

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**

**Escola de Engenharia**

**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas**

Taynara Lobato Moreira

**USO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO  
DE APATITA, CALCITA, DOLOMITA E QUARTZO**

Belo Horizonte  
2023

Taynara Lobato Moreira

**USO DO ÓLEO DA POLPA DE PEQUI COMO COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO  
DE APATITA, CALCITA, DOLOMITA E QUARTZO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestra em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Dra. Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte

2023

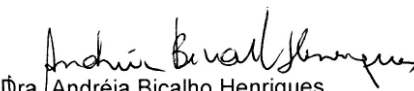
|       |   |
|-------|---|
| M838u | <p>Moreira, Taynara Lobato<br/>         Uso do óleo da polpa de pequi como coletor na microflotação de apatita, calcita, dolomita e quartzo [recurso eletrônico] /.Taynara Lobato Moreira. - 2023.<br/>         1 recurso online (44 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Inclui bibliografia.</p> <p>1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.<br/>         3. Apatita - Teses.4. Flotação - Teses. 5. Óleo de pequi - Teses. 6. Rochas fosfáticas - Teses. I. Henriques, Andréia Bicalho. II..Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p> |
|-------|---|




**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



A dissertação intitulada "Uso do Óleo da Polpa de Pequi como Coletor na Microflotação de Apatita, Calcita, Dolomita e Quartzo", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Taynara Lobato Moreira**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, foi aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

  
Dra. Andréia Bicalho Henriques  
Orientadora (UFMG)

  
Dr. Gilberto Rodrigues da Silva  
(UFMG)

  
Dra. Geriane Macedo Rocha  
(UFMG)

---

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 31 de agosto de 2023

*Ao meu pai, José Carlos Galavote Moreira.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço à Deus por mais uma conquista!

Aos meus pais, Vânia Lobato Moreira e José Carlos Galavote Moreira, por todo carinho e apoio.

Aos meus sobrinhos, Davi, Joaquim e Laura, por me fazerem uma pessoa melhor e mais feliz!

À minha orientadora, Andréia Bicalho Henriques, por toda paciência e confiança no meu trabalho.

Aos amigos que Belo Horizonte e a UFMG me presentearam. Guilherme Otávio e Bruna Kansaon, gratidão pela amizade e apoio durante essa jornada. André Santos, gratidão por toda paciência, organização e dedicação ao LFI. Amanda Oliveira, gratidão por todos os cafés e prosas.

Em especial, agradeço a minha parceira de república Carla Souza, pelo acolhimento em Belo Horizonte. Gratidão pela amizade que construímos.

*“Só um cego pode definir facilmente o que é a luz. Quando você não sabe, você é ousado. A ignorância é sempre ousada; o conhecimento hesita. E quanto mais você sabe, mais você sente que o chão embaixo está se dissolvendo. Quanto mais você sabe, mais você se sente ignorante”*

*Osho*

## RESUMO

Os minérios fosfáticos são recursos não renováveis e essenciais para a indústria agrícola na produção de ácido fosfórico e fertilizantes. A apatita é o principal mineral minério de fósforo, sendo a flotação o método mais eficaz para realizar a sua concentração. A utilização de compostos vegetais no processamento mineral tem o potencial de alavancar a ecoeficiência do setor, trazendo rotas sustentáveis e ambientalmente seguras para o processo. Diante desse cenário, esse trabalho investiga a utilização do óleo da polpa de pequi como reagente coletor na flotação de minérios fosfáticos. O pequi é um fruto típico do cerrado brasileiro e possui em sua composição ácidos graxos importantes e característicos de reagentes coletores de fosfatos. Na pesquisa, foram realizadas análises da composição química e mineralógica dos minerais de apatita, calcita, dolomita e quartzo, das propriedades eletrocinéticas e da flotabilidade de tais minerais na presença do coletor. Os resultados encontrados mostram que é possível utilizar o óleo da polpa de pequi como coletor. A síntese do óleo em coletor apresentou seletividade entre apatita e calcita e apatita e dolomita para as concentrações de 20 mg/L e 40 mg/L de solução coletora, na faixa de pH 10 e 11. O quartzo não apresentou flotabilidade considerável nas condições investigadas no trabalho.

Palavras-chave: flotação; apatita; óleo de pequi; novos coletores; rochas fosfáticas.

## ABSTRACT

Phosphate ores are non-renewable and essential resources for the agricultural industry in the production of phosphoric acid and fertilizers. Apatite is the valuable mineral for phosphorus, being flotation the most effective method to carry out its concentration. The use of plant compounds in mineral processing has the potential to leverage the sector's eco-efficiency by bringing sustainable and environmentally safe routes to the process. Given this scenario, this work investigates the use of pequi-pulp oil as a collector reagent in the flotation of phosphate ores. Pequi is a typical fruit of the Brazilian cerrado and has important fatty acids in its composition, characteristic of phosphate collector reagents. In the research, analyzes of the chemical and mineralogical composition of apatite, calcite, dolomite and quartz minerals were carried out, as well as the electrokinetic properties and floatability of such minerals in the presence of the collector were also investigated. The results show that it is possible to use pequi-pulp oil as a collector. The synthesis of the oil in the collector exhibited selectivity between apatite and calcite, as well as between apatite and dolomite, at collector solution concentrations of 20 mg/L and 40 mg/L, within the pH range of 10 to 11. Quartz did not show considerable floatability under the conditions investigated in this work.

Keywords: apatite flotation; pequi oil; new collector; phosphate flotation.

## **Estrutura da Dissertação**

Para melhor organização e entendimento do conteúdo este trabalho foi escrito em capítulos. O capítulo 1 traz uma introdução ao tema. No capítulo 2, são apresentados os objetivos gerais e específicos do trabalho. O capítulo 3 apresenta uma breve revisão bibliográfica abordando temas pertinentes ao entendimento da pesquisa. No capítulo 4, tem-se o manuscrito submetido à revista *Minerals Engineering*, na íntegra. Os capítulos 5 e 6 trazem as considerações finais e sugestões para trabalhos futuros, respectivamente.

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1:Esquema simplificado de produção de fertilizantes [12, 13] adaptado. ....  | 20 |
| Figure 1: X-ray diffractogram of apatite samples – A (ICDD 96-901-3628), calcite – C (ICDD 96-900-7690), dolomite – D (ICDD 96-900-0887) and quartz – Q (ICDD 96-900-9667). ....  | 29 |
| Figure 2:PQO and PQOC infrared spectrum.....  | 30 |
| Figure 3:Surface tension as a function of PQOC concentration.....   | 31 |
| Figure 4: Floatability of apatite, calcite, dolomite, and quartz minerals at pH 9 (A) pH 10 (B), and pH 11 (C) at different concentrations of PQOC. ....                          | 31 |
| Figure 5: Apatite mineral floatability at pH 9 with 5 minutes of conditioning.....  | 32 |
| Figure 6: Apatite mineral floatability at pH 9, pH 10, and pH 11 with 5 and 7 minutes of conditioning.....  | 32 |
| Figure 7: Floatability of apatite, calcite, dolomite, and quartz at concentrations of 20 mg/L, 40 mg/L at pH 9, and 100 mg/L at pH 11 with a conditioning time of 3 minutes. .... | 33 |
| Figure 8: Zeta potential of apatite, calcite, dolomite, and quartz samples conditioned in an indifferent electrolyte and a 100 mg/L PQOC solution.....                            | 34 |
| Figure 9: FTIR spectrum of pure and conditioned apatite in a pequi-oil based collector – PQOC. ....   | 35 |
| Figure 10: FTIR spectrum of pure and conditioned calcite in a pequi-oil based collector – PQOC. ....  | 35 |
| Figure 11: FTIR spectrum of pure and conditioned dolomite in a pequi-oil based collector – PQOC. ....   | 35 |
| Figure 12: FTIR spectrum of pure quartz and conditioned in a pequi-oil based collector – PQOC. ....   | 36 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Reservas e Produção Mundial de Fosfato em 2021.....  | 18 |
| Tabela 2: Distribuição da quantidade de concentrados fosfáticos comercializados no Brasil em 2021..... | 19 |
| Table 1: Chemical composition of apatite, calcite, dolomite, and quartz mineral samples. ....          | 30 |

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| <b>1. Introdução</b> .....   | 13 |
| <b>2. Objetivos</b> .....  | 14 |
| <b>2.1. Geral</b> .....  | 14 |
| <b>2.2. Específico</b> .....   | 14 |
| <b>3. Revisão Bibliográfica</b> .....  | 15 |
| <b>3.1. Fósforo, rochas fosfáticas e minérios fosfáticos</b> .....                         | 15 |
| 3.1.1. Minerais de Ganga .....   | 16 |
| 3.1.1.1. Calcita.....  | 16 |
| 3.1.1.2. Dolomita.....   | 17 |
| 3.1.1.3. Quartzo .....   | 17 |
| <b>3.2. Reservas minerais, produção e comercialização de concentrados fosfáticos</b> ..... | 17 |
| <b>3.3. Uso e aplicação dos fosfatos</b> .....   | 19 |
| <b>3.4. Flotação</b> .....   | 21 |
| 3.4.1. Propriedades de interfaces .....  | 21 |
| 3.4.2. Reagentes de flotação.....  | 22 |
| <b>3.5. Flotação dos minérios fosfáticos</b> .....   | 23 |
| <b>3.6. Óleo da polpa de pequi</b> .....   | 24 |
| <b>4. Artigo Científico</b> .....  | 26 |
| <b>5. Considerações Finais</b> .....   | 39 |
| <b>6. Sugestões para trabalhos futuros</b> .....   | 40 |
| <b>Referências Bibliográficas</b> .....  | 41 |

## 1. Introdução

Na natureza, o elemento fósforo pode ser encontrado em diversos compostos, geralmente na forma de sais, denominados fosfatos. Ele apresenta um variado leque de aplicações, mas sua principal utilização é no setor da agricultura, na forma de fertilizantes.

Os concentrados fosfáticos são as únicas fontes de fósforo viáveis, podendo ser encontrados em depósitos de origens ígnea, sedimentar e biogénicas. No Brasil, as principais fontes de concentrados fosfáticos possuem origem ígnea, com uma forte presença de minerais carbonáticos ou micáceos [1, 2]. A apatita é o mais importante mineral-minério de fósforo, possuindo aplicação principal na fabricação de ácido fosfórico, uma das principais matéria-prima para a fabricação de fertilizantes. Os depósitos de apatita comumente possuem mineralogia complexa, apresentando muitas impurezas de influência marcante na recuperação de fósforo na etapa de beneficiamento desses minérios[3]. A flotação é a principal rota tecnológica utilizada nas plantas industriais de concentração de apatita, porém existem dificuldades de seletividade em relação aos minerais de ganga de tais minérios, principalmente nos depósitos em que a ganga é formada por carbonatos, especialmente calcita e dolomita. Essa dificuldade é causada pela semelhança nas propriedades superficiais dos minerais e pela presença dos mesmos cátions em suas estruturas cristalinas [4, 5].

A máxima eficiência do processo de flotação requer a aplicação de reagentes específicos e controle de concentração e de pH da polpa. Um dos maiores desafios científicos é o desenvolvimento de novos reagentes químicos para vários tipos de minérios, que proporcionem seletividade, que sejam biodegradáveis e apresentem baixo custo, uma vez que o processo em si demanda alto gasto de energia, água e tecnologia [6]. Nesse sentido, a busca por reagentes alternativos para a flotação de minérios fosfáticos se torna cada vez mais necessária, considerando a grande relevância de tal matéria-prima para a economia do País. A motivação para a presente investigação é estudar o potencial de utilização do óleo da polpa de pequi como agente coletor na flotação de minérios fosfáticos.

## **2. Objetivos**

### **2.1. Geral**

O objetivo geral deste trabalho é avaliar o desempenho do óleo da polpa de pequi como coletor na microflotação dos minerais apatita, calcita, dolomita e quartzo.

