

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

Escola de Engenharia

Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Dissertação de Mestrado

Adsorção de coletores em produtos de concentração de minério fosfático fresco (rocha sã)

Autora: Isabel de Sousa Batista Carvalho

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques

Coorientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Dezembro

2020

Isabel de Sousa Batista Carvalho

Adsorção de coletores em produtos de concentração de minério fosfático fresco (rocha sã)

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 Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de Concentração: Tecnologia Mineral

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques

Coorientador: Paulo Roberto Gomes Brandão

Belo Horizonte

2020

C331a

Carvalho, Isabel de Sousa Batista.

Adsorção de coletores em produtos de concentração de minério fosfático fresco (rocha sã) [recurso eletrônico] / Isabel de Sousa Batista Carvalho, 2020.

1 recurso online (83 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.

Coorientador: Paulo Roberto Gomes Brandão.

Dissertação (mestrado profissional) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

Apêndices: f. 83.

Bibliografia: f. 79-82.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.
3. Minérios - Teses. 4. Espectrometria infravermelha - Teses. 5. Adsorção - Teses. 6. Ácidos graxos - Teses. 7. Carbonatos - Teses. 8. Apatita - Teses. I. Henriques, Andréia Bicalho. II. Brandão, Paulo Roberto Gomes. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)

Ficha catalográfica: Biblioteca Profº Mário Werneck, Escola de Engenharia da UFMG





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





Dissertação intitulada "**Adsorção de Coletores em Produtos de Concentração de Minério Fosfático Fresco (Rocha Sã)**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Isabel de Sousa Batista Carvalho**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

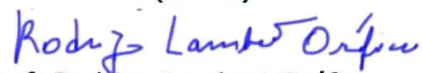

Profª Andréia Bicalho Henriques
Orientadora - Drª (UFMG)


Prof. Paulo Roberto Gomes Brandão
Coorientador - PhD (UFMG)


Eliomar Evaristo Ferreira
Dr. (VALE)


Prof. Roberto Galéry
Dr. (UFMG)


Prof. Raul Zanoni Lopes Cançado
Dr. (UFMG)


Prof. Rodrigo Lambert Oréfice
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 21 de dezembro de 2020.

Em memória a Paulo, meu pai, Áurea, minha mãe, Izabel, minha avó e meu eterno amigo
Nelson Antônio Azevedo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, aos seres de luz, meus amparadores por me guiarem, protegerem sempre.

Agradeço a minha orientadora, Professora Andréia Bicalho Henriques por toda disponibilidade cedida.

Agradeço ao meu coorientador, Professor Paulo Roberto Gomes Brandao, pelo aceite inicial desde trabalho, pela paciência, por longas horas dedicadas e pelos longos anos trabalhando juntos numa excelente convivência e parceria.

Agradeço aos meus amigos Eliomar Evaristo e Juliana Angélica Carvalho que, sempre estiveram presentes dando força e ajudando imensamente. Têm uma grande contribuição neste trabalho, gratidão inestimável.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Engenharia de Minas pelo apoio recebido e em especial ao Professor Roberto Galery por ter aceitado minha vinda para o Demin em 1986.

Agradeço aos funcionários administrativos e técnicos dos Departamentos de Engenharia de Minas e Engenharia Metalúrgica e Materiais pela ajuda em questões burocráticas e na contribuição direta ou indiretamente na realização deste trabalho.

Agradeço aos amigos que tornam a convivência na Escola de Engenharia muito fácil, agradável e prazerosa: Giselle Pantuza, Cláudia Cabral, Carla Patrícia, Renan Collantes, Alberto, Ricardo Magalhães, Cida Pacheco, Patrícia Azevedo, Paulo Pádua, Áurea gratidão pelos bons momentos, pelas gargalhadas gostosas e pelos vários momentos muito zen.

Minha, mais que amiga, irmã Ilda por infinita ajuda na convivência aqui nos departamentos e principalmente nas ajudas pessoais. Meu apreço impagável, gratidão.

Agradeço ao José Silvino, meu marido por sempre me ouvir mesmo não entendendo.

Agradeço a minhas irmãs: Ilda, Inésia, Ivete, Irma e meu irmão Israel, sobrinhos: Carolina, Raphael, Renato, Fernanda e minha cunhada Marisa, pelo apoio incondicional em todos os momentos de minha vida.

Agradeço ao PPGEM pelo apoio recebido.

SUMÁRIO

1.0 INTRODUÇÃO.....	16
2.0 OBJETIVOS.....	21
2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	21
3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
3.1 ROCHA FOSFÁTICA.....	23
3.1.1 FORMA DA ROCHA.....	23
3.1.1.1 SÉRIE BEBEDOURÍTICA.....	25
3.1.1.2 SÉRIE CARBONATÍTICA.....	26
3.1.1.3 SÉRIE FOSFORÍTICA.....	26
3.1.1.4 INTEMPERISMO.....	27
3.2 MINERAIS PRINCIPAIS.....	28
3.2.1 APATITA.....	28
3.2.2 CALCITA.....	28
3.2.3 DOLOMITA.....	29
3.3 FLOTAÇÃO.....	29
3.3.1 ÁCIDOSGRAXOS.....	32
3.3.1.1 ÁCIDOSGRAXOS SATURADOS.....	32
3.3.1.2 ÁCIDOSGRAXOS INSATURADOS.....	32
3.3.1.3 SULFOSSUCCINATO.....	35
3.4 ESPETROMETRIA DE INFRAVERMELHO-EIV.....	35
3.4.1 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA EIV.....	37
3.4.2 MÉTODO DE TRANSMISSÃO.....	38
4.0 METODOLOGIA.....	42
4.1 AMOSTRAS.....	42
4.2 REAGENTES.....	42
4.2.1 COLETORES UTILIZADOS.....	42
4.3 CARACTERIZAÇÃO.....	43
4.3.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X -DRX.....	43
4.3.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA RAIOS X - FRX.....	43
4.3.3 ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO - EIV.....	44
4.3.3.1 MÉTODOS USADOS EM EIV.....	44
4.4 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ADSORÇÃO DO COLETOR.....	49

