e do Genagen.

Para o sistema de flotação de apatita, em geral, dois de três tensoativos analisados afetaram significativamente a recuperação de apatita. Notou-se que existiu uma interação entre coletor e tensoativo que está relacionada a formação do agregado bolha-partícula e a flotação verdadeira, e consequentemente na seletividade e eficiência do processo de flotação de apatita. O desempenho do processo de flotação foi satisfatório para todas as condições analisadas, pois, atingiram as especificações requeridas pela indústria de 30% de teor de P_2O_5 e 60% de recuperação de apatita.

Comparando o sistema ar-água-tensoativo e o sistema com minério, o tamanho de bolhas para o sistema sem minério é 2,79 vezes maior que o tamanho de bolhas para a melhor condição do sistema com minério. A melhor condição considerando o índice de resposta de flotação, foi obtida quando foi adicionado $\frac{1}{4}$ CCC de Lupromin no processo em pH 11. Quando este tensoativo foi adicionado ao processo com minério, nessas condições, o d_{32} das bolhas diminuiu 1,27 vezes comparado ao sistema sem tensoativo. Entretanto, a interação entre coletor-tensoativo não pode ser negligenciada na análise global do processo. Além disso, o tipo de tensoativo e as condições aplicadas também afetam o desempenho do processo. E como foi mostrado, tensoativos aniônicos e anfóteros levaram aos melhores índices de resposta de flotação quando comparados com o tensoativo não iônico nas condições testadas nesse estudo.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPEMIG (Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais), Processo **TEC - APQ-00803-17** e ao CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico) pelo apoio financeiro a este trabalho e a empresa Mosaic Fertilizantes Brasil pelo fornecimento das amostras de minério.

REFERÊNCIAS

- ALDRICH, C., FENG D. (2000), The effect of mothers on bubble size distributions in flotation pulp phases and surface froths, *Miner. Eng.* Vol 13(10), p.1049-1057.
- ASTON, J.R., LANE J.E., HEALY T.W. (1989), The solution and interfacial chemistry of nonionic surfactants used in coal flotation, *Min. Process. And Extractive Metallurgy Review*, Vol 5, p.229-256.
- BACK, S., SHIN D., KIM G., LEE A., NOH J., CHOI B., HUH S., JONG H., SUNG Y. (2021), Influence of amphoteric and anionic surfactants on stability, surface tension, and thermal conductivity of Al₂O₃/ water nanofluids, *Case Studies in Thermal Eng.*, Vol 25, p. 100995.
- BOUNIVAL, G., ATA S., JAMESON G.J. (2017), Bubble and Froth Stabilizing Agents in Froth Flotation, *Mineral Process. and Extractive Metallurgy Review*, Vol 38 (6), p. 366-387.
- BRABCOVÁ, Z., KARAPANTSIOS T., KOSTOGLU M., BASAROVÁ P., MATIS K. (2014), Bubble-particle collision interaction in flotation systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, Vol 473, p. 95-103.
- BUTT, H.J., GRAF K., KAPPL M. (2003), *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley, p. 26.
- CAO, Q., CHENG J., WEN S., LI C., BAI S., LIU D.(2015), A mixed collector system for phosphate flotation, *Min. Eng.* Vol 78, p.114-121.
- CHANDER, S., SIS H. (2003), Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review, *Miner. Eng.* Vol 16, p. 577-585.
- CHENG, G., SHI C., YANG X., ZHANG Z., XU H., LU Y. (2017), A Study of Bubble-Particle Interactions in a Column Flotation Process, *Physicochemical Problems of Min. Process.* Vol 53 (1), p.17-33.
- CHO, Y. S., LASKOWSKI J.S.(2002), Effect of Flotation Frothers on Bubble Size and Foam Stability, *International Journal of Min. Proc.*, Vol 64 (2–3), p.69–80.
- DALTIN, D. (2011) *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*, Blucher, São Paulo.
- DE OLIVEIRA, P., MANSUR H., MANSUR A., DA SILVA G., PERES A.(2019), Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. *J. Mater. Res. Technol.*, Vol 8, p.4612–4619.
- ESKANLOU, A., KHALESİ M.R., ABDOLLAHY M., HEMMATI CHEGENI M. (2018), Interactional effects of bubble size, particle size, and collectors dosage on bubble loading in column flotation, Vol 9 (1), p.107-116.
- ESKANLOU, A., KHALESİ M.R., ABDOLLAHY M., HEMMATI CHEGENI M. (2018), Interactional effects of bubble size, particle size, and collectors dosage on bubble loading in column flotation, Vol 9 (1), p. 107-116.
- FANG, G., JUN L.(2011), Selective separation of silica from a siliceous-calcareous phosphate rock, *Min. Science and Technol. (china)*, Vol 21,p. 135-139.
- FINCH, J.A., NESSET J.E., ACUÑA C. (2008), Role of frother on bubble production and behaviour in flotation, *Minerals Eng.*, Vol 21(12), p.949-957.
- FLEET, M. E.(2009), Infrared spectra of carbonate apatites: n²-Region bands, *Biomaterials*, Vol 30 , p.1473-1481.
- GOMES, A.R.D. (2017), Remediation of contaminated soils with heavy metals using nanoparticles, University of Coimbra (dissertação de mestrado).
- GUIMARÃES, R.C., ARAÚJO A.C., PERES A.E.C. (2005), Reagents in igneous phosphate ores flotation, *Miner. Eng.*, Vol 18, p.199-204.
- LEJA, J., SCHULMAN J.H. (1954), Flotation theory: Molecules Interactions Between Frothers and Collectors at Solid-air Interfaces, *Transactions of the American Institute of Mining Eng.*, Vol 199, p. 221–228.
- LI, Y., WENG W. (2007), Surface modification of hydroxyapatite by stearic acid: characterization and in vitro behaviors, *Journal of Material Science: Materials in Medicine*, Vol 19 (1), p. 19-25.
- MENDES, T. F. (2021), Estudo da influência de tensoativos na flotação da apatita em