### **2.2. Específicos**

- Caracterizar as amostras de apatita, calcita, dolomita e quartzo por meio de ensaios de Difração de Raio X e Fluorescência de Raios X, a fim de determinar a composição química e mineralógica das amostras;
- Determinar o potencial zeta das amostras minerais puras e também das amostras minerais condicionadas em solução coletora para verificar o comportamento das cargas de superfície;
- Realizar testes de microflotação para avaliar a eficiência do coletor proveniente do óleo da polpa de pequi no processo de flotabilidade das amostras de apatita, calcita, dolomita e quartzo;
- Avaliar a adsorção do coletor a base do óleo da polpa de pequi nos minerais através de ensaios de espectroscopia por infravermelho;

### 3. Revisão Bibliográfica

#### 3.1. Fósforo, rochas fosfáticas e minerais fosfáticos

O fósforo (*P*) é um dos elementos químicos mais comuns na crosta terrestre, consistindo em ametal integrante do grupo V da Tabela Periódica dos Elementos, com número atômico 15. Na natureza, o fósforo ocorre sob a única forma estável, como íon ortofosfato ( $PO_4^{3-}$ ), através de seus diversos compostos, mais comumente na forma de sais, denominados fosfatos. O fósforo está presente em cada célula viva, sendo um dos 16 nutrientes essenciais que as plantas necessitam para o crescimento e a reprodução. Junto com o nitrogênio (*N*) e o potássio (*K*), o fósforo é considerado um dos três macronutrientes, devido à quantidade em que eles são utilizados pelas plantas, como por exemplo na conversão de energia solar em alimento, fibra e óleo. Ele é peça chave para a fotossíntese, para o metabolismo de açúcares e para o armazenamento e transferência de energia, na divisão celular, no alargamento das células e na transferência da informação genética [7]. Na agricultura, não existe substitutos para o fósforo, sendo os minérios fosfatados, e os dejetos de aves, as únicas fontes.

Denomina-se rochas fosfáticas as rochas que possuem um ou mais compostos de fósforo em sua formação. Em termos mundiais, elas são as únicas fontes viáveis de fósforo e podem estar contidas em depósitos de diferentes origens. Os depósitos sedimentares estão geralmente associados com materiais derivados da vida animal, já os depósitos de origem ígnea são decorrentes da atividade vulcânica, e os de origem biogênicas são concentrações orgânicas nitrogenadas originadas de dejetos de aves. Do ponto de vista econômico, os depósitos sedimentares e ígneos apresentam maior importância [2].

As rochas fosfáticas não possuem uma composição química definida. Mineralogicamente, os minérios fosfáticos de origem ígnea, normalmente, são constituídos de apatita, argilominerais, magnetita, hematita, minerais hidratados de ferro, barita, quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), fosfatos secundários de alumínio e ferro, micas e minerais de titânio [2]. A maioria dos minerais de fósforo pertencem ao grupo da apatita, essa que pode ser representada pela fórmula  $[Ca_5(PO_4^3)(F, Cl, OH)]$ . Ela é um mineral-minério de fósforo, com teor variando de 5 a 15% de pentóxido de fósforo ( $P_2O_5$ ). Os depósitos de apatita possuem uma mineralogia complexa devido à presença de contaminantes que influenciam na recuperação de fósforo na etapa de beneficiamento desses minérios [8].

Segundo Toledo e Pereira (2001), existem três tipos básicos de apatitas, de acordo com o conteúdo aniônico do sítio monovalente, ocupado por  $F^-$ ,  $Cl^-$  ou  $OH^-$ .

- Fluorapatita [ $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ ], que ocorre principalmente como apatita de origem ígnea, com substituições importantes do  $F^-$  por  $OH^-$ ;
- Hidroxiapatita [ $Ca_{10}(PO_4)_6H_2$ ], que ocorre tipicamente na alteração supérgena de materiais sob influência de guano e, juntamente com carbonato-hidroxiapatita, constitui a matéria mineral de ossos e dentes naturais;
- Cloroapatita [ $Ca_{10}(PO_4)_6Cl_2$ ], que é menos comum, mas que pode ocorrer em rochas ígneas básicas, em rochas afetadas por metassomatismo com cloro, ou ainda em alguns ambientes sedimentares.

A apatita é um mineral onde as substituições na rede cristalina são muito comuns e variadas. Elas geralmente acontecem nos sítios do cátion  $Ca^{2+}$ , do ânion  $PO_4^{3-}$  e do ânion monovalente dos canais  $F^-$ , bem como substituições de menor importância em sítios vazios do mineral. A estrutura mineralógica, o ambiente de formação e a necessidade de compensação de cargas na superfície do mineral irão definir a composição da apatita. Nos complexos carbonatíticos, podem ocorrer um tipo de substituição relevante envolvendo elementos de terras raras (ETR) que reflete a composição do magma e a sua evolução. Já em complexos alcalinos-carbonatíticos, tem-se fluorapatitas e hidroxiapatitas com algum carbonato. As substituições mais comuns, nesse caso, consistem na troca do íon fosfato pelo íon carbonato e a substituição do cálcio por estrôncio e elementos de terras-raras [9, 10].

### 3.1.1. Minerais de Ganga

#### 3.1.1.1. Calcita

A calcita é um carbonato de cálcio com fórmula química  $CaCO_3$ . O nome calcita deriva da palavra Latina *calx* que significa “*cal queimada*”. A maioria dos cristais de calcita possuem composição de  $CaCO_3$  pura, com 56% de  $CaO$  e 44% de  $CO_2$ . A calcita possui cristalografia hexagonal, brilho vítreo a terroso, apresenta geralmente cor branca a incolor, mas pode apresentar cores como cinza, verde, vermelho, azul e amarelo. Ela é um mineral formador de rocha, e em calcários e mármore é o principal mineral presente. Ela ocorre também como mineral primário e alguns tipos de rochas ígneas, como carbonatitos e sienitos nefelínicos. O

uso mais importante para a calcita consiste na produção de cimento e de cal para argamassas [11].

#### 3.1.1.2. Dolomita

A dolomita é um carbonato misto de cálcio e magnésio com fórmula química  $CaMg(CO_3)_2$ . O nome dolomita é uma homenagem ao químico francês *Dolomieu* (1750-1801). Ela é encontrada principalmente como constituinte de camadas de rochas sedimentares, geralmente de origem secundária, derivada do calcário devido a substituições de parte dos elementos de cálcio (*Ca*) por elementos de magnésio (*Mg*). A dolomita também pode ter origem metamórfica proveniente de mármore dolomíticos. Ela é composta por 30,4% de  $CaO$ , 21,7% de  $MgO$  e 47,9% de  $CO_2$  e possui cristalografia hexagonal, brilho vítreo ou, em algumas variedades, brilho nacarado. Geralmente, a dolomita apresenta cor nas tonalidades de rosa, podendo ser incolor, branca, cinza, vermelha, marrom ou preta. A dolomita é empregada como material de construção, para fins ornamentais, na fabricação de alguns tipos de cimentos e, também, na preparação de revestimentos refratários e nos processos básicos de fabricação de aço [11].

#### 3.1.1.3. Quartzo

O quartzo é um dos minerais mais abundantes da Planeta, apresentando a fórmula química  $SiO_2$ . Ele apresenta em sua composição 46,7% de silício e 53,3% de oxigênio. O quartzo ocorre em diversos ambientes geológicos como importantes formadores de rochas ígneas, metamórficas e sedimentares, sendo o mineral de ganga mais comum. O cristal de quartzo apresenta fratura concoidal, brilho vítreo e, em algumas espécies, brilho graxo. Quanto à coloração, o mineral é geralmente incolor ou branco, podendo ser colorido a depender das impurezas [11].

### **3.2. Reservas minerais, produção e comercialização de concentrados fosfáticos**

De acordo com Mineral Commodity Summaries 2022, o Marrocos é o país que possui a maior reserva de concentrados fosfáticos no mundo, seguido por China, Egito e Argélia. No ano de 2021, a China produziu cerca de 38,6 % de fosfato, Marrocos (17,3%) e Estados Unidos (10,0%), conforme a Tabela 1 [12].

Tabela 1: Reservas e Produção Mundial de Fosfato em 2021.

| Discriminação                     | Reservas <sup>1</sup> 10 <sup>3</sup> t | Produção 10 <sup>3</sup> t |                |                |      |
|-----------------------------------|---|----------------------------|----------------|----------------|------|
|                                   |   | 2021 <sup>2</sup>          | 2020           | 2021           | %    |
| China                             | 3.200.000                               |                            | 88.000         | 85.000         | 38,6 |
| Marrocos (Inclui Saara Ocidental) | 50.000.000                              |                            | 37.400         | 38.000         | 17,3 |
| Estados Unidos                    | 1.000.000                               |                            | 23.500         | 22.000         | 10,0 |
| Outros países                     | 6.896.000                               |                            | 17.484         | 19.230         | 8,7  |
| Rússia                            | 600.000                                 |                            | 14.000         | 14.000         | 6,4  |
| Jordânia                          | 1.000.000                               |                            | 8.940          | 9.200          | 4,2  |
| Arábia Saudita                    | 1.400.000                               |                            | 8.000          | 8.500          | 3,9  |
| Brasil                            | 1.600.000                               |                            | 6.000          | 5.500          | 2,5  |
| Egito                             | 2.800.000                               |                            | 4.800          | 5.000          | 2,3  |
| Peru                              | 210.000                                 |                            | 3.300          | 3.800          | 1,7  |
| Tunísia                           | 100.000                                 |                            | 3.190          | 3.200          | 1,5  |
| Israel                            | 53.000                                  |                            | 3.090          | 3.000          | 1,4  |
| Argélia                           | 2.200.000                               |                            | 1.200          | 1.200          | 0,5  |
| <b>Total Mundial</b>              | <b>71.000.000<sup>2</sup></b>           |                            | <b>219.000</b> | <b>220.000</b> |      |

FONTE: USGS – Mineral Commodity Summaries 2022, adaptado.

<sup>1</sup> algumas reservas mundiais foram relatadas apenas em termos de tonelagem e teor de minério. Os recursos mundiais de rocha fosfática totalizam mais de 300 bilhões de toneladas. Não há escassez iminente de rocha fosfática.

<sup>2</sup> valores estimados.

Segundo analistas do setor mineral, a capacidade nominal das minas globais de concentrados fosfáticos foi projetada para aumentar de 238 milhões de toneladas para 261 milhões de toneladas de 2020 a 2024. Já o consumo mundial de  $P_2O_5$ , contido em fertilizantes e usos industriais, foi projetado para aumentar de 47 milhões de toneladas para 49 milhões de toneladas no mesmo intervalo de tempo [13].

Em 2008, as reservas de concentrados fosfáticos oficialmente aprovados no País pela ANM, eram cerca de 4.769 milhões de toneladas. Aproximadamente 2510 Mt desse valor representavam as reservas medidas e 1.107 Mt as reservas indicadas, com 231 Mt e 106 Mt, respectivamente, em termos de  $P_2O_5$  contido. Desse montante, o estado de Minas Gerais era responsável por cerca de 67,9%, o estado de Goiás 13,8% e o estado de São Paulo 6,1%. O percentual restante estava distribuído nos estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia, Paraíba e Tocantins, e entre outros como, Maranhão, Piauí, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Norte [8].

Conforme dados do Informe Mineral fornecido pela Agência Nacional de Mineração – ANM, o Brasil produziu, no ano de 2021, 40 milhões de toneladas de concentrado fosfático *Run of Mine* – ROM com média de teor de 10,61% de  $P_2O_5$ , e desse volume, cerca de 8,36 milhões de toneladas foram beneficiadas e comercializadas com média de teor de 36,93% de  $P_2O_5$ . O estado de Minas Gerais corresponde a cerca de 42,2% da quantidade comercializada no País, seguido de Goiás (30,1%) e São Paulo (21,7%), conforme a Tabela 2 [14].

Tabela 2: Distribuição da quantidade de concentrados fosfáticos comercializados no Brasil em 2021.

| Estado             | Valor (R\$)      | Quantidade comercializada (t) | %    |
|--------------------|------------------|-------------------------------|------|
| Minas Gerais       | 1.500.609.990,36 | 3.528.146,32                  | 42,2 |
| Goiás              | 728.475.541,47   | 2.517.933,96                  | 30,1 |
| São Paulo          | 304.525.195,51   | 1.813.924,15                  | 21,7 |
| Bahia              | 64.806.654,04    | 202.609,60                    | 2,4  |
| Pará               | 43.067.106,37    | 42.571,98                     | 0,5  |
| Mato Grosso do Sul | 33.738.105,12    | 133.450,00                    | 1,6  |
| Tocantins          | 1.021.471,00     | 124.592,00                    | 1,5  |
| Total              | 2.676.244.063,87 | 8.363.228,01                  | 100  |

FONTE: ANM – INFORME MINERAL 2021, adaptado[14].

A produção nacional de concentrado fosfático se concentra aos corpos alcalino-carbonatíticos de Tapira/MG, Salitre/MG, Araxá/MG, Catalão I e II (GO), Cajati/SP, Angico dos Dias/BA, Registro/SP, além das jazidas sedimentares em Arraias/MG, Pratápolis/MG e Bonito/MS. Em relação às empresas, tem-se a Mosaic Fertilizantes como a grande líder na produção nacional (52%), seguida por CMOG (20%), Yara (11%), Itafós (5%), Galvani (4%), Mineração Curimbaba (3%), Grupo Scheffler (2%), EDEM (2%) e Mineração Morro Verde (1%) [15].