5.0 RESULTADOS	53
5.1 ANÁLISE QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA E MINERALÓGICA.....	53
5.1.1 CONCENTRADO CARBONATOS	53
5.1.1.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	53
5.1.1.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA RAIOS X	53
5.1.1.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	54
5.1.2 CONCENTRADO RECLENER.....	55
5.1.2.1 ANÁLISE QUÍMICA.....	55
5.1.2.2 ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA RAIOS X	55
5.1.2.3 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X	56
5.2 EIV _ COLETORES.....	57
5.3 EIV _ CONCENTRADO CARBONATO E CONCENTRADO RECLENER	62
5.4 EIV _ ADSORVATOS	66
6.0 EIV _ CONCLUSÕES	76
7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	79
8.0 SUGESTÕES TRABALHOS FUTURO	83

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmula do oleato de sódio (Brandão, 2015)	34
Figura 2: Esquema representativo da polaridade da molécula de sabão.....	34
Figura 3: Fórmula geral do sulfossuccinato, mostrando a espécie aniônica ativada. (Brandão, 2015)	35
Figura 4: Célula desmontável, com janelas e juntas de vedação. Também vê-se gral de ágata e pistilo.....	39
Figura 5: Acessório de reflectância difusa (drift).....	40
Figura 6: Espectro de infravermelho _ método de reflectância total atenuada (ATR), prisma de diamante.....	45
Figura 7: Espectro de infravermelho _ método de reflectância difusa (DRIFT), amostra pulverizada.....	46
Figura 8: Espectro de infravermelho _ método de transmissão _ pastilha de KBr.....	47
Figura 9: Esquema de possíveis análises no espectrômetro de infravermelho (FTIR).....	48
Figura 10: Espectro FRX _ Concentrado Carbonato BEB01.....	53
Figura 11: Difratoograma de raios X _ Concentrado Carbonato BEB01.....	54
Figura 12: Espectro FRX _ Concentrado Recleaner BEB01.....	55

Figura 13: Difratoograma de raios X _ Concentrado Recleaner BEB01.....	56
Figura 14: Espectro de infravermelho _ Método Transmissão janela Irtran 4 _ Lupromin 721A com umidade.....	57
Figura15: Espectro de infravermelho _ Método Transmissão janelaKBr_ Lupromin 721A com umidade.....	57
Figura16: Espectro de infravermelho _ Método ATR_ Lupromin 721A seco ao ar livre.....	58
Figura17: Espectro de infravermelho _ Método ATR_ Lupromin 721A seco ao ar livre sem secar.....	58
Figura18: Espectro de infravermelho _ Método Transmissão janela Irtran 4 _ Liacid 1218.....	59
Figura19: Espectro de infravermelho _ Método Transmissão janelaKBr _ Liacid 1218 com umidade.....	60
Figura20: Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid 1218 seco ao ar livre	60
Figura21: Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid 1218 saponificado.....	61
Figura22: Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid1218 seco ao ar livre e Liacid 1218 saponificado.....	61
Figura23: Espectro de infravermelho _ Método ATRD _i _ Concentrado Recleaner BEB01.....	62

Figura24: Espectro de infravermelho _ Método ATRDi _ Concentrado Carbonatos BEB01.....	63
Figura25: Espectro de infravermelho _ Método Drift _ Concentrado Recleaner BEB01_AM17325.....	63
Figura26: Espectro de infravermelho _ Método Drift _ Concentrado Carbonatos BEB01.....	64
Figura27: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr 32leituras _ Concentrado Recleaner BEB01 _ 0,12mg.....	64
Figura28: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01 _ massa de amostra 0,25mg.....	65
Figura29: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01 _ massa de amostra 0,25mg _ número de onda entre 1800 e 1000 cm^{-1}	65
Figura30: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ 500mg/l _ massa de amostra 0,13mg _ números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1}	66
Figura31: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Recleaner BEB01, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ concentração de coletor 1000mg/l _ massa de amostra 0,20mg _ números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1}	66
Figura32: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner BEB01, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra0,13mg_números de onda entre 3100 a 2700 cm^{-1}	67
Figura33: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner BEB01 _ Cominuição 45min adsorção Liacid1218 _ massa de amostra 0,20mg _ concentração de coletor 1000mg/l (espectro verde) __ Concentrado RecleanerBEB01 Cominuição 45min, adsorção	

Liacid 1218 _ massa de amostra 0,13mg _ concentração do coletor 500mg/l (espectro azul) _
números de onda entre 2000 a 1400 cm^{-1}67

Figura34: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner BEB01,
cominuído 15 min, adsorção Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração de
coletor 500mg/l _ números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} AM18116
.....68

Figura35: Espectro de infravermelho _ MétodoTransKBr Concentrado Carbonatos adsorção
Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração do coletor 500mg/l _ números de
onda entre 4000 e 400 cm^{-1}68

Figura36: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01
sem adsorção de coletor (espectro azul) _ Concentrado Carbonato, adsorção Lupromin721A _
massa de amostra 0,11mg _ concentração do coletor 500mg/l (espectro vermelho) _ números
de onda entre 2000 a 400 cm^{-1}69

Figura37: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01 _
cominuído 15 min, adsorção Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração de
coletor 500mg/l _ números de onda entre 3000 a 2850 cm^{-1}69

Figura38: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01,
cominuição 30 min, adsorção Liacid 1218 _ massa de amostra0,24mg _ concentração de coletor
500mg/l _ números de onda entre 2000 a 400 cm^{-1}70

Figura39: Espectro de infravermelho _ Método TransKB _ Concentrado Carbonatos BEB01,
cominuição 30 min, adsorção Liacid 1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de
amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda
entre 3000 e 2800 cm^{-1}70

Figura40: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01,
cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de
amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda
entre 2000 a 400 cm^{-1}71

Figura41: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01,
cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de

amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 1750 e 1500 cm^{-1} 71

Figura42: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 1750 e 1500 cm^{-1} 72

Figura43: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) emassa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} 72

Figura44: Espectro de infravermelho -- Método ATR, prisma de diamante. Amostra de fluorapatita; a) pura; após adsorção de ácidos graxos saponificados, em diferentes valores de pH: b) 5, c) 7, d) 9 and e) 11. Notar como as bandas do carboxilato de cálcio estão nítidas, em pH =11 (espectro e). (CARVALHO et al., 2020)75

LISTA DE TABELAS.