- coluna, PPGEQ/UFU – Uberlândia – MG, (dissertação de mestrado).
- MOMEN, M.S., ETEFAGH M., HASSANJANI-ROSHAN A., KOOHESTANI H. (2021), The Effect of Different Auxiliary Collector in Flotation of Phosphate Ore, *J. of Phys. and Theor. Chem. IAU IRAN*, Vol 17 (3,4), p.145-150.
- NORORI-MCCORMAC, A., BRITO-PARADA P.R., HADLER K., COLE K., CILLIERS J.J. (2017), The effect of particle size distribution on froth stability in flotation, *Sep. Purif. Technol.*, Vol 184, p. 240-247.
- OLIVEIRA, M.S., QUEIROZ G.M., GUIMARÃES R.C., ATAÍDE C.H., BARROZO M.A.S. (2007), Selectivity in phosphate column flotation, *Minerals Eng.*, Vol 20, p.197-199.
- OSTADRAHIMI, M., FARROKHPAY S., GHARIBI K., DEGHANI A. (2020), A new empirical model to calculate bubble size in froth flotation columns, *Colloids Surf. A*, 594, 124672.
- OSTADRAHIMI, M., FARROKHPAY S., GHARIBI K., DEGHANI A. (2020), A new empirical model to calculate bubble size in froth flotation columns, *Colloids Surf. A* 594, 124672.
- PEREZ-GARIBAY, R., RAMIREZ-AGUILERA N., BOUCHARD J., RUBIO J. (2014), Froth flotation of sphalerite: collector concentration, gas dispersion and particle size effects, *Miner. Eng.*, Vol 57, p.72-78.
- RAJAPAKSE, N., ZARGAR M., SEN T., KHIADANI M. (2022), Effects of liquid phase physicochemical characteristics on microbubble dynamics in dissolved air flotation: A review, *Sep. Purif. Technol.*
- REIS, A.S., REIS FILHO A.M., DEMUNER L.R., BARROZO M.A.S. (2019), Effect of bubble size on the performance flotation of fine particles of a low-grade Brazilian apatite ore, *Powder Technol.*, Vol 356, p.884-891.
- REIS, A.S., BARROZO M.A.S. (2016), A study on bubble formation and its relation with the performance of apatite flotation, *Sep. and Purif. Technol.*, Vol 161, p.112-120.
- REIS, A.S. (2019), Estudo da influência do tamanho de bolhas na flotação em coluna para diferentes granulometrias de apatita, PPGEQ/UFU – Uberlândia – MG, (tese de doutorado).
- RODRIGUES, R.T., RUBIO J. (2003), New basis for measuring the size distribution of bubbles, *Miner. Eng.*, Vol 16, p.757-765.
- SANTANA, R.C., FARNESE A.C.C., FORTES M.C.B., ATAÍDE, C.H. BARROZO M.A.S. (2008), Influence of particle size and reagent dosage on the performance of apatite flotation, *Sep. Purif. Technol.*, Vol 64, p.8–15.
- SANTANA, R.C., DUARTE C.R., ATAÍDE C.H., BARROZO M.A.S. (2011), Flotation Selectivity of Phosphate Ore: Effects of Particle Size and Reagent Concentration, *Sep. Sci. Technol.*, Vol 46, p.1511-1518.
- SANTOS, M.A., SANTANA R.C., CAPPONI F., ATAÍDE C.H., BARROZO M.A.S. (2011), Influence of the water composition on the selectivity of apatite flotation, *Sep. Science Technol.*, Vol 47, p.606-612.
- DAL SASSO, G., ASSCHER Y., ANGELINI I., NODARI L., ARTIOLI G. (2018), A universal curve of apatite crystallinity for the assessment of bone integrity and preservation, *Scientific Reports*, 8 (1).
- SOBHY, A., TAO D. (2013), Nanobubble column flotation of fine coal particles and associated fundamentals, *International Journal of Mineral Proc.*, Vol 124, p.109-116.
- TAO, D. (2004), Role of bubble size in flotation of coarse and fine particles—a review, *Sep. Sci. Technol.*, Vol 39 (4), p.741-760.
- VEIDERMA, M., KNUBOVETS M., TÕNSUAADU K. (1998), Structural properties of apatites from finland studied by FTIR spectroscopy, *Bulletin of The Geological Society of Finland* 70 , Paris 1-2, 69-75.
- VIEIRA, L.G.M., BARROZO M.A.S. (2014), Effect of vortex finder diameter on the performance of a novel hydrocyclone separator, *Miner. Eng.*, Vol 57, p.50-56.
- VIEIRA, L.G.M., BARROZO M.A.S. (2014), Effect of vortex finder diameter on the

performance of a novel hydrocyclone separator, *Miner. Eng.*, Vol 57, p.50-56.

WANG, H., YANG W., YAN X., WANG L., WANG Y., ZHANG H. (2020), Regulation of bubble size in flotation: A review, *Journal of Environmental Chemical Eng.*, Vol 8, p.104070.