### 3.3. Uso e aplicação dos fosfatos

A maior parte dos concentrados fosfáticos produzidos são destinadas a produção de ácido fosfórico para a indústria de fertilizantes. Mas, eles também são utilizados na produção de ração animal, nos aditivos para sabões e detergentes, e nas indústrias alimentícia e farmacêutica. Para a produção do ácido fosfórico existem dois caminhos: hidrometalúrgico, onde utiliza-se, predominantemente, o ataque das rochas com ácido sulfúrico; e o térmico, no qual o concentrado é reduzido a fósforo elementar e em seguida oxidado e hidratado [16].

As plantas absorvem o fósforo da solução do solo, porém, somente pequenas quantidades de  $P$  estão geralmente disponíveis, e o abastecimento de fosfatos através dos minerais e da matéria orgânica não suprem as necessidades das plantações. Por esse motivo, a indústria de fertilizantes fosfatados foi desenvolvida. O objetivo dos fertilizantes, de modo geral, é fornecer prontamente quantidades de nutrientes ao solo. Diversos métodos são utilizados para converter a rocha fosfatada em adubos. O produto final pode ser um material seco, ou seja, em pó, farelado ou granulado, ou ainda um material fluido, nesse caso como solução ou suspensão [7].

O Figura 3 a seguir ilustra o esquema simplificado de produção dos principais fertilizantes comercializados no Brasil. O concentrado final, que é o resultado do processamento do concentrado fosfático, reage com ácido sulfúrico gerando o ácido fosfórico, o fosfogesso e o Super Fosfato Simples – SSP que, ao reagir com a amônia anidra, produz o Super Fosfato Simples Amoniado. Já o ácido fosfórico pode reagir com a amônia anidra, formando os fosfatos de amônio, que podem ser do tipo MAP (monoamônio) ou DAP (diamônio). A reação do ácido fosfórico com a apatita, ou seja, com o concentrado irá produzir o Superfosfato Triplo – TSP [16, 17].

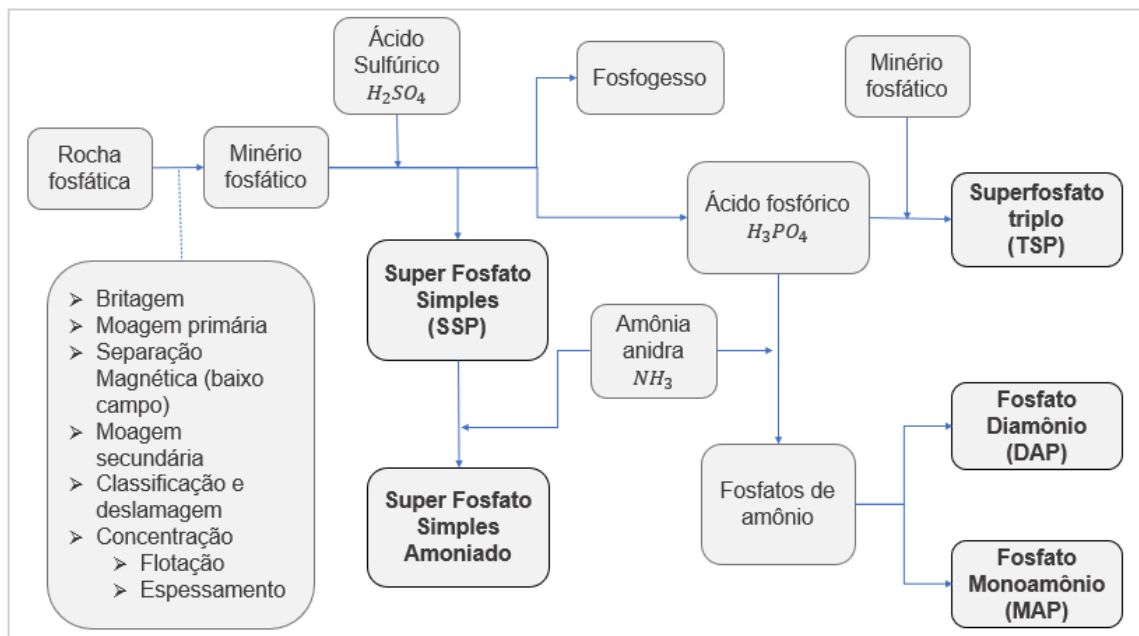


Figura 1: Esquema simplificado de produção de fertilizantes [16, 17] adaptado.

Em 2019, o consumo brasileiro aparente de fertilizantes fosfatados foi de 5,2 milhões de toneladas de  $P_2O_5$ . Porém, a produção brasileira não supre a demanda nacional por

fertilizantes fosfatados, e por esse motivo é necessário importar. A dependência externa do país em 2020 era de 72% de nutrientes de  $P_2O_5$ . Considerando a demanda mundial de fertilizantes, o Plano Nacional de Fertilizantes – 2050 traz estratégias para o aumento da produção nacional de fertilizantes, buscando o crescimento sustentável da produção de concentrado fosfático e seus derivados. Ressaltando a importância do fomento, desenvolvimento e disseminação de tecnologias para o setor, tanto para o melhor aproveitamento desses insumos, evitando desperdícios e riscos ao meio ambiente, quanto para a geração de soluções mais adequadas para os solos brasileiros [15].

### **3.4. Flotação**

A flotação consiste em um método de concentração mineral onde as diferenças entre as propriedades de superfície das partículas são exploradas na separação de fases minerais. Ela acontece em meio aquoso, onde as partículas minerais estão dispersas formando uma polpa. As partículas a serem flotadas devem ser hidrofóbicas, e durante a passagem do fluxo de ar através da polpa, essas partículas aderem-se às bolhas de ar e, então, são conduzidas até a superfície. Porém, quando as partículas são hidrofílicas é necessário a adição de reagentes químicos apropriados à polpa para tornar a superfície da partícula hidrofóbica. A flotação é um dos processos com maior aplicação para a concentração de minérios, principalmente, devido a possibilidade de recuperação de partículas finas e ultrafinas.

#### **3.4.1. Propriedades de interfaces**

A flotação é uma técnica de separação caracterizada pelo envolvimento das fases sólida, líquida e gasosa. Então, para a melhor compreensão do processo, é preciso conhecer as propriedades físico-químicas das interfaces, estabelecendo a natureza e a ligação entre as interfaces envolvidas – sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido. A maioria dos fenômenos pertinentes ao processo de flotação estão relacionados ao conceito de energia livre interfacial, que desempenha um papel decisivo na maioria dos aspectos do fenômeno de flotação [18] [19]. O desequilíbrio elétrico causado na superfície do mineral, que a torna eletricamente carregada é resultado da interação entre os íons da superfície mineral e a solução aquosa. Então, a carga líquida na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra íons junto à superfície, formando uma dupla camada elétrica que afeta diretamente a adsorção de reagentes na superfície do mineral [18]. Chama-se de adsorção o

processo de acumulação e concentração seletiva de um ou mais constituintes contidos em um gás ou líquido sobre superfícies sólidas. Neste processo, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema. A adsorção pode ser física, onde tem-se uma interação relativamente fraca, que pode ser atribuída às forças de Van der Waals, entre o adsorvato e a superfície do adsorvente. Já para a adsorção química tem-se a troca de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química [20].

Na presença de um campo elétrico, a diferença de potencial medida no plano de cisalhamento entre as partículas em movimento e a solução, quando estão em movimento relativo, é chamada de potencial eletrocinético ou potencial zeta. Tal medida é um indicador útil da carga superficial e pode ser usado para prever e controlar a estabilidade de suspensões ou emulsões coloidais. É possível calcular esse potencial através de quatro fenômenos ou efeitos eletro-cinéticos: eletroforese, eletro-osmose, potencial de escoamento e potencial de sedimentação [18, 21].

### **3.4.2. Reagentes de flotação**

Uma classificação moderna para os reagentes de flotação é baseada em sua função específica no processo de flotação. Sendo assim, eles são divididos em três grupos: coletores, espumantes e modificadores (depressores, ativadores, reguladores de pH/Eh e agentes dispersantes) [22].

Os coletores são compostos químicos orgânicos que têm uma estrutura típica composta de uma parte de natureza apolar (não iônica) e outra de natureza polar (iônica). Em solução, a molécula do coletor tenderá a se posicionar na interface do sólido-gás, ou seja, orientada de modo que a sua parte não polar esteja em contato com o gás e a porção iônica em contato com a água. Os coletores têm o objetivo básico de formar, seletivamente, uma camada hidrofóbica em uma determinada superfície mineral na polpa de flotação e, dessa forma, fornecer condições para a fixação das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar e, em consequência disso, a recuperação de tais partículas. Os coletores ionizáveis, dependendo da sua carga resultante, assumem o caráter de um cátion ou ânion. Os catiônicos são compostos pelas aminas, que são derivadas da amônia ( $NH_3$ ) pela substituição de um ou mais de seus átomos de hidrogênio por um número correspondente de cadeias hidrocarbônicas. Já os aniônicos podem ser classificados como sulfidrílicos ou oxidrílicos [22, 23].

### 3.5. Flotação dos minérios fosfáticos

Os minérios fosfáticos são beneficiados com o objetivo de reduzir o conteúdo de minerais de ganga, e dessa forma, aumentar os teores de fosfato para atender as expectativas do mercado, como o teor de  $P_2O_5$  maior que 30%, razão  $CaO/P_2O_5$  menor que 1,6, e teor de  $MgO$  menor que 1%. A flotação é o método de concentração mais utilizado pela indústria mineral, embora existam outros métodos, como por exemplo: calcinações, lixiviação ácida e separação magnética. Porém esses apresentam certas limitações e desvantagens quando comparados à flotação [24].

Os minerais que geralmente compõem os minérios fosfáticos, como a apatita, fluorita, calcita, sheelita, magnesita, dolomita e barita, são considerados minerais pouco solúveis. Então, para obter êxito no processo de concentração por flotação, é necessário uma hidrofobização seletiva do mineral de interesse. Devido às semelhanças nas propriedades químicas de superfície dos minerais, principalmente apatita e calcita, existe uma dificuldade de obter seletividade entre tais minerais [24, 25].

Inicialmente, as empresas utilizavam o *tall oil* como coletor de apatita, devido ao seu elevado conteúdo em ácido oléico. Esse reagente era importado e seu custo atingiu valores economicamente não viáveis no mercado. O *tall oil* nacional não era interessante pois, devido aos elevados conteúdos de ácidos resínicos, esses que prejudicam a ação espumante. Estudos de caráter fundamental/aplicado foram necessários e mostraram que o poder de coleta do reagente estava ligado à soma dos ácidos oléico e linoléico, e assim, foi possível empregar novos reagentes, como derivados óleos vegetais, como os obtidos do arroz e da soja [22].

Considerando que os coletores são fatores essenciais para a eficiência da flotação de apatita, ao longo dos últimos anos, os reagentes utilizados sofreram avanços significativos. Os coletores mais utilizados são os ácidos graxos de cadeia longa e seus sais, como o ácido oleico e o oleato de sódio [1, 5]. Os óleos vegetais são fontes de ácidos graxos e são utilizados pela indústria de minérios de fosfato devido a sua alta eficiência em temperatura ambiente e disponibilidade técnica e econômica [26].

Óleo vegetal é o nome dado a substância de origem vegetal, insolúvel em água e composta por produtos da condensação entre glicerol e ácidos graxos, chamados de

triglicerídeos ou triacilgliceróis. Os componentes dos óleos vegetais podem ser agrupados em duas categorias: os glicerídeos (ácidos graxos) e os não-glicerídeos. Os ácidos graxos de ocorrência natural possuem uma longa cadeia hidrocarbônica e um grupo terminal, chamado “grupo carboxila”, e podem ser saturados ou insaturados. Nos ácidos graxos saturados, os átomos de carbono estão unidos por ligações simples, já para os insaturados tem-se também átomos de carbono ligados entre si por ligações duplas e/ou raramente ligações triplas. Ou seja, a diferenciação entre os ácidos graxos é feita, basicamente, através do comprimento da cadeia hidrocarbônica e pelo número, posição e configuração das duplas ligações [27].

Para utilizar os óleos vegetais como coletores na flotação de minérios é necessário transformá-los em surfatantes e, geralmente, para tal objetivo é realizado a conversão do óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões) por meio da hidrólise alcalina/saponificação [28]. A saponificação ou hidrólise alcalina é uma reação entre óleos e álcalis (base) realizada sob pressão e aquecimento moderado. Os produtos da reação são moléculas de glicerol e a mistura de sais alcalinos de ácidos graxos [27].

Costa (2012) realizou um estudo inovador avaliando o potencial de aplicação de espécies vegetais amazônicas como coletores aniônicos na flotação de minérios fosfáticos. Os resultados obtidos foram satisfatórios e mostraram a possibilidade de uma reavaliação dos insumos e processos utilizados pela indústria mineral. Novos estudos utilizando os óleos amazônicos de Patauí e Andiroba, como coletores na flotação de apatita, foram realizados e os resultados mostraram o grande potencial de aplicação no processo. Além de agregar valor a tais produtos que, até o momento, possuem poucas aplicações significativas na indústria [26, 28-30].