Tabela 1_ Análise química do concentrado carbonatos.....53

Tabela 2_ Análise química do concentrado recleaner.....55

LISTA DE NOTACÕES

AM	Amostra
AQ	Análise química
ATR	Reflectância total atenuada
BEB	Bebedourito
Conc	Concentrado
CsI	Iodeto de céσιο
DFIA	Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas
DEMET	Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
DEMIN	Departamento de Engenharia de Minas
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRIFT	Reflectância difusa
DRX	Difração de raios X
EIV	Espectrometria de infravermelho
FRX	Espectrometria de fluorescência de raios X
FTIR	Espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier
HCl	Ácido clorídrico
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
ICDD	International Center for Diffraction Data
KBr	Brometo de potássio
KCl	Cloreto de potássio
NaOH	Hidróxido de sódio
NPK	Potássio, fósforo, nitrogênio
Recl	Recleaner
UFMG	Universidade Federal de Minas Gerais
ZnSe	Seleneto de zinco

RESUMO

A flotação do minério de fosfato, principal componente básico na produção de fertilizantes, sempre exigiu um olhar mais desafiador, devido às dificuldades do processo para obtenção do produto, que é a apatita. Vários parâmetros são considerados neste processo e o coletor é um dos mais importantes.

Devido a sua importância, este trabalho visou entender melhor o mecanismo de adsorção dos coletores Lupromin 721A e Liacid1218 em partículas de minerais, obtidos por flotação de um minério fosfático, no caso, rocha fresca proveniente de uma mina em Minas Gerais.

Na etapa de caracterização, foram feitas análises químicas semiquantitativa e quantitativa por FRX e análise mineralógica por DRX, cujos resultados foram consistentes com as referências existentes para o tipo de minério em questão.

Dois minerais do grupo da apatita foram identificados: carbonato-hidroxiapatita e fluorapatita. Os principais minerais de ganga são os carbonatos calcita e dolomita.

A espectrometria de infravermelho (EIV-FTIR), principal técnica deste estudo, utilizou-se do método de transmissão e do brometo de potássio (KBr) como meio de suporte, para análise das amostras.

Foi dispendido bastante tempo na preparação de amostras e de coletores, além de ajustes de equipamento, para chegar às condições ideais de análise para detectar as raia dos adsorvatos. Entre estas, somente as raia de estiramento das cadeias de hidrocarboneto dos coletores adsorvidos, entre 2700cm^{-1} e 3000cm^{-1} foram registradas; estas bandas são características e comprovam a adsorção, mas não são diagnósticas do mecanismo envolvido.

ABSTRACT

The flotation of phosphate ore, the main basic component in the production of fertilizers, has always required a more challenging approach, due to the process difficulties to obtain the product, which is apatite. Several parameters are considered in this process and the collector is one of the most important.

Due to its importance, this work aimed to better understand the adsorption mechanism of the Lupromin721A and Liacid1218 collectors in particles of phosphate ore minerals obtained by flotation, in this case, a fresh rock from a mine located in the State of Minas Gerais, Brazil.

In the characterization stage, semiquantitative and quantitative chemical analyzes were performed by XRF and mineralogical analysis by XRD, whose results were consistent with the existing references for the type of ore in question.

Two minerals of the apatite group have been identified: carbonate-hydroxylapatite and fluorapatite. The main gangue minerals are calcite and dolomite carbonates.

Infrared spectrometry (IRS-FTIR), the main technique of this study, used the transmission method and potassium bromide (KBr) as support medium, to analyze the samples.

A long time was spent in preparing samples and collectors, as well as adjusting the equipment, to arrive at the ideal conditions for analysis to detect the adsorbates' bands. Among these, only the bands of the hydrocarbon chains of the adsorbed collectors, between 2700cm^{-1} and 3000cm^{-1} were recorded; these bands are characteristic and prove adsorption but are not diagnostic of the mechanism involved.

1.0 INTRODUÇÃO

O fertilizante é um dos insumos básicos utilizados para aumento da produção agrícola.

O Brasil importa este insumo, pois o país não consegue suprir a demanda nacional.

A empresa Mosaic é hoje, a maior produtora de rocha fosfática e fertilizantes no Brasil.

O Departamento de Fiscalização de Insumos Agrícolas (DFIA/SDA) é o órgão do Ministério da Agricultura responsável pela fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes e corretivos destinados à agricultura brasileira.

O fosfato, juntamente com o nitrogênio e o potássio, compõe o grupo designado por agrominerais, sendo todos matérias-primas minerais com produção nacional insuficiente, dependendo fortemente de importações para sua utilização no Brasil. São matérias-primas de grande importância, pois estão no elo-base da cadeia dos fertilizantes químicos NPK, insumos fundamentais da agricultura.

A produção brasileira de rocha fosfática está localizada nas regiões Sudeste e Centro-Oeste, próxima aos principais mercados consumidores. Novas minas e projetos estão em estudo ou início de produção nas regiões Nordeste e Sul, porém não se prevê a descentralização da oferta, pois estas jazidas não são de grande envergadura. O parque produtivo compõe-se de 11 minas e 9 usinas, com capacidades de produção predominantemente de portes grande e médio. (Relatório Técnico 53 Perfil do Fosfato, 2009)

Os recursos de rocha fosfática ocorrem principalmente como fosforitos sedimentares marinhos. Os maiores depósitos sedimentares são encontrados no norte da África, China, Oriente Médio, e os Estados Unidos. As ocorrências ígneas significativas são encontradas no Brasil, Canadá, Finlândia, Rússia e África do Sul. Também foram identificados grandes recursos de fosfato nas plataformas continentais e nos montes submarinos no Oceano Atlântico e no Oceano Pacífico. Dragas de mineração de depósitos de rocha fosfática no mar de Namíbia e Nova Zelândia estão sendo planejadas para começar a

operar antes de 2020. Os recursos mundiais de fosfato de rocha são estimados em mais de 300 bilhões de toneladas. (USGS, 2015, citado por Avelar, 2015.)

A capacidade mundial de produção de rocha fosfática foi projetada para aumentar gradualmente a partir de 225 Mt em 2014 para 258Mt em 2018. A maior parte desse aumento de produção foi baseada na expansão das minas existentes em Marrocos e com o desenvolvimento de uma nova mina na Arábia Saudita. O restante é representado por minas existentes na Jordânia, Cazaquistão, Peru, Rússia e Tunísia (Avelar, 2015).

Segundo números oficiais, o Brasil detinha, em 2007, 319 milhões de toneladas de P_2O_5 contido em reservas medidas mais indicadas, localizadas em Minas Gerais (67%), Goiás (14%) e São Paulo (6%). A principal jazida é a de Tapira (MG), seguida das reservas de Patos de Minas (MG), Araxá (MG), Catalão (GO) e Cajati (SP). As pesquisas em curso poderiam ampliá-las para 350 milhões de toneladas.

Os depósitos de fosfato pertencentes à Mosaic Fertilizantes estão localizados na Província Ígnea do Alto Paranaíba (PIAP), conhecida por contemplar depósitos bem conhecidos de commodities estratégicas, como fosfato, nióbio e terras-raras. São depósitos minerais associados a carbonatitos, que por definição são rochas ígneas compostas por mais de 50% de carbonatos, e podem ocorrer isoladamente ou juntamente com rochas silicáticas, formando complexos alcalino-carbonáticos (RIBEIRO et al., 2014). Os depósitos mais conhecidos dessa província são Catalão I e II, Salitre I e II, Tapira, Serra Negra e Araxá.

O minério sílico-carbonatado é encontrado dentro dos depósitos alcalino-carbonáticos em Catalão e Araxá, corresponde ao minério situado no horizonte de rocha semi-intemperizada. Um pouco acima desse minério no perfil de intemperismo tem-se o micáceo que é o minério situado no horizonte isalterítico, cujo carbonato já foi lixiviado, mas as micas ainda estão preservadas. E acima do micáceo, denomina-se oxidado o minério situado no horizonte isalterítico, cujos carbonatos e micas já foram lixiviados, e apenas os minerais mais resistentes estão preservados, tais como apatita e magnetita

(GRASSO & CAMISASSA, 2013). Atualmente esses minérios são classificados a partir de critérios químicos, mas isso pode acarretar problemas nas limitações desses horizontes devido à confusão de identificação de minerais portadores dos mesmos elementos (micas/argilas, carbonatos e piroxênios/anfibólios).

Devido a sua mineralogia e a localização em regiões tropicais, esses depósitos encontram-se bastante intemperizados. A sua mineralogia original encontra-se preservada na rocha fresca (base do manto de intemperismo) e, a dezenas e centenas de metros de espessura acima, encontram-se os depósitos residuais de Nb, P, Ti e terras-raras, que são explotáveis. A causa é que o principal responsável pelo enriquecimento desses minerais é o intemperismo, uma vez que os demais minerais como carbonatos são lixiviados nesses processos. (RIBEIRO et al., 2014).

A rocha fosfática, depois de extraída, é tratada para atingir um teor contido em P_2O_5 adequado, sendo comercializada na forma de concentrados fosfáticos, que contêm entre 30% e 38% de P_2O_5 , sendo estes as fontes primárias e únicas de fósforo dos fertilizantes. (AVELAR, 2015).

O beneficiamento de minérios de fosfato por flotação tem tido um papel importante no processo de concentração desde a década de 1920, quando se tornou possível recuperar partículas finas de apatita. Outros métodos de beneficiamento (por exemplo, calcinação, lixiviação ácida e separação magnética), aplicados na indústria, têm certas limitações e desvantagens, quando comparada com a flotação. Alguns depósitos de fosfato sedimentar ricos em carbonato são processados por calcinação e por lixiviação ácida em áreas de baixo custo de energia e de recursos hídricos limitados. Porém essa técnica é limitada a depender do conteúdo de dolomita e o custo de energia na localidade (SIS, 2003, citado por AVELAR, 2015).

Variados tipos e estruturas de reagentes podem ser utilizados na flotação de fosfato como coletores, depressores e reagentes auxiliares, seja como flotação direta ou reversa. Na

flotação direta, a apatita é flotada em pH básico, usualmente com coletores catiônicos e depressores para os minerais de ganga. Na flotação catiônica reversa, minerais de ganga silicática são flotados com pH neutro, usando um coletor catiônico do tipo amina. E no caso de flotação reversa aniônica, realiza-se a flotação de carbonatos com um coletor aniônico, em pH ácido, enquanto a apatita é deprimida com depressores adequados. (TANAKA, 1988, apud SIS, 2003).

A separação por flotação de minérios fosfáticos não é uma tarefa simples, devido ao fato de que minerais como apatita, calcita, barita, fluorita e scheelita possuem química de superfície similar, o que dificulta a seletividade. Isso ocorre devido à presença dos mesmos cátions, ou semelhantes, na estrutura cristalina. Geralmente, os ácidos graxos saponificados são utilizados como coletores e é comum as usinas industriais fazerem uso de flotação direta do mineral de interesse, seguida de várias etapas. Porém, devido a essa semelhança na superfície, atualmente, ainda é um desafio a flotação seletiva de apatita na presença de carbonatos, o que é comum nos depósitos de complexos alcalinos brasileiros, nas tipologias com grau de intemperismo baixo.

Realmente, calcita, dolomita e apatita representam o principal desafio de flotação seletiva. Além disso, as dificuldades encontradas nesse processo vão além das semelhanças da química de superfície, pois também as propriedades eletrocinéticas e de dissolução destes minerais respondem de forma semelhante a coletores aniônicos e catiônicos (SOMASUNDARAN, 1985). A forma de dissolução de minerais pode desempenhar um papel importante na natureza das interações que ocorrem na região interfacial e, portanto, impacta na eficiência no processo de flotação. (AVELAR, 2015).

Devido a esses problemas, há necessidade de um estudo mais minucioso deste tipo de minério, onde o propósito principal deste trabalho é estudar e avaliar detalhadamente a adsorção de coletores sintéticos no mineral apatita e nos principais minerais de ganga, os carbonatos: calcita e dolomita. Estes minerais são os principais componentes do minério fosfático denominado “rocha fresca”, que tem grande reserva em minas situadas em Minas Gerais. Em várias situações, utilizam-se coletores específicos, denominados pelas

empresas que os comercializam de Lupromin 721A e Liacid 1218. Nesta pesquisa, foi feito o emprego da espectrometria de infravermelho como principal análise instrumental.

Estes coletores apresentaram resultados promissores, mas não definitivos, na busca de seletividade para a produção de concentrados relativamente puros de apatita em testes preliminares.

2.0 OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi estudar e avaliar detalhadamente a adsorção de coletores sintéticos no mineral apatita e nos principais minerais de ganga, os carbonatos: calcita e dolomita. Estes minerais são os principais componentes do minério fosfático denominado “rocha fresca”, que tem grande reserva em minas do Estado de Minas Gerais.

2.1 Objetivos específicos

Realizar a caracterização mineralógica e química dos produtos de flotação do minério apatítico denominado rocha fresca, ocorrente em minas em Minas Gerais.

Estabelecer rotas eficientes para a preparação de amostras para análise de adsorção por espectrometria de infravermelho, em amostras derivadas do minério apatítico denominado rocha fresca.