### **3.6. Óleo da polpa de pequi**

O pequi é um fruto oriundo de uma planta arbórea que pertence à família *Caryocaraceae*, gênero *Caryocar L.*, espécie *Caryocar brasiliense*. Ele é conhecido, também, como pequi, piqui ou piquiá. Essa fruta é típica do cerrado brasileiro, mas ocorre em quase todos os agro-ecossistemas do País e sua polpa contém cerca de 60% de óleo comestível, sendo rica em vitamina A e proteínas. O pequizeiro é uma árvore que possui múltiplas utilidades, que vão desde a sua madeira até o fruto. O caroço (com polpa) é utilizado na culinária regional. A polpa é extraída para a fabricação nacional e industrial de óleos comestíveis, geleias, doces,

licores e ração animal. O cultivo do pequi, é realizado por pequenos agricultores. O aproveitamento integral do fruto deve ser incentivado afim de proporcionar melhorias no processo produtivo e contribuir para o desenvolvimento da agricultura familiar , e geração de novas fontes de renda para essas famílias [31-34].

De acordo com Lima *et al.* (2007), a polpa e a semente do pequi apresentam ácidos graxos insaturados, sendo 61,35% e 52,17%, respectivamente. Na polpa, tem-se 55,87% de ácido oléico e 35,17% de ácido palmítico. Já a semente apresenta teores parecidos, 43,76% e 43,59%, respectivamente. Também estão presentes o ácido linoléico com 5,51%, esteárico com 2,04%, palmitoléico com 1,23%, e alguns outros ácidos graxos em pequenas quantidades, sendo detectado em menores quantidades outros ácidos graxos [35].

Silva (2014) analisou o uso do óleo extraído da polpa amarela do pequi no processo de microflotação de apatita como agente coletor. As condições adotadas foram: pH 8, 9 e 10 e concentrações de reagente de 2,5 ml/L, 5,0 ml/L, 7,5 ml/L e 10,0 ml/L. Os resultados obtidos mostram que óleo de pequi comercializado, que é extraído da polpa amarela do fruto, foi eficaz na recuperação de apatita, apresentando resultados similares ao coletor industrial utilizado como parâmetro [36]. Bezerra (2021) avaliou o comportamento do óleo da polpa de pequi como coletor em amostras de apatita e calcita. As condições adotadas foram: pH 6, 7, 8, 9 e 10 e concentrações de reagente de 2,5 ml/L, 5,0 ml/L, 7,5 ml/L e 10,0 ml/L. Os resultados mostraram elevadas recuperações para ambos os minerais, indicando a eficiência do óleo e que, existe a possibilidade de substituição dos reagentes comumente utilizados [37].

#### 4. Artigo Científico

Selective flotation of apatite from calcite, dolomite and quartz using a pequi-polp-oil collector  
Moreira, T. L.<sup>1</sup>; Henriques, A. B.<sup>2</sup>

Departamento de Engenharia de Minas  
Universidade Federal de Minas Gerais  
Avenida Presidente Antônio Carlos, 6627, Pampulha  
Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil

#### Abstract

The growing demand for sustainable technological innovations that contribute to increasing the mineral sector's eco-efficiency requires a search for environmentally safe alternatives. Phosphates are of great importance to the agricultural industry as a raw material in the production of fertilizers. In this context, pequi-pulp oil is an option for use as a collector reagent in the flotation of phosphate ores. This study investigates the chemical and mineralogical composition of apatite (the phosphate ore), and calcite, dolomite, and quartz, considered gangue minerals, and the electrokinetic properties, and floatability of these minerals in the presence of the collector. The analysis also included the synthesis of reagents and the adsorption mechanisms. The examination conducted shows that the synthesis of pequi pulp-oil is highly efficient, and that the quartz minerals do not exhibit good floatability under the conditions studied. The results also reveal that, in the pH range of 10 to 11 and at concentrations of 20 mg/L and 40 mg/L, there was remarkable selectivity between apatite and carbonate minerals.

Keywords: Apatite flotation, Pequi oil, New Collector, Phosphate flotation.

#### 1. Introduction

Phosphate concentrates ores are non-renewable and irreplaceable natural resources used in agricultural applications and the main natural source from which phosphorus is extracted. In the form of phosphoric acids, these concentrates are used in the production of fertilizers. The growing global demand for food creates the need for high production of such resources through mining, beneficiation, and chemical processing [24, 38]. According to the Mineral Commodity Summaries 2023 report, in the year 2022, phosphate concentrate ores were extracted and transformed into about 21 million tons of marketable products with phosphorous pentoxide content ( $P_2O_5$ ) suitable for the production of phosphoric acid or elemental phosphorus. Global consumption of  $P_2O_5$  contained in fertilizers was about 48 million tons that same year [39].

Deposits of phosphate concentrates are divided into three types, according to the nature of their formation, namely: marine sediment deposits, igneous deposits, or biogenetic deposits. Eighty percent of Brazilian reserves are in igneous deposits[1]. The phosphorus ore is apatite ( $Ca_5(PO_4)_3[F, Cl, OH]$ ), however, gangue minerals such as calcite, dolomite and silicates are

commonly found in the composition of phosphate ores and reduce the  $P_2O_5$  content. The most efficient method for separating the gangue minerals from apatite is flotation, however, the results depend on controlling the surface characteristics of the minerals, which is done by adding chemical reagents, which will determine the degree of selectivity of the process depending on its ability to make the surface of the mineral hydrophobic [40]. Fatty acids derived from vegetable oils, such as rice and soybean bran oils, are the main collectors used. The main composition of these oils is oleic acid, linoleic acid, and linolenic acid. Changes in the proportions of each acid can change the efficiency of the collector. To act as a collector, the oils must be transformed into soluble soaps through saponification with sodium hydroxide (NaOH)[1, 38].

The search for sustainable development and the use of highly efficient reagents that reduce the consumption of inputs and, consequently, the costs of mineral processing, requires the investigation of new alternatives [41]. Pequi (*Caryocar brasiliense*) is an oleaginous fruit of the pequi tree, a medium-sized tree that grows in the Brazilian Cerrado, a biome characterized by its tropical and savanna-like vegetation. The fruit is usually picked by hand from wild trees, in extractive systems. The species has a high unsaturated fatty acids content, both in the pulp (61.35%) and in the seed (52.17%). In the composition of the pulp, oleic acid is predominant, at about 55.87%, followed by palmitic acid at 35.17% [33, 35, 42]. Some authors have researched the possibility of using pequi-pulp oil as a collector for the flotation of phosphate ores. The results showed good efficiency of the reagent, motivating greater dedication to the study of the use of this species for this purpose [37, 43, 44]. The application of pequi oil, in addition to being a promising source compared to traditionally used oils, considering its vegetable origin and availability, can also leverage the local development of the Brazilian Cerrado region, by adding market value to the product. The objective of this research was to analyze the performance of a collector based on pequi-pulp oil for the microflotation of the main constituent minerals of phosphate concentrates and to evaluate the interaction of this collector on the surface of the minerals through analysis of the infrared spectrum and zeta potential.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Materials

Apatite samples were acquired from the company Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda, Minas Gerais, Brazil and the calcite, dolomite, and quartz samples came from the region of Cachoeiro de Itapemirim in the state of Espírito Santo, Brazil. The minerals were submitted to manual fragmentation after which the material was pulverized with a mortar and pestle to obtain the necessary granulometry for the next steps. The pequi-pulp oil (PQO) used as a collector is produced by the company Amazon Oil, in Para state with a technique involving dry and cold extraction without additives or preservatives.

### 2.2. Methods

For the mineralogical characterization of the samples, X-ray powder diffraction (XRPD) was conducted in an Empyrean (PANalytical, PAÍS) diffractometer. The analysis involved comparing the values of interplanar distances and peak intensities in the diffractograms of the

samples and a reference sample, using the PDF-2 Release 2010 database standard of the International Center for Diffraction Data (ICDD). The instrumental conditions used were: sweep from  $5^\circ$  to  $90^\circ$  in  $2\Theta$ , 40kV, 40mA, step of 0.06 ( $2\Theta$ ), and a time per step of 3 seconds. X-ray fluorescence (WDXRF) was also performed for mineral characterization. The equipment used was the X-ray fluorescence spectrometer with wavelength dispersion ARL™ PERFORM'X GEN-X 4200W (Thermo Scientific, PAÍS), with a rhodium tube (5GNf Rh 50 u) and an automatic X-Y manipulator. In both analyses, the granulometry of the samples was finer than  $38 \mu\text{m}$ .

The collector based on pequi-pulp oil (PQOC) was synthesized by saponifying the oil in an alcoholic medium with a sodium hydroxide concentration of 0.5 mol/L in a reflux system at a temperature of approximately  $90^\circ\text{C}$  [45]. The test time was 1 hour, and, after filtering, the solid product was dried in an oven for 12 hours at a temperature of  $70^\circ\text{C}$ . To ensure efficient saponification both the collector and the oil were analyzed by infrared spectrometry, through the identification of the characteristic bands of the oil and the fatty acid salts. The equipment used was the Alpha model (Bruker, PAÍS) and the method used for the test was Total Attenuated Reflectance – ATR, using diamond crystal, resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ , 32 scans and in the range of  $4000 \text{ cm}^{-1}$  to  $675 \text{ cm}^{-1}$ . The particle size of the samples was finer than  $38 \mu\text{m}$ . To determine the Critical Micellar Concentration of the collector (CMC), surface tension measurements were performed at different concentrations in a K10ST tensiometer (KRÜSS, PAÍS), using the Du Nouy ring technique.

The floatability of the minerals in the presence of the pequi-pulp oil based collector was obtained through microflotation tests in a modified Hallimond Tube [46]. The tests were performed in triplicate with 1g of mineral sample with particle size between  $38 \mu\text{m}$  and  $150 \mu\text{m}$ , an airflow rate of  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  and 1 minute of flotation. The collector concentration ranged from 2.5 mg/L to 100 mg/L, the mineral conditioning time with the collector was 3, 5, and 7 minutes, and the pH ranges defined for the tests were 9, 10, and 11. Tests without the addition of a collector were also performed for all minerals to calculate the hydrodynamic drag of the particles, thus obtaining greater reliability of the results.

To verify the influence of the collector on the surface properties of the minerals, zeta potential measurements were carried out in the pH ranges studied. The technique used was electrophoresis through the ZM3-D-G model meter, and Zeta Meter systems 3.0+. For each test, 20 mg of the mineral sample with granulometry less than  $38 \mu\text{m}$  was used. The supporting electrolyte used was sodium chloride (NaCl) at a concentration of  $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$  and the collector solution had a concentration of 100 mg/L. The suspensions with the minerals were dispersed in a 250 mL test tube and stirred by inverting the test tube ten times. After the sedimentation time was established for each mineral, according to the Stokes sedimentation velocity, the supernatant was removed, the pH was adjusted to the desired range and the solution was transferred to the electrophoretic cell. Twenty measurements were performed in duplicate for each mineral, and the mean value and standard deviation were calculated. The adsorption of the collector at the interface of the minerals was also analyzed by conditioning 50 mg of each mineral under agitation in a collector solution with a concentration of 100 mg/L. The material was filtered in a filtering membrane and dried using a desiccator. To interpret the results, both samples with pure minerals and post-conditioning samples were submitted to Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) to identify the characteristic bands.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Characterization of the Samples

The diffractograms obtained in the XRD analyses of the mineral samples are shown in Figure 1. The refinement carried out by the Rietveld method indicated the calcite and quartz samples had 100% purity. The apatite sample indicated that is the mineral can be identified as hydroxyapatite, with 7.9% quartz contamination. The dolomite sample showed calcite contamination (16.3%) and a small amount of amphibole indicated to be pargasite (1.1%). The WDXRF results are listed in Table 1. The calcite sample showed traces of magnesium and the quartz sample traces of sodium, calcium, magnesium, potassium, iron, and phosphorus (presented in Table 1 as oxides). The apatite sample showed quartz contamination, corroborating the XRD, and aluminum ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 1.3\%$ ). It also showed traces of other elements such as chlorine, iron, and magnesium. For the dolomite sample, loss on ignition (LOI) was performed, which showed a considerable value of 42.72%, whereas the chemical analysis indicated silicon and iron contamination. The contaminations present in the WDXRF results that were not identified in the XRD analyses were possibly not detected due to the technique's sensitivity limit.