Determinar as melhores condições instrumentais de trabalho para as amostras citadas acima, tais como: melhor método na espectrometria de infravermelho (ATR, Drift ou Transmissão), granulometria e massa ideais de análise.

Contribuir para explicar o mecanismo de adsorção dos coletores nestes produtos de flotação.

Verificar, a partir de qual concentração (limite de detecção), é possível identificar raias confiáveis de adsorvatos, utilizando a espectrometria de infravermelho, para as amostras em estudo.

Estudar e avaliar detalhadamente a adsorção de um coletor sintético e um de origem natural no mineral apatita e nos principais minerais de ganga, os carbonatos calcita e dolomita.

3.0 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Rocha fosfática

Embora o Brasil seja um país bem competitivo na produção agrícola, grande parte do fertilizante utilizado neste segmento é importado.

O fósforo é um dos elementos importantes para o desenvolvimento da raiz das plantas, daí o emprego e grande demanda de adubos fosfatados.

Segundo o relatório do DNPM 2017, os preços dos fertilizantes no primeiro semestre de 2017, quando comparados ao mesmo período de 2016, evidenciaram reduções médias de 16,7% (rocha fosfática).

No boletim do setor mineral de fevereiro de 2020 elaborado pela secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral do Ministério de Minas e Energia, indica que as exportações do setor mineral (engloba minérios e transformados) somaram US\$ 51 bilhões ou 22% do total de exportações brasileiras, que alcançaram US\$225,3 bilhões no ano passado. O saldo comercial do setor mineral foi US\$24,5 bilhões, pouco mais que a metade do saldo total do país, que foi US\$48 bilhões de acordo com a mesma fonte. Os fertilizantes (fosfato, potássio e enxofre) continuam pesando negativamente na balança comercial do setor mineral, tendo respondido por um déficit de US\$3,77 bilhões em 2019, sendo US\$181,4 milhões do fosfato, US\$3,4 milhões do potássio e US\$191,3 milhões do enxofre (Brasil Mineral, 2020).

3.1 1 Formação da rocha

Os complexos alcalino-carbonatíticos originam-se no manto superior e são importantes fontes de diversos tipos de minérios, como fosfato, nióbio, titânio, terras-raras,

vermiculita, barita e cobre, entre outros. Alguns dos depósitos mais importantes dessas substâncias no mundo são associados a carbonatitos.

No Brasil, a principal fonte de fosfato para as indústrias químicas e de fertilizantes são as jazidas magmatogênicas, com importante enriquecimento supergênico, associadas a complexos alcalino-carbonatíticos. (GRASSO, 2015). Depósitos associados a esses complexos são lavrados utilizando rotas de processo que transformam as matérias-primas (minérios) em produtos economicamente viáveis.

No Brasil, cerca de 80% das jazidas de fosfatos são de origem ígnea, relacionadas a ambientes geológicos vulcânicos, com presença acentuada de carbonatos e minerais micáceos, com baixo teor de P_2O_5 . Por outro lado, os depósitos de origem sedimentar (20%) ocorrem no Nordeste, principalmente em Pernambuco e Bahia, e em outros estados, como Minas Gerais, município de Lagamar. Há grandes ocorrências de jazidas de concentração residual nos municípios de Anitápolis (SC), Pirocaua e Trauíra (MA) (SOUZA, 2008).

Mineralogicamente, minérios fosfáticos de origem ígnea são normalmente constituídos de apatita, argilominerais, magnetita, hematita, minerais hidroxilados de ferro, barita, quartzo, carbonatos (calcita e dolomita), fosfatos secundários de alumínio e ferro, micas e minerais de titânio. A maioria dos minerais de fósforo pertence ao grupo da apatita ($Ca_5(Cl, F, OH)(PO_4)_3$), um fosfato cristalino de cálcio com cloro, flúor ou hidroxila, de brilho vítreo, dureza 5,0 (escala de Mohs), cor variável e densidade entre 3,0 a 3,2 g.cm⁻³ (KLEIN & DUTROW, 2012).

Na lavra de jazidas de fosfato ígneo, como no complexo Araxá, o minério inicialmente explotado foi uma porção relativamente rasa do manto de intemperismo, oxidada e aparentemente homogênea. Com o aprofundamento das cavas, a lavra aproximou-se da rocha fresca, acarretando diminuição dos teores dos minérios, significativas mudanças em suas características físicas e químicas. Isto causou, então, queda de rendimento mássico, gerando impactos negativos na produção de concentrados fosfáticos. Segundo GRASSO (2015), estas mudanças são uma característica inerente a esse tipo de

mineralização, porque o minério é mais heterogêneo e possui maior conteúdo de minerais contaminantes à medida que se aproxima da rocha fresca. O complexo de Araxá apresenta importância peculiar, devido à crescente dificuldade encontrada pelas áreas de engenharia de lavra e processo em produzir concentrados fosfáticos a partir dos minérios heterogêneos próximos à rocha fresca e a crescente necessidade de atuar com todos os tipos de minérios remanescentes.

Os carbonatos ficam mais abundantes com a aproximação da rocha fresca. O minério com carbonato quase não foi lixiviado no intemperismo, tendo menor fator de enriquecimento supergênico e mais baixo teor de P_2O_5 . Minérios com carbonato têm características metalúrgicas distintas, pois os carbonatos são contaminantes importantes no processo de concentração mineral, dificultando muito o alcance da seletividade no processo de concentração por flotação.

Três principais tipos de magma (silicático, carbonático e fosfático) são descritos em complexos carbonatíticos, embora nem sempre todos ocorram juntos. Cada tipo de magma pode gerar diferentes produtos durante a sua evolução, definindo séries petrogenéticas distintas. Dentre os magmas silicáticos, o tipo de série petrogenética que ocorrerá depende fundamentalmente da afiliação geoquímica. Uma das séries silicáticas mais comuns em complexos carbonatíticos é a ijolítica, que corresponde às rochas plutônicas derivadas da diferenciação de magmas parentais nefeliníticos. Por outro lado, um número mais restrito de ocorrências, associadas a magmas alcalinos ultrapotássicos, como kamafugitos, caracteriza-se pela presença dos equivalentes plutônicos que formam a série bebedourítica (GRASSO, 2015).

3.1.1.1 Série Bebedourítica

TRÖGER (1928), citado por (GRASSO, 2015), definiu bebedourito como um clinopiroxenito rico em perovskita, com cerca de 54% de diopsídio, 21% de flogopita, 14% de perovskita, 10% de minerais opacos e quantidades acessórias de apatita, feldspato potássico e olivina. A área tipo do bebedourito é a Serra do Salitre (MG), ou seja, o complexo alcalino-carbonatítico de Salitre, na APIP. Presentemente, bebedouritos foram

identificados em todos os complexos da Província. Embora a composição típica descrita por Tröger contenha pouco mais de 50% de diopsídio, estudos recentes sobre bebedouritos na APIP (BROD, 1999; RIBEIRO, 2008; GRASSO, 2010; BARBOSA et al., 2012a) mostram que muitas das suas variações petrográficas envolvem uma mineralogia variada, em que nenhum mineral atinge mais de 50% modal. Por exemplo, em diversos bebedouritos de Salitre e Tapira, a apatita é uma fase essencial, e não acessória. A classificação de bebedouritos não é uma tarefa simples, tendo em vista sua composição modal muito variável e envolvendo minerais que não fazem parte dos esquemas de classificação usuais.

3.1.1.2 Série Carbonatítica

Carbonatitos são classificados com base no carbonato predominante (LE MAITRE, 2002). Assim, rochas com mais de 50% de carbonato, nas quais a calcita é predominante, são classificadas como carbonatito. Regra similar se aplica a carbonatitos com domínio de dolomita. Duas exceções notáveis são os carbonatitos formados por carbonatos alcalinos, denominados natrocarbonatitos, e os formados predominantemente por ankerita e/ou siderita, denominados ferrocronatitos. Na impossibilidade de identificar o carbonato, WOOLLEY & KEMPE (1989) recomendam a utilização de critérios químicos para classificar os carbonatitos.

3.1.1.3 Série Foscorítica

Os foscoritos ocorrem principalmente na região nordeste da mina do Barreiro e consistem em diques encaixados predominantemente em carbonatitos e, subordinadamente, em bebedouritos. São rochas de coloração cinza escura, textura fanerítica média a grossa, estrutura geralmente maciça ou com bandamento magmático, cortadas por numerosos veios de carbonatos. São rochas caracterizadas por ampla variação modal na quantidade de apatita, olivina, flogopita e magnetita, além de carbonato intersticial. Tetraferroflogopita e clorita são produtos da alteração metassomática, enquanto pirocloro

e pirita são as principais fases acessórias observadas. Os foscoritos estão fortemente metassomatizados, como pode ser constatado a partir da alteração de olivina e flogopita para tetraferroflogopita e feições de alteração no contato entre os minerais da rocha e os veios de carbonato (GRASSO, 2015).

3.1.1.4 Intemperismo

Na maioria dos depósitos brasileiros, incluindo Araxá e Catalão I, boa parte dos minérios é residual, enriquecido pela alteração laterítica. Nesses casos, o processo de laterização age, por um lado, concentrando a apatita nos primeiros estágios de intemperismo e, por outro lado, promovendo modificações químicas e morfológicas em toda a paragênese mineral, sendo que essas geram dificuldades na recuperação industrial do minério (TOLEDO et al., 2004a). Nesse sentido, problemas associados à presença de filossilicatos no beneficiamento de fosfatos foram encontrados em algumas usinas, resultando em perdas da ordem de 20% na recuperação de P_2O_5 . Em razão dos tipos de filossilicatos presentes em um determinado depósito, podem ocorrer vários problemas tais como contaminação dos concentrados de apatita ou, para o caso de micas mais alteradas, geração de lamas nas condições usuais de atrição da célula mecânica de flotação, podendo tornar o processo menos seletivo.

O primeiro passo para a melhora desse processo está centrado em trabalhos de base, visando ao conhecimento da paragênese desses minerais e sua evolução no perfil de alteração, proporcionando assim substrato significativo para posteriores trabalhos relacionados à extração e ao beneficiamento do minério.

Rochas frescas somente podem ser encontradas em profundidade por meio de furos de sondagem ou pontualmente nos níveis inferiores das frentes de lavra (AVELAR, 2015).

3.2 Minerais principais

3.2.1 Apatita

É o nome genérico dado ao grupo de minerais cuja composição geral é fosfato de cálcio, podendo ser hidratado e conter flúor ou cloro ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$), sendo o mais frequente a hidroxilapatita. Suas variantes podem ser fluorapatita, clorapatita e carbonatoapatita. Cristaliza-se no sistema hexagonal, classe dipiramidal.

A apatita é um mineral onde as substituições na rede cristalina são muito comuns e variadas, sendo difícil a observação de espécies naturais puras. Segundo MCCLELLAN (1980), as substituições de íons nos sítios da apatita são mais uma regra do que uma exceção. Essas substituições têm sido estudadas tanto em amostras naturais como em produtos sintéticos, sendo verificado que são possíveis substituições 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.

As substituições mais comuns consistem na troca do íon fosfato pelo íon carbonato e a substituição do cálcio por estrôncio e elementos de terras-raras. Ocorrem também substituições importantes do F^- por OH^- . Uma técnica instrumental excelente para identificação de algumas substituições de íons na estrutura da apatita é a espectrometria de infravermelho. O espectro infravermelho das apatitas é caracterizado pelas vibrações dos grupos iônicos PO_4 .

3.2.2 Calcita

É um carbonato de cálcio com composição 53,0% CaO , 44,0% CO_2 e fórmula química CaCO_3 . O sistema cristalino é trigonal, classe escalenoédrica. É sabido que os minerais

que possuem carbonatos, quando reagidos com ácidos formam o CO_2 , produzindo um efeito efervescente. Pode-se distinguir a calcita da dolomita pela efervescência em HCl e da aragonita por ter menor densidade. (KLEIN & DUTROW, 2012).

A calcita é um dos minerais mais comuns, empregada na agricultura, por possuir caráter alcalino, atua como regulador de pH em solos ácidos. Além disso está presente também na indústria da fabricação de papel e construção civil, na fabricação de cimentos e cal para argamassas.

3.2.3 Dolomita

Sua fórmula química é $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ com 30,4% CaO, 21,7% MgO, 47,7% CO_2 . Cristaliza-se no sistema trigonal, classe romboédrica. Este mineral ocorre principalmente sob a forma de calcário dolomítico ou mármore dolomítico em porções rochosas extensas, possivelmente formado a partir de calcários pela substituição do cálcio pelo magnésio. Usado como corretivo de solos ácidos, pedra de construção, fonte de magnésia, entre outros.