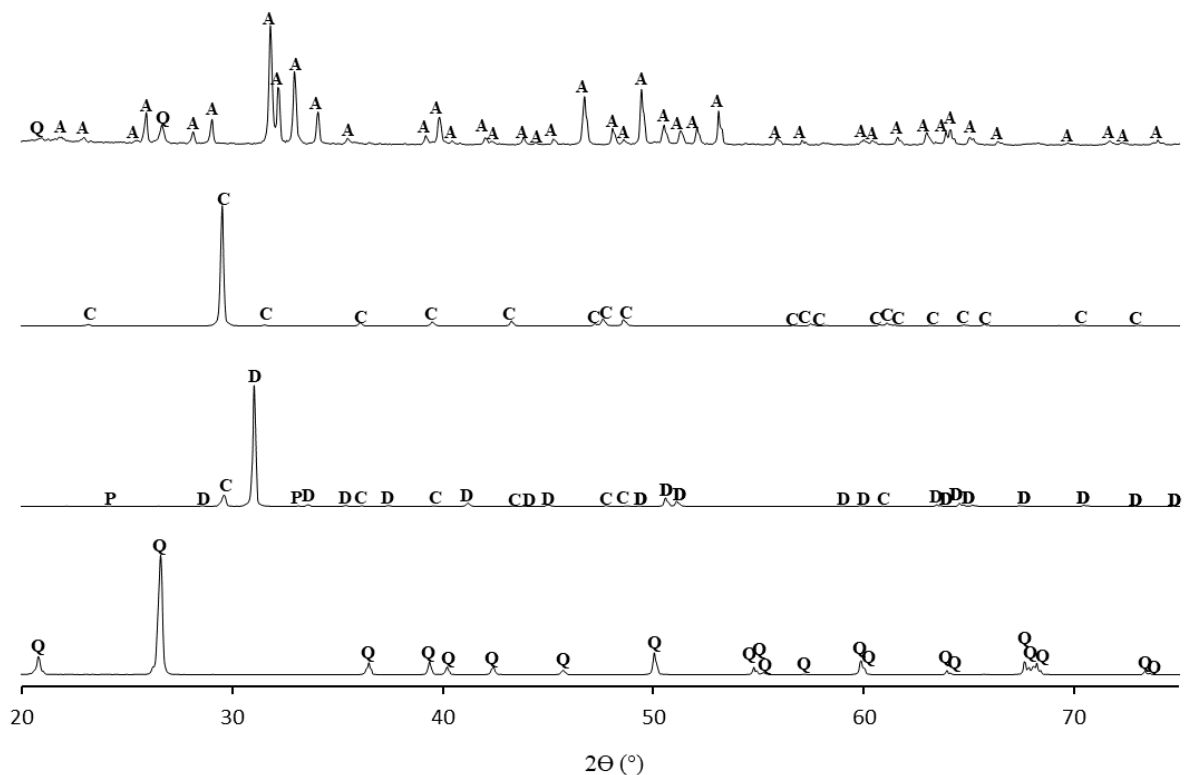


Figure 1: X-ray diffractogram of apatite samples – A (ICDD 96-901-3628), calcite – C (ICDD 96-900-7690), dolomite – D (ICDD 96-900-0887) and quartz – Q (ICDD 96-900-9667).

Table 1: Chemical composition of apatite, calcite, dolomite, and quartz mineral samples.

| Compound and Content (%)       |       |                               |         |                  |       |                                |        |                                |        |
|--------------------------------|-------|-------------------------------|---------|------------------|-------|--------------------------------|--------|--------------------------------|--------|
| Apatite                        |       |                               |         | Calcite          |       | Dolomite                       |        | Quartz                         |        |
| CaO                            | 42,43 | SO <sub>3</sub>               | 0,286   | CaO              | 98,70 | CaO                            | 39,44  | SiO <sub>2</sub>               | 99,14  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 37,55 | ThO <sub>2</sub>              | 0,0491  | SiO <sub>2</sub> | 0,820 | MgO                            | 16,59  | Na <sub>2</sub> O              | 0,246  |
| SiO <sub>2</sub>               | 15,72 | MnO                           | 0,0335  | MgO              | 0,397 | SiO <sub>2</sub>               | 0,934  | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,24   |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,310 | SrO                           | 0,0318  |                  |       | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,244  | CaO                            | 0,139  |
| Cl                             | 0,963 | BaO                           | 0,0280  |                  |       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0452 | MgO                            | 0,088  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,859 | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,01450 |                  |       | LOI                            | 42,72  | K <sub>2</sub> O               | 0,0634 |
| MgO                            | 0,701 | PbO                           | 0,00920 |                  |       |                                |        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,0339 |

### 3.2. Characterization of the pequi-pulp-oil collector – PQOC

The FTIR spectra obtained for pequi-pulp oil (PQO) and the solid product of its saponification (PQOC) are shown in Figure 2. For PQO, the characteristic bands of triglycerides are observed at  $1744\text{ cm}^{-1}$  and at  $1236\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1119\text{ cm}^{-1}$  and  $1098\text{ cm}^{-1}$  the bands assigned to coupled stretches of the ester C – O group. For PQOC, compared to PQO, the band appears at  $1558\text{ cm}^{-1}$  referring to the asymmetric stretching of the COO<sup>-</sup> group, in this case, attributed to the presence of sodium salts of fatty acids, proving the result of the saponification reaction of pequi-pulp oil. Near the bands of  $3,355\text{ cm}^{-1}$  and  $1650\text{ cm}^{-1}$  a curvature appears in the spectrum, which is attributed to the presence of alcohols (OH) and justified by their performance in the reaction. In the range of  $3009\text{ cm}^{-1}$  there is the stretching of = C – H and at  $2923\text{ cm}^{-1}$ ,  $2854\text{ cm}^{-1}$ ,  $1461\text{ cm}^{-1}$  and  $721\text{ cm}^{-1}$  there are vibrations of asymmetric and symmetric stretching, symmetrical folding in the plane and asymmetrical bending in the plane of the C – H(CH<sub>2</sub>), respectively [47-53].

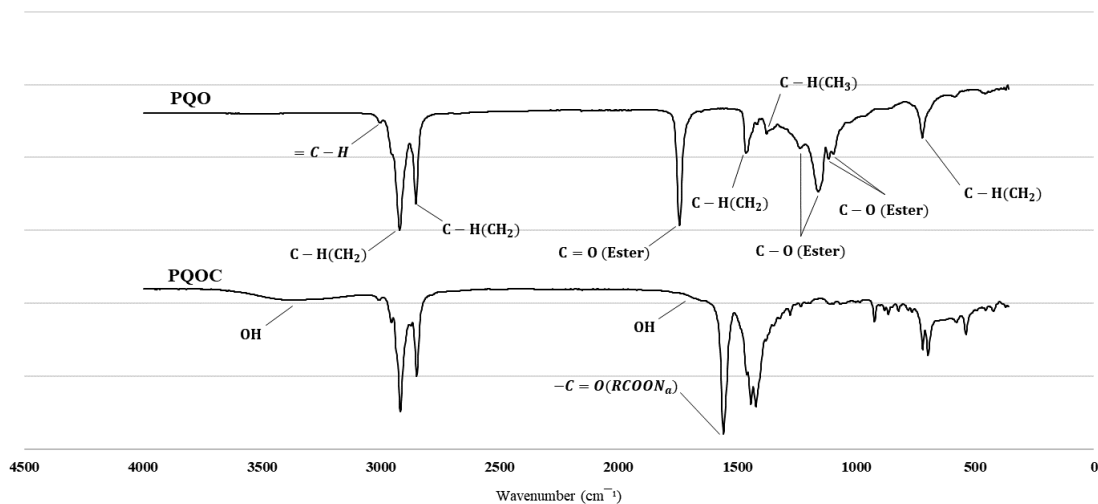


Figure 2: PQO and PQOC infrared spectrum.

Figure 3 illustrates the surface tension measurements as a function of PQOC collector concentration. The pre-micellar concentration (PMC) and critical micellar concentration (CMC) were determined to be approximately 10 mg/L and 200 mg/L, respectively. These results indicate that between 10 mg/L and 200 mg/L, fatty acid ions can be in the form of hemi-micelles, but above 200 mg/L they begin to associate with micelles [38].

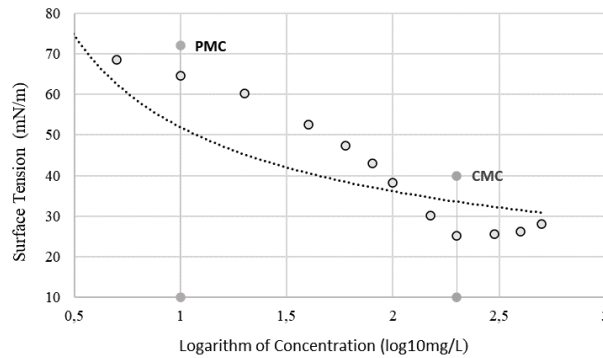


Figure 3: Surface tension as a function of PQOC Logarithm of concentration.

### 3.3. Microflotation

The results of the initial microflotation tests with the pequi-pulp oil collector at concentrations of 2.5 mg/L, 5.0 mg/L, 7.5 mg/L, and 10 mg/L in 5 minutes of conditioning in the pH ranges 9, 10, and 11 are represented in Figure 4. Under the conditions described, the floatability of minerals was low with values below 25% for all minerals, except for dolomite, which at pH 11 showed floatability results close to 40%. For quartz, in some cases, the mineral's floatability in the presence of PQOC was lower than the mineral's drag, thus presenting negative values.

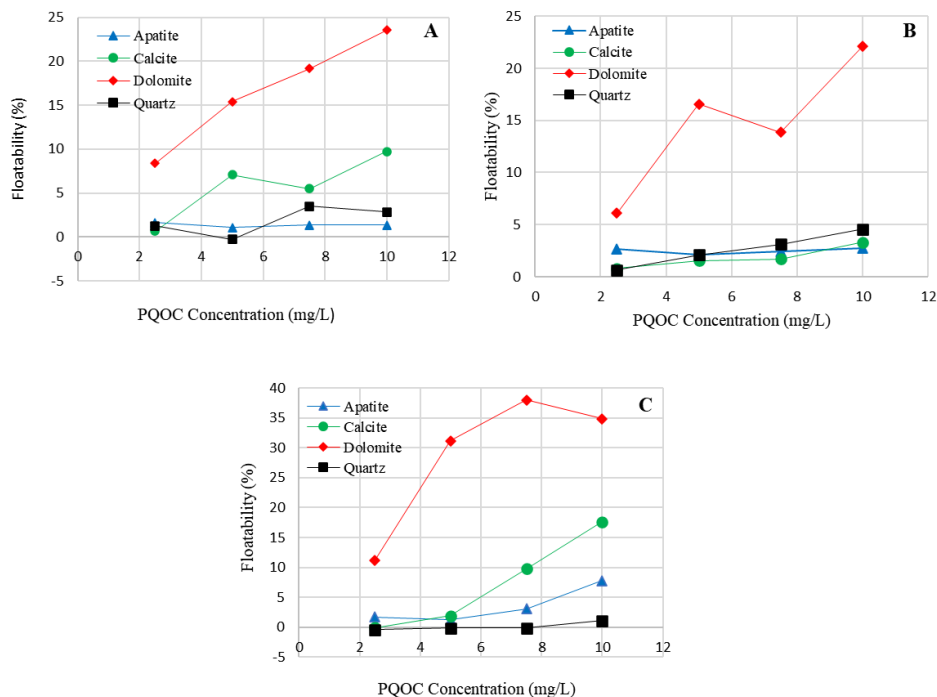


Figure 4: Floatability of apatite, calcite, dolomite, and quartz minerals at pH 9 (A) pH 10 (B), and pH 11 (C) at different concentrations of PQOC.

Figure 5 illustrates the performance of apatite at collector concentrations from 20 mg/L to 100 mg/L with a pH range of 9 and a conditioning time of 5 minutes. The best apatite floatability results were observed at collector concentrations of 60 mg/L, 80 mg/L, and 100 mg/L. Further tests were conducted at these concentrations under different conditions of pH and conditioning time, as shown in Figure 6. The best recovery of apatite was at a collector concentration of 100 mg/L and pH 11. The increase in the conditioning time did not cause a significant improvement in the results and, therefore, to optimize the process, new tests were carried out with 3 minutes of conditioning for the best apatite recovery condition, resulting in a significant floatability rate of 90%. It is important to mention that reducing the conditioning time did not adversely affect the results.

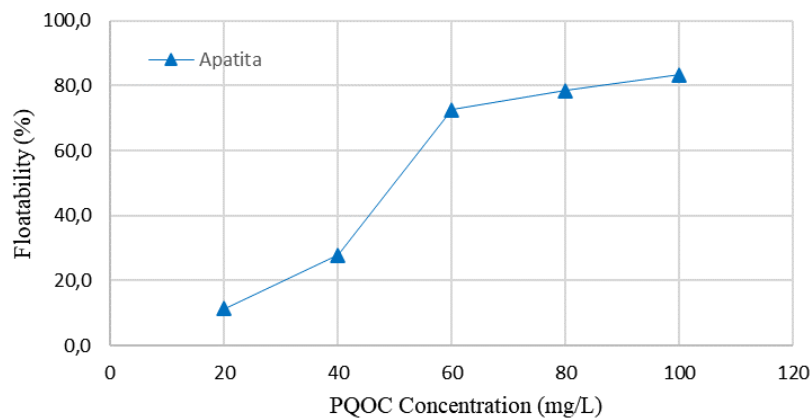


Figure 5: Apatite mineral floatability at pH 9 with 5 minutes of conditioning.

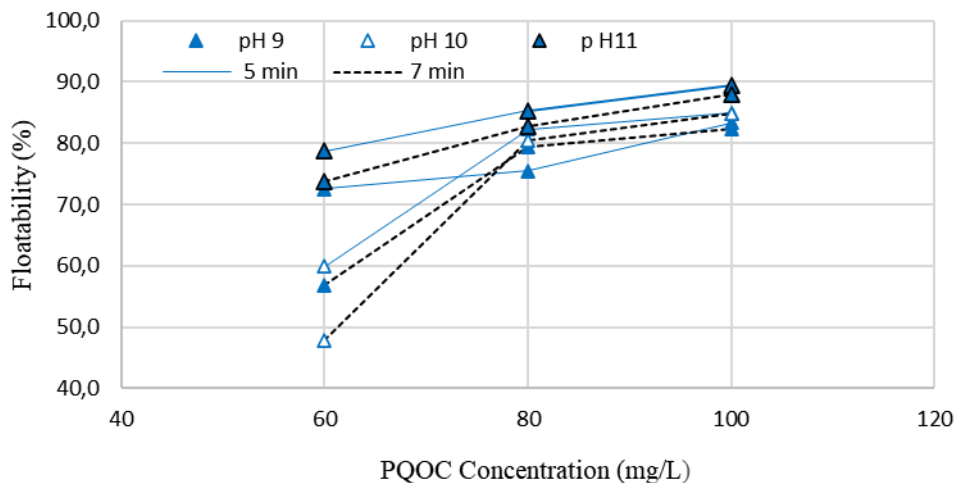


Figure 6: Apatite mineral floatability at pH 9, pH 10, and pH 11 with 5 and 7 minutes of conditioning.

Considering the best defined condition for apatite, the tests for calcite, dolomite, and quartz minerals were reproduced. The first series of bars in Figure 7 indicate that there was no selectivity between apatite, calcite, and dolomite minerals, as all of the minerals had a

floatability greater than 80%. The second and third series of bars illustrate the performance of all minerals in conditions of lower apatite floatability. In these cases, it is noted that there is a window of selectivity between apatite and calcite and between apatite and dolomite. At a concentration of 40 mg/L, there is a recovery of 28%, 77%, and 64% of apatite, calcite and dolomite, respectively. In all the conditions shown in Figure 6, the quartz samples showed a floatability of less than 15%.

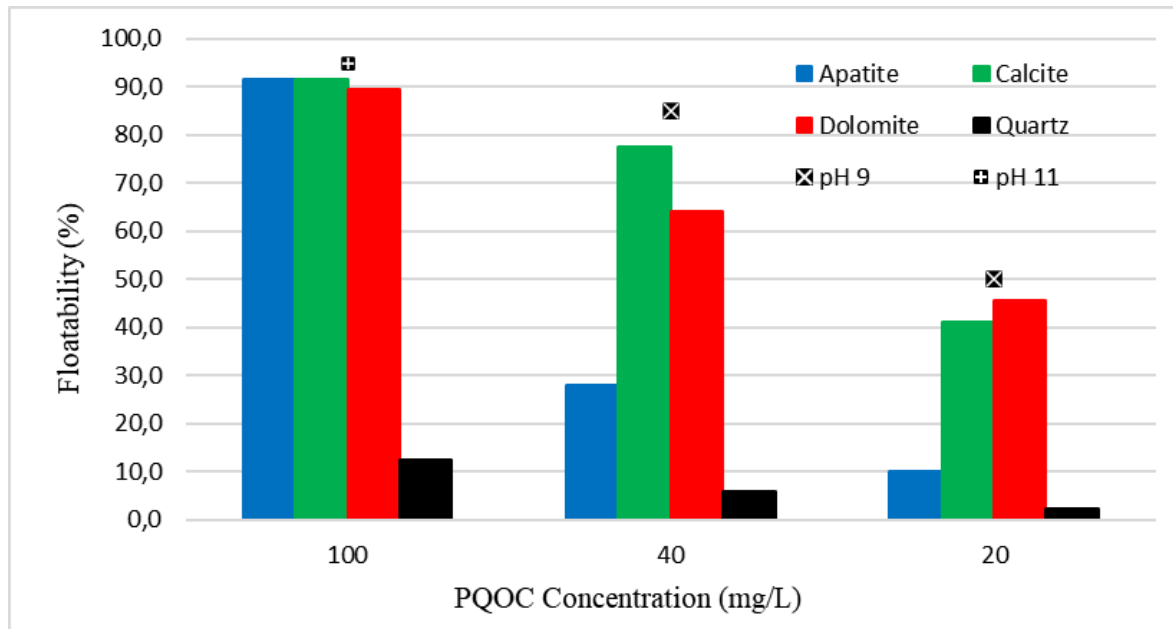


Figure 7: Floatability of apatite, calcite, dolomite, and quartz at concentrations of 20 mg/L, 40 mg/L at pH 9, and 100 mg/L at pH 11 with a conditioning time of 3 minutes.

### 3.4. Zeta potential

Figure 8 illustrates the zeta potential measurements for mineral samples conditioned in the indifferent electrolyte (NaCl) and a 100 mg/L collector solution at pH 9, 10, and 11. All of the minerals had negative measurements. For indifferent electrolyte conditioning, apatite [54, 55], quartz [56, 57], calcite, and dolomite [55, 58-60] presented values close to the values found in previous studies. In the presence of PQOC collector, the zeta potential of apatite, calcite, and dolomite became more negatively charged, evidencing the action of the collector on the surface of the minerals. Studies carried out with the use of Amazonian oils for the recovery of apatite showed the same behavior for the zeta potential of the minerals [26, 29, 61]. For quartz, it is noted that the zeta potential became less negatively charged in the presence of the collector (approximately 18%). These results corroborate the recoveries found in the microflotation tests, where apatite, calcite, and dolomite presented high floatability in the presence of the collector, while the quartz obtained low recoveries.

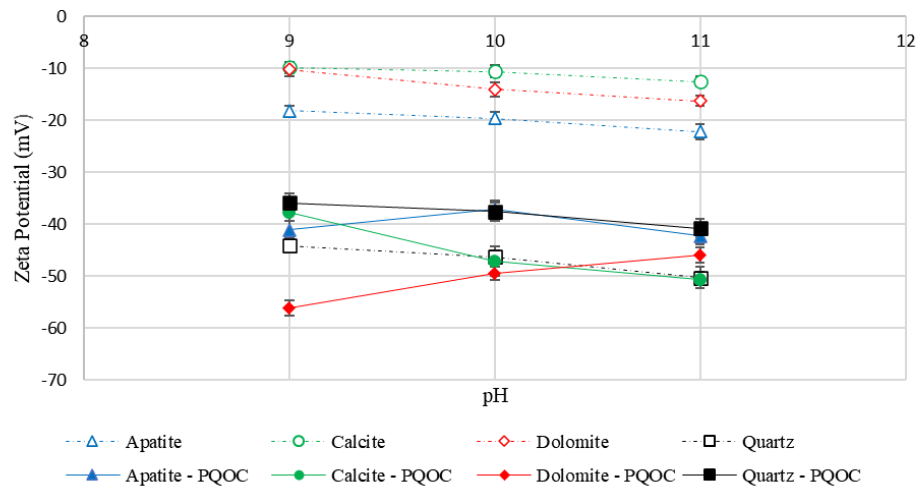


Figure 8: Zeta potential of apatite, calcite, dolomite, and quartz samples conditioned in an indifferent electrolyte and a 100 mg/L PQOC solution.

Infrared spectrometry was carried out to determine the adsorption mechanism of the pequi pulp collector at the mineral surfaces. The apatite, calcite, dolomite, and quartz spectra are illustrated by figures 9, 10, 11, and 12, respectively. The characteristic peaks of pure apatite were identified at  $565\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{ cm}^{-1}$ ,  $1028\text{ cm}^{-1}$  and  $1090\text{ cm}^{-1}$  referring to bending vibration and asymmetric stretching of  $\text{P}-\text{O}$ , respectively. After conditioning with the collector, new peaks were observed at  $2848\text{ cm}^{-1}$  and  $2915\text{ cm}^{-1}$  referring to the asymmetric and symmetric stretching vibration of  $\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)$ , indicating adsorption by the collector. The two peaks at  $1537\text{ cm}^{-1}$  and  $1574\text{ cm}^{-1}$  indicate the superficial precipitation of calcium dioleate at the apatite surface [38, 62, 63]. For calcite, the characteristic peaks at  $711\text{ cm}^{-1}$  and  $872\text{ cm}^{-1}$  correspond to the deformation vibration of  $\text{CO}_3^{2-}$  and at  $1406\text{ cm}^{-1}$  to stretching vibration. In the post-conditioning spectrum with the collector, the bands referring to precipitation of the dioleate of calcium were observed, at  $1466\text{ cm}^{-1}$  the band of  $-\text{COO}^-$ , suggesting chemisorption, and at  $3009\text{ cm}^{-1}$  stretching of  $=\text{C}-\text{H}$  [64-67]. The characteristic peaks of dolomite were identified at  $727\text{ cm}^{-1}$ ,  $880\text{ cm}^{-1}$  and  $1421\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to in-plane bending, out-of-plane bending and asymmetric stretching vibrations of  $\text{CO}_3^{2-}$  respectively. For the post-conditioning spectrum, in addition to the appearance of the peaks at  $2848\text{ cm}^{-1}$  and  $2915\text{ cm}^{-1}$  referring to the stretching vibrations of  $\text{C}-\text{H}(\text{CH}_2)$ , the characteristic band of  $-\text{COO}^-$  appears at  $1530\text{ cm}^{-1}$  suggesting collector chemisorption on the dolomite surface [63, 68, 69]. As for quartz, it is noted that there were no changes between the pure mineral and post-conditioning spectra with the pequi-pulp based collector. At  $452\text{ cm}^{-1}$  and  $1048\text{ cm}^{-1}$  it is observed an asymmetric bending and asymmetric stretching vibrations of  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ , respectively. In  $693\text{ cm}^{-1}$  symmetric bending vibration was seen and at  $776\text{ cm}^{-1}$  and  $1160\text{ cm}^{-1}$  symmetric  $\text{Si}-\text{O}$  stretching. And, for the band identified at  $1091\text{ cm}^{-1}$  we have the asymmetric stretching vibration of  $\text{O}-\text{Si}-\text{O}$  [69-71].

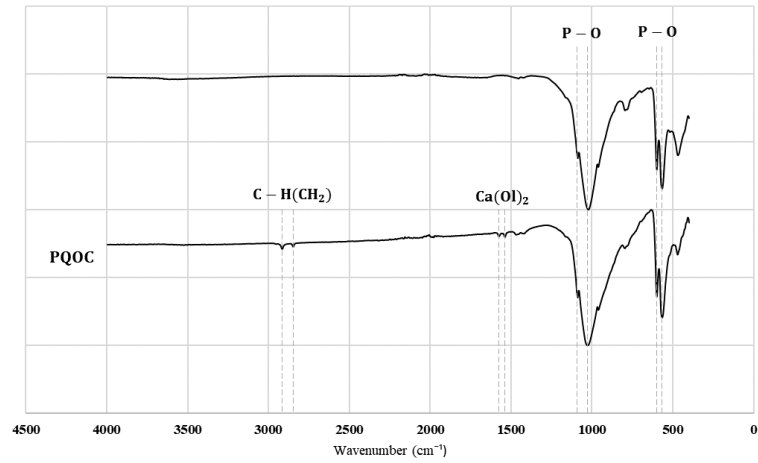


Figure 9: FTIR spectrum of pure and conditioned apatite in a pequi-oil based collector – PQOC.

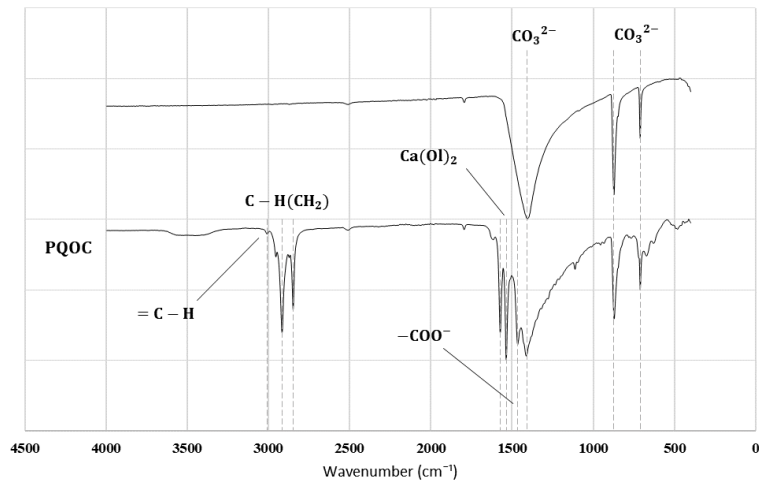


Figure 10: FTIR spectrum of pure and conditioned calcite in a pequi-oil based collector – PQOC.