3.3 FLOTAÇÃO

Métodos de concentração de minérios fosfáticos por flotação

Nos fosfatos de origem ígnea, o principal portador de fósforo é a apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{Cl},\text{OH})$). Os minerais de ganga típicos são quartzo, carbonatos, micas e argilas. A apatita também pode ocorrer como mineral de ganga em minérios de ferro. Os depósitos exploráveis de minérios fosfatados tem 7%, no mínimo, de P_2O_5 ou cerca de 17

% de apatita. Os concentrados obtidos têm 38-42% P_2O_5 ou 87-97% de apatita e a recuperação de apatita é cerca de 80-90% (PERES et al., 2007).

O tamanho de liberação típico desses minerais está em torno de 250 μ m. Em muitos casos, é feita a subsequente deslamagem (<10-20 μ m ou mais fino) usando ciclones. Grande quantidade de finos resulta em elevada área superficial que, eventualmente, são responsáveis pelo elevado consumo de coletor e conduzem a formação de uma espuma consistente (stiff froth). As lamas também diminuem a seletividade e recuperação da apatita. Se há minerais de ferro presentes, estes podem ser removidos via separação magnética para prevenir a flotação não desejada. Nos anos 90 a tecnologia de flotação em colunas para recuperação de lamas foi aplicada no Brasil em Catalão (GO) e Tapira (MG) (Fosfertil), Cajati (SP, Bunge) e Copebrás (Catalão, GO).

Após a preparação da alimentação da flotação, como foi previamente descrito, um depressor para silicatos e/ou carbonatos é condicionado com o minério, geralmente em polpa contendo alta fração de sólidos (70%) por cerca de 3 minutos. O silicato de sódio é usado como depressor da ganga silicatada e o amido gelatinizado é usado como depressor para os carbonatos. Após a adição desses reagentes, o pH da polpa é ajustado em 10-10,5.

No estágio seguinte, a polpa é diluída até 20-30% de sólidos, o coletor é adicionado e o sistema é novamente condicionado por cerca de 2 minutos. A maioria das plantas industriais usa ácidos graxos como coletor. O circuito de flotação usualmente contém um rougher, um scavenger e alguns estágios cleaner. (PERES et al., 2007)

Uso do gás carbônico (CO₂) na flotação de oximinerais

Os gases têm um papel importante na flotação, embora pouco investigado. KUMARET al. (1971) descrevem que a flotação de calcita e apatita com oleato pode ser melhorada na presença de dióxido de carbono. Os autores testaram algumas amostras puras de

carbonatos, e o que apresentou melhoria significativa foi a calcita; segundo eles, pode-se afirmar que a melhoria da recuperação de flotação de calcita ocorre devido à indução de carga positiva sobre a interface de calcita, o que conduz a um aumento da atração eletrostática e de adsorção do coletor aniônico.

A utilização de dióxido de carbono no lugar do ar para melhorar a recuperação da flotação de calcita e magnesita com baixa concentração de coletor (oleato de sódio) não ocorre somente pela redução do pH, pois reações específicas de dióxido de carbono com cátions na superfície dos carbonatos são indicadas. (BISWAS, 1966)

MEHROTRA & SIVARAMAKRISHNAN (1986), patentearam um processo de flotação para diminuir as concentrações de carbonato no concentrado de rocha fosfática. Este processo consiste em um condicionamento do minério fosfático (>1% de carbonato) em meio aquoso com uma quantidade suficiente de CO₂. Após esse condicionamento, adiciona-se um coletor aniônico e o processo de flotação é feito em ar ou CO₂, e a apatita é deprimida.

REZENDE et al. (2011) patentearam um processo de flotação de minério de fosfato com ganga carbonática (sílico-carbonatado), onde o minério é moído e deslamado, e acondicionado com um depressor (fubá de milho gelatinizado) e, posteriormente, um coletor a base de sulfossuccinato é adicionado. Durante a flotação, adiciona-se o gás carbônico. No caso do minério sílico-carbonatado de Araxá, este processo requer que previamente faça-se a flotação dos carbonatos através do uso de um coletor de ácido graxo de cadeia curta e utilização de gás carbônico. Neste caso, flota-se primeiramente parte dos carbonatos e, em seguida, faz-se a flotação da apatita com o coletor sintético. E as etapas de britagem, moagem e deslamagem são basicamente as mesmas do minério oxidado (normal), com diferença apenas na etapa de flotação.

Verifica-se que ainda há muitas dúvidas e áreas de sombra nos efeitos e mecanismo de atuação do CO₂, principalmente combinado com o uso de reagentes como os

sulfossuccinatos e depressores como o amido e a carboximetilcelulose. (BRANDÃO, 2015)

3.3.1 ÁCIDOS GRAXOS

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos que apresentam o grupo carboxila (COOH) ligado a uma longa cadeia alifática, saturada ou insaturada. São compostos orgânicos, pois contêm carbono e hidrogênio em suas moléculas. Geralmente, o número de carbono é par, muito raramente é ímpar. Estes ácidos são produzidos quando as gorduras são quebradas, no processo de cisão ou saponificação. Os ácidos graxos são encontrados em óleos vegetais e gorduras animais. São altamente insolúveis em água.

A maioria dos ácidos graxos tem um nome usual associado a sua origem e/ou função. As cadeias de hidrocarboneto podem ser classificadas de acordo com o tamanho (curta, média, longa) ou com o número de ligações duplas, inclusive zero: saturados, monoinsaturados e poli-insaturados.

3.3.1 1 Ácidos graxos saturados

Os lipídios ou ácidos graxos saturados são geralmente encontrados na forma sólida à temperatura ambiente. As gorduras contendo quantidade alta de ácidos graxos saturados são conhecidas como gorduras saturadas. Podem ser encontradas em produtos de origem animal como banha, manteiga, gordura das carnes e dos peixes. Uma exceção é feita para a gordura do coco, que é rica em ácidos graxos saturados, com número de carbono principalmente de 12 e 14, apesar de ser um alimento de origem vegetal.

3.3.1 2 Ácidos graxos insaturados

São normalmente encontrados na forma líquida (óleo) em temperatura ambiente e em

produtos de origem vegetal, exceto para os óleos de peixe, que também são ricos em ácidos graxos insaturados, apesar de serem produtos de origem animal.

Quando o ácido graxo possui uma única dupla ligação, é conhecido como monoinsaturado; se contém duas ou mais ligações duplas é denominado poli-insaturado.

As gorduras poli-insaturadas são muito oxidáveis e instáveis.