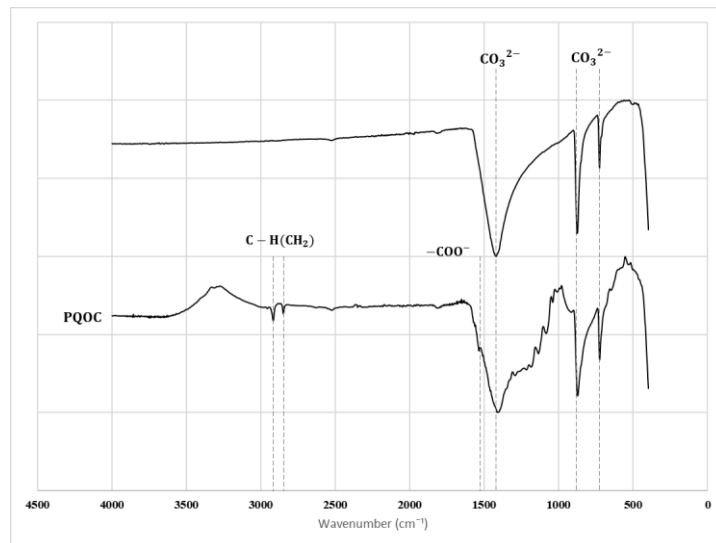


Figure 11: FTIR spectrum of pure and conditioned dolomite in a pequi-oil based collector – PQOC.

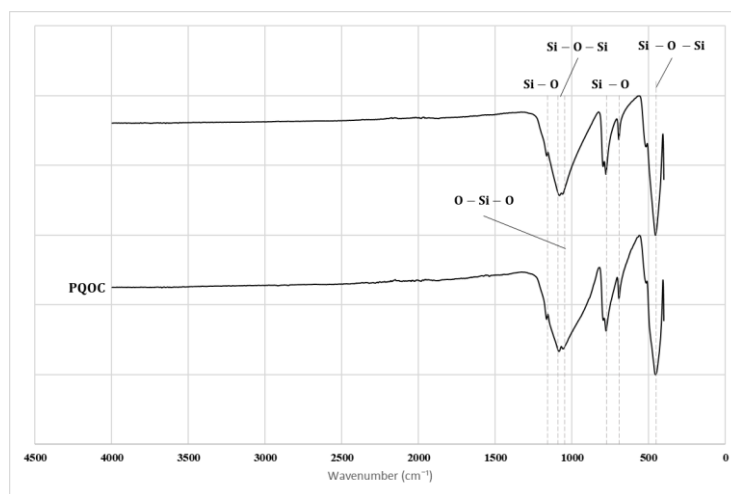


Figure 12: FTIR spectrum of pure quartz and conditioned in a pequi-oil based collector – PQOC.

#### 4. Conclusions

The FTIR spectra shows that the saponification method can efficiently convert pequi-pulp oil into a potent collector reagent. All four minerals exhibited poor floatability results during the microflotation tests, when conditioned in concentrations lower than 10 mg/L of collector across the three pH ranges studied. Collector concentrations above 60 mg/L yielded exceptional recovery results for apatite. This was particularly evident in pH ranges of 10 and 11. Under these conditions, calcite and dolomite minerals also presented good results with no selectivity. Collector concentrations of 20 and 40 mg/L showed selectivity between apatite, calcite, and dolomite. Quartz did not show good floatability results in any of the conditions studied. A three-minute conditioning time is sufficient for effective interaction between the collector and mineral surface, and the experiments show that longer durations have no significant impact on mineral recovery results. Adding collector reagent increased the electronegativity on apatite, calcite, and dolomite surfaces, for which calcium dioleate chemical adsorption and precipitation were confirmed through infrared spectrometry. The quartz sample did not show this phenomenon. These results corroborate the data obtained from mineral recovery. Thus, it appears that the pequi-pulp collector has potential in the flotation of phosphate concentrates.

#### CRedit authorship contribution statement

Taynara Lobato Moreira: Methodology, Validation, Investigation, Writing. Andréia Bicalho Henriques: Conceptualization, Funding acquisition, Supervision.

#### Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that may have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

The authors thank the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Programa de Excelência Acadêmica – CAPES-PROEX and the Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais – FAPEMIG (Universal APQ – 02924-18). The authors

are grateful to the Laboratório de Fenômenos de Interface (LFI) and the Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais from the Departamento de Engenharia de Minas – UFMG and Thermo Fisher Scientific for support in the chemical analysis.

## References

1. Sis, H. and S. Chander, *Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review*. Minerals Engineering, 2003. **16**(7): p. 577-585.
2. Cao, Q., et al., *A mixed collector system for phosphate flotation*. Minerals Engineering, 2015. **78**: p. 114-121.
3. *Mineral commodity summaries 2023*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2023: Reston, VA. p. 210.
4. Guimarães, R.C., A.C. Araujo, and A.E.C. Peres, *Reagents in igneous phosphate ores flotation*. Minerals Engineering, 2005. **18**(2): p. 199-204.
5. Horta, D., M.B. de Mello Monte, and e.L. de Salles Leal Filho, *The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate*. International Journal of Mineral Processing, 2016. **146**: p. 97-104.
6. Dong, L., et al., *Utilization of polyepoxysuccinic acid as the green selective depressant for the clean flotation of phosphate ores*. Journal of Cleaner Production, 2021. **282**: p. 124532.
7. Beltrão, N.d.M. and M. da OLIVEIRA, *Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel*. 2007.
8. Lima, A.d., et al., *Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (Caryocar brasiliense, Camb.)*. Revista Brasileira de Fruticultura, 2007. **29**.
9. OLIVEIRA, W.L.d. and A. SCARIOT, *Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do pequi*. 2010.
10. Silva, A.C., et al., *Apatite microflotation using pequi oil*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2015. **124**(4): p. 233-239.
11. Vieira, M., et al. *Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores*. in *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. 2005.
12. Bezerra, M.R., et al., *Avaliação do uso do óleo de Pequi como coletor na flotação de apatita e calcita*. 2022.
13. Carvalho, I.d.S.B., *Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: avaliação por espectrometria de infravermelho*. 2013.
14. da Silva, G.R., et al., *Surface characterization of microwave-treated chalcopyrite*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2018. **555**: p. 407-417.
15. Zhang, Q., et al., *Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Food Chemistry, 2012. **132**(3): p. 1607-1613.

16. Schulz, H. and M. Baranska, *Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, 2007. **43**(1): p. 13-25.
17. Safar, M., et al., *Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994. **71**(4): p. 371-377.
18. Muik, B., et al., *Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy*. *Analytica Chimica Acta*, 2007. **593**(1): p. 54-67.
19. Mirghani, M.E.S., et al., *FTIR spectroscopic determination of soap in refined vegetable oils*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002. **79**(2): p. 111-116.
20. Gocen, T., S. Haman Bayarı, and M. Haluk Guven, *Linoleic acid and its potassium and sodium salts: A combined experimental and theoretical study*. *Journal of Molecular Structure*, 2017. **1150**: p. 68-81.
21. Barbosa, N.V., et al., *AVALIAÇÃO RÁPIDA DA QUALIDADE DO ÓLEO VEGETAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR POR ESPECTROSCOPIA FTIR E QUIMIOMETRIA*. *Química Nova*, 2022. **45**(8): p. 994-1003.
22. Jong, K., Y. Han, and S. Ryom, *Flotation mechanism of oleic acid amide on apatite*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. **523**: p. 127-131.
23. Ge, R., et al., *The application of poly (sodium 4-styrene sulfonate) as an efficient dolomite depressant in the direct flotation of apatite from dolomite*. *Powder Technology*, 2023. **425**: p. 118583.
24. Wang, L., et al., *Selective separation of hematite from quartz with sodium oleate collector and calcium lignosulphonate depressant*. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. **322**: p. 114502.
25. Feng, Q., et al., *Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation*. *Separation and purification technology*, 2018. **206**: p. 239-246.
26. Chen, Y. and X. Tang, *Selective flotation separation of smithsonite from calcite by application of amino trimethylene phosphonic acid as depressant*. *Applied Surface Science*, 2020. **512**: p. 145663.
27. Qin, W., et al., *Selective flotation separation of magnesite from dolomite and calcite using the mixed WG + HEDP depressants*. *Minerals Engineering*, 2023. **191**: p. 107952.
28. Yang, B., et al., *Selective flotation separation of apatite from dolomite utilizing a novel eco-friendly and efficient depressant for sustainable manufacturing of phosphate fertilizer*. *Journal of Cleaner Production*, 2021. **286**: p. 124949.
29. Santos, L.H., et al., *Application of andiroba oil as a novel collector in apatite flotation*. *Minerals Engineering*, 2022. **185**: p. 107678.
30. Martins, R.L., et al., *The use of pracaxi oil collector in the selective flotation of xenotime from silicates*. *Heliyon*, 2023. **9**(5): p. e15874.

31. Oliveira, P.d., et al., *Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. **8**(5): p. 4612-4619.
32. Lu, Y., J. Drelich, and J.D. Miller, *Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Ex-Situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. **202**(2): p. 462-476.
33. Huang, W., et al., *Effects of common ions on the flotation of fluorapatite and dolomite with oleate collector*. Minerals Engineering, 2021. **174**: p. 107213.
34. Gunasekaran, S. and G. Anbalagan, *Spectroscopic characterization of natural calcite minerals*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. **68**(3): p. 656-664.
35. Chen, W., et al., *Investigations on flotation separation of scheelite from calcite by using a novel depressant: Sodium phytate*. Minerals Engineering, 2018. **126**: p. 116-122.
36. Zhong, C., et al., *Flotation separation of apatite and calcite using gum arabic as a depressant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. **632**: p. 127723.
37. Dong, L., et al., *Effect of acidified water glass on the flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors*. Applied Surface Science, 2018. **444**: p. 747-756.
38. Yao, J., et al., *Sodium tripolyphosphate as a selective depressant for separating magnesite from dolomite and its depression mechanism*. Powder Technology, 2021. **382**: p. 244-253.
39. Liu, W., et al., *Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine-based collector: Insights from experiment and theory*. Journal of Molecular Liquids, 2018. **268**: p. 215-222.
40. Sahoo, H., S.S. Rath, and B. Das, *Use of the ionic liquid-tricaprylmethyl ammonium salicylate (TOMAS) as a flotation collector of quartz*. Separation and Purification Technology, 2014. **136**: p. 66-73.
41. Zhao, L., et al., *Sodium carbonate effects on the flotation separation of smithsonite from quartz using N,N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate as a collector*. Minerals Engineering, 2018. **126**: p. 1-8.

## 5. Considerações Finais

Os minerais de quartzo não sofreram influência significativa na presença do coletor em todas as condições investigadas. Em baixas concentrações de solução coletora (2,5 mg/L, 5,0 mg/L, 7,5 mg/L e 10 mg/L) apenas a dolomita apresentou resultados significativos de flotabilidade. A variação no tempo de condicionamento mostrou que três minutos são suficientes para o desempenho do coletor na superfície dos minerais. Na concentração de 100

mg/L de coletor, apatita, calcita e dolomita apresentaram flotabilidade acima de 80% em pH alcalino e, neste caso, não houve seletividade da apatita. Para as concentrações de 20 mg/L e 40 mg/L, que apresentaram resultados de flotabilidade reversa para a apatita inferiores a 30%, tem-se uma janela de seletividade em relação aos minerais de calcita e dolomita. As medidas de potencial zeta corroboram com os resultados encontrados nos testes de microflotação considerando que, na presença do coletor de óleo da polpa de pequi, as superfícies dos minerais de apatita, calcita e dolomita ficaram mais eletronegativas.

A crescente demanda mundial por fertilizantes aliada aos preceitos de sustentabilidade impulsiona a busca por rotas cada vez mais eficientes de concentração de minérios fosfáticos. O presente trabalho contribuiu para o desenvolvimento de novas pesquisas voltadas utilização de componentes brasileiros de origem vegetal, na cadeia produtiva dos fosfatos mostrando o potencial de recursos renováveis pouco explorados no nosso País.

## **6. Sugestões para trabalhos futuros**

Para melhor detalhamento do assunto abordado nessa pesquisa e enriquecimento dos resultados é interessante a realização das seguintes considerações:

- Análises de microflotação em minerais de apatita, calcita e dolomita em faixas de pH inferiores a 9 e em concentrações de coletor de 20mg/L à 40mg/L;
- Investigar a possibilidade de adicionar reagente depressor para os minerais de calcita e dolomita, nas condições de pH alcalino e concentrações de coletor de 60 mg/L à 100 mg/L;

## Referências Bibliográficas

1. Guimarães, R.C., A.C. Araujo, and A.E.C. Peres, *Reagents in igneous phosphate ores flotation*. Minerals Engineering, 2005. 18(2): p. 199-204.
2. de Albuquerque, R.O., *Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia*. 2010.
3. Liu, X., et al., *Effect and mechanism of phosphoric acid in the apatite/dolomite flotation system*. International Journal of Mineral Processing, 2017. 167: p. 95-102.
4. Elgillani, D.A. and A.Z.M. Abouzeid, *Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media*. International Journal of Mineral Processing, 1993. 38(3): p. 235-256.
5. Ding, Z., et al., *The adsorption mechanism of synergic reagents and its effect on apatite flotation in oleamide-sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) system*. Minerals Engineering, 2021. 170: p. 107070.
6. Bulatovic, S.M., *1 - Classification of Flotation Reagents*, in *Handbook of Flotation Reagents*, S.M. Bulatovic, Editor. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 1-3.
7. Malavolta, E.J.P.P., *Nutri-fatos: Informação agrônômica sobre nutrientes para as culturas*. 1996: p. 11-12.
8. BRASIL, D.J.B.D.D., *Economia Mineral do Brasil*. 2009.
9. McClellan, G.H., *Mineralogy of carbonate fluorapatites*. Journal of the Geological Society, 1980. 137(6): p. 675-681.
10. CHULA, A., P. BRANDÃO, and J.J.E.N.D.T.D.M.E.M.E. Aquino, *Caracterização de minérios fosfáticos com elevados teores de carbonatos e silicatos da mina de Tapira-MG*. 2004. 20: p. 17-24.
11. Klein, C. and B. Dutrow, *Manual de ciência dos minerais. Trad. Rualdo Menegat*. 2012, Porto Alegre: Bookman. 724p.
12. *Mineral commodity summaries 2022*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2022: Reston, VA. p. 202.
13. *Mineral commodity summaries 2021*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2021: Reston, VA. p. 200.
14. (ANM), A.N.D.M. *ANUÁRIO MINERAL BRASILEIRO INTERATIVO*. 2023; Available from: <https://app.powerbi.com/view?r=eyJrIjoiZTRkNjI3MWEtMGY3My00ZTgzLWlyN2YtMzNjNDhjNTViM2Q2IiwidCI6ImEzMDgzZTIxLTc0OWItNDUzNC05YWZhLTU0Y2MzMTg4OTdiOCJ9&pageName=ReportSection99c5eaca1c0e9e21725a>.
15. (SAE-PR), S.E.d.A.E.d.P.d.R. *PLANO NACIONAL DE FERTILIZANTES 2050. Uma Estratégia para os Fertilizantes no Brasil*. 2022; Available from: <https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/details-plano-nacional-fertilizantes>.
16. Luz, A.B.d. and F.A.F. Lins, *Rochas & minerais industriais: usos e especificações*. 2005: CETEM/MCT.
17. MAZZILLI, B.P., *Mineração de fosfato e produção de ácido fosfórico*.
18. Bulatovic, S.M., *6 - Summary of the Theoretical Aspects of Flotation*, in *Handbook of Flotation Reagents*, S.M. Bulatovic, Editor. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 87-124.
19. Monte, M.B.d.M. and A.E.C. Peres, *Química de superfície na flotação*. 2010, CETEM/MCT.
20. Melo, D., et al., *Adsorção: Aspectos Teóricos e Aplicações Ambientais (2ed)*. 2020.
21. Sampaio, J.A., S.C.A. França, and P.F.A. Braga, *Tratamento de minérios: práticas laboratoriais*. 2007: CETEM/MCT.
22. Luz, A.B.d. and F.A.F. Lins, *Introdução ao tratamento de minérios*. 2018, CETEM/MCTIC.

23. Bulatovic, S.M., 2 - Collectors, in *Handbook of Flotation Reagents*, S.M. Bulatovic, Editor. 2007, Elsevier: Amsterdam. p. 5-41.
24. Sis, H. and S. Chander, *Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review*. Minerals Engineering, 2003. 16(7): p. 577-585.
25. Somasundaran, P. and B. Markovic, *Interfacial Properties of Calcium Phosphates*, in *Calcium Phosphates in Biological and Industrial Systems*, Z. Amjad, Editor. 1998, Springer US: Boston, MA. p. 85-101.
26. Santos, L.H., et al., *Application of andiroba oil as a novel collector in apatite flotation*. Minerals Engineering, 2022. 185: p. 107678.
27. Oliveira, J.A.d., J.A.M.d. Luz, and E.E. Ferreira, *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico*. Rem: Revista Escola de Minas, 2006. 59.
28. Costa, D., et al., *Flotabilidade de apatita usando óleos vegetais da Amazônia como coletores*. 2011: p. 237-244.
29. Oliveira, P.d., et al., *Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector*. Journal of Materials Research and Technology, 2019. 8(5): p. 4612-4619.
30. Angélica Evangelista de Carvalho, J., et al., *Selective flotation of apatite from micaceous minerals using pataua palm tree oil collector*. Minerals Engineering, 2020. 156: p. 106474.
31. Gonçalves Martins, J.P., et al., *Study of pequi peel pyrolysis: Thermal decomposition analysis and product characterization*. Biomass and Bioenergy, 2021. 149: p. 106095.
32. Oliveira, M.E.B.d., et al., *Caracterização física de frutos do pequi nativos da chapada do Araripe-CE*. Revista Brasileira de Fruticultura, 2009. 31.
33. OLIVEIRA, W.L.d. and A. SCARIOT, *Boas práticas de manejo para o extrativismo sustentável do pequi*. 2010.
34. Ferreira, E.N., et al., *Investigation of the thermal degradation of the biolubricant through TG-FTIR and characterization of the biodiesel – Pequi (Caryocar brasiliensis) as energetic raw material*. Fuel, 2019. 245: p. 398-405.
35. Lima, A.d., et al., *Composição química e compostos bioativos presentes na polpa e na amêndoa do pequi (Caryocar brasiliense, Camb.)*. Revista Brasileira de Fruticultura, 2007. 29.
36. Silva, A., et al., *Apatite microflotation using pequi oil*. 2015. 124(4): p. 233-239.
37. Bezerra, M.R., et al., *Avaliação do uso do óleo de Pequi como coletor na flotação de apatita e calcita*. 2022.
38. Cao, Q., et al., *A mixed collector system for phosphate flotation*. Minerals Engineering, 2015. 78: p. 114-121.
39. *Mineral commodity summaries 2023*, in *Mineral Commodity Summaries*. 2023: Reston, VA. p. 210.
40. Horta, D., M.B. de Mello Monte, and e.L. de Salles Leal Filho, *The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate*. International Journal of Mineral Processing, 2016. 146: p. 97-104.
41. Dong, L., et al., *Utilization of polyepoxysuccinic acid as the green selective depressant for the clean flotation of phosphate ores*. Journal of Cleaner Production, 2021. 282: p. 124532.
42. Beltrão, N.d.M. and M. da OLIVEIRA, *Oleaginosas potenciais do Nordeste para a produção de biodiesel*. 2007.
43. Silva, A.C., et al., *Apatite microflotation using pequi oil*. Mineral Processing and Extractive Metallurgy, 2015. 124(4): p. 233-239.

44. Vieira, M., et al. *Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores*. in *Anais do 6º Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica*. 2005.
45. Carvalho, I.d.S.B., *Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: avaliação por espectrometria de infravermelho*. 2013.
46. da Silva, G.R., et al., *Surface characterization of microwave-treated chalcopyrite*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018. 555: p. 407-417.
47. Zhang, Q., et al., *Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. *Food Chemistry*, 2012. 132(3): p. 1607-1613.
48. Schulz, H. and M. Baranska, *Identification and quantification of valuable plant substances by IR and Raman spectroscopy*. *Vibrational Spectroscopy*, 2007. 43(1): p. 13-25.
49. Safar, M., et al., *Characterization of edible oils, butters and margarines by Fourier transform infrared spectroscopy with attenuated total reflectance*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1994. 71(4): p. 371-377.
50. Muik, B., et al., *Two-dimensional correlation spectroscopy and multivariate curve resolution for the study of lipid oxidation in edible oils monitored by FTIR and FT-Raman spectroscopy*. *Analytica Chimica Acta*, 2007. 593(1): p. 54-67.
51. Mirghani, M.E.S., et al., *FTIR spectroscopic determination of soap in refined vegetable oils*. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 2002. 79(2): p. 111-116.
52. Gocen, T., S. Haman Bayarı, and M. Haluk Guven, *Linoleic acid and its potassium and sodium salts: A combined experimental and theoretical study*. *Journal of Molecular Structure*, 2017. 1150: p. 68-81.
53. Barbosa, N.V., et al., *AVALIAÇÃO RÁPIDA DA QUALIDADE DO ÓLEO VEGETAL ISOLANTE DE TRANSFORMADOR POR ESPECTROSCOPIA FTIR E QUIMIOMETRIA*. *Química Nova*, 2022. 45(8): p. 994-1003.
54. Jong, K., Y. Han, and S. Ryom, *Flotation mechanism of oleic acid amide on apatite*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017. 523: p. 127-131.
55. Ge, R., et al., *The application of poly (sodium 4-styrene sulfonate) as an efficient dolomite depressant in the direct flotation of apatite from dolomite*. *Powder Technology*, 2023. 425: p. 118583.
56. Wang, L., et al., *Selective separation of hematite from quartz with sodium oleate collector and calcium lignosulphonate depressant*. *Journal of Molecular Liquids*, 2021. 322: p. 114502.
57. Feng, Q., et al., *Interaction mechanism of magnesium ions with cassiterite and quartz surfaces and its response to flotation separation*. *Separation and purification technology*, 2018. 206: p. 239-246.
58. Chen, Y. and X. Tang, *Selective flotation separation of smithsonite from calcite by application of amino trimethylene phosphonic acid as depressant*. *Applied Surface Science*, 2020. 512: p. 145663.
59. Qin, W., et al., *Selective flotation separation of magnesite from dolomite and calcite using the mixed WG + HEDP depressants*. *Minerals Engineering*, 2023. 191: p. 107952.
60. Yang, B., et al., *Selective flotation separation of apatite from dolomite utilizing a novel eco-friendly and efficient depressant for sustainable manufacturing of phosphate fertilizer*. *Journal of Cleaner Production*, 2021. 286: p. 124949.
61. Martins, R.L., et al., *The use of pracaxi oil collector in the selective flotation of xenotime from silicates*. *Heliyon*, 2023. 9(5): p. e15874.

62. Lu, Y., J. Drelich, and J.D. Miller, *Oleate Adsorption at an Apatite Surface Studied by Ex-Situ FTIR Internal Reflection Spectroscopy*. Journal of Colloid and Interface Science, 1998. 202(2): p. 462-476.
63. Huang, W., et al., *Effects of common ions on the flotation of fluorapatite and dolomite with oleate collector*. Minerals Engineering, 2021. 174: p. 107213.
64. Gunasekaran, S. and G. Anbalagan, *Spectroscopic characterization of natural calcite minerals*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2007. 68(3): p. 656-664.
65. Chen, W., et al., *Investigations on flotation separation of scheelite from calcite by using a novel depressant: Sodium phytate*. Minerals Engineering, 2018. 126: p. 116-122.
66. Zhong, C., et al., *Flotation separation of apatite and calcite using gum arabic as a depressant*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022. 632: p. 127723.
67. Dong, L., et al., *Effect of acidified water glass on the flotation separation of scheelite from calcite using mixed cationic/anionic collectors*. Applied Surface Science, 2018. 444: p. 747-756.
68. Yao, J., et al., *Sodium tripolyphosphate as a selective depressant for separating magnesite from dolomite and its depression mechanism*. Powder Technology, 2021. 382: p. 244-253.
69. Liu, W., et al., *Enhancing the purity of magnesite ore powder using an ethanolamine-based collector: Insights from experiment and theory*. Journal of Molecular Liquids, 2018. 268: p. 215-222.
70. Sahoo, H., S.S. Rath, and B. Das, *Use of the ionic liquid-tricaprylmethyl ammonium salicylate (TOMAS) as a flotation collector of quartz*. Separation and Purification Technology, 2014. 136: p. 66-73.
71. Zhao, L., et al., *Sodium carbonate effects on the flotation separation of smithsonite from quartz using N,N'-dilauroyl ethylenediamine dipropionate as a collector*. Minerals Engineering, 2018. 126: p. 1-8.