Na natureza, os lipídios mais abundantes são os óleos e as gorduras. Lipídios, também chamados de gorduras, são biomoléculas orgânicas compostas, principalmente por hidrogênio, oxigênio e carbono. Os lipídios possuem a característica de serem insolúveis em água. Porém são solúveis em solventes orgânicos, tais como éter, álcool, benzina, etc.

Essas substâncias são formadas a partir da associação de uma molécula de glicerol com três unidades de ácidos graxos. É por isto que os óleos e as gorduras são ésteres de glicerol. Eles também são chamados de triglicerídeos, triacilglicerídeos, triglicérides ou ainda de triacilgliceróis.

A distinção entre óleo e gordura é realizada com base apenas no estado físico, ou seja, os triglicerídeos que se apresentam como líquidos, à temperatura ambiente, são conhecidos como óleos e os sólidos são geralmente chamados gorduras (CAIRES, 1992).

Como os triglicerídeos são formados por ácidos graxos, então o processo inverso, a hidrólise, origina uma mistura de diferentes ácidos graxos com proporções diferentes.

A quebra dos triglicerídeos em ácidos graxos é feita através de tratamento alcalino e a quente. Nesta reação o glicerol é liberado e ocorre a formação de sais de ácidos graxos,

que são formados pela incorporação do sódio à molécula de ácido graxo. Denominam-se estes sais de sabões e a reação de saponificação.

Os sabões são importantes na flotação por apresentarem duas partes (cabeça polar e cauda de cadeia de hidrocarboneto) com características bem distintas. Devido à formação por íons, a cabeça (carboxílica) do sabão é altamente polar. Por ser polar, esta tende a contribuir para a molécula se dissolver em água (água também é polar). Esta cabeça da molécula possui caráter hidrofílico, que significa afeição por água. A extremidade, cadeia hidrocarbônica com vários grupos metileno e 1 grupo metil, é acentuadamente apolar, tem caráter hidrofóbico, isto é, aversão à água.

A molécula é representada como na figura 1.



Figura 1: Fórmula do oleato de sódio (Brandão, 2015)

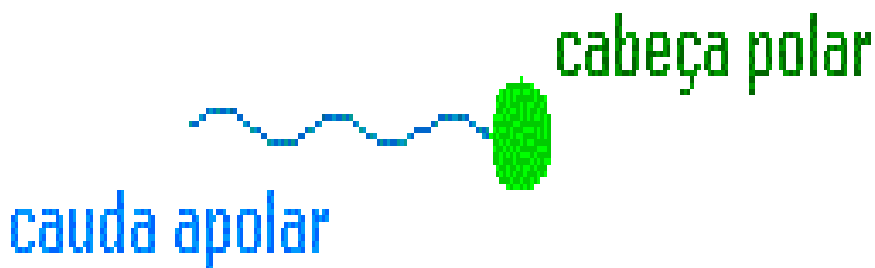


Figura 2: Esquema representativo da polaridade da molécula de sabão.

A cabeça interage com a água e a cauda com óleos e gorduras. Quando o sabão entra em contato com a água, a parte com aversão à água gera uma configuração de micela, que é uma proteção ao contato com a água que é altamente polar. (CARVALHO, 2013).

3.3.1 3 Sulfossuccinatos

Esses coletores são importantes, pois há relatos de sua utilização prática ou investigativa no processamento de minérios fosfáticos.

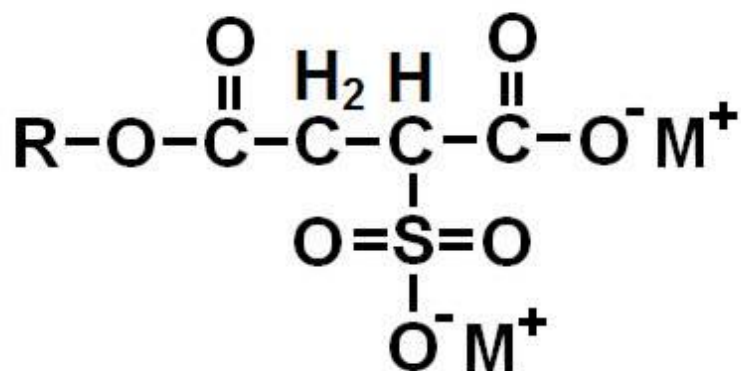


Figura 3: Fórmula geral do sulfossuccinato, mostrando a espécie aniônica ativada. (BRANDÃO, 2015)

3.4 Espectrometria de infravermelho – EIV

A espectrometria de infravermelho (EIV) é um método analítico que tem ampla aplicação na química orgânica e atualmente, com o desenvolvimento dos espectrômetros com transformada de Fourier (FTIR), também no estudo de minerais e compostos inorgânicos. Ela fornece resultados qualitativos e quantitativos e pode ser utilizada na análise de amostras gasosas, líquidas e sólidas (cristalinas e amorfas) (BRANDÃO et al., 1990).

No caso de espécies mineralógicas, a EIV pode ser uma técnica fundamental, fornecendo a “impressão digital” dos minerais e geralmente pode ser utilizada como técnica complementar para outros métodos analíticos. O espectro de infravermelho de um

composto, que é uma propriedade característica, fornece informação básica sobre as ligações interatômicas também sobre a estrutura do cristal. A EIV permite, em certos casos, melhores identificações de minerais de baixa cristalinidade, com altos índices de substituição no retículo ou materiais amorfos.

A identificação de uma substância através de um espectro infravermelho é feita comparando-se um espectro de uma amostra padrão, geralmente obtidos através das fontes de referência existentes para espectros de infravermelho obtidos na literatura, ou através de fontes comerciais, com o espectro da amostra a ser identificada (BRANDÃO et al., 1990).

Esta técnica analítica é certamente uma das mais importantes para o químico moderno. Sua área de aplicação envolve o estudo de polímeros, identificação de compostos inorgânicos e orgânicos, análise de mistura complexas como gasolina e poluentes atmosféricos, controle de qualidade de produtos diversos, estudo de semicondutores, transporte de moléculas bioativas em tecidos vivos, mecanismos de catálise etc. (BARBOSA, 2011).

O princípio do método consiste na vibração dos átomos constituintes das moléculas. Esses átomos vibram uns em relação aos outros e as ligações químicas funcionam como molas que os conectam. Cada molécula possui seu conjunto de frequências vibracionais, porém diferentes moléculas apresentam diferentes conjuntos de vibrações. As frequências de vibração das ligações químicas dos compostos orgânicos e minerais estão na mesma faixa de frequência da região espectral do infravermelho, fazendo com que a EIV tenha grande importância como método analítico. Desse modo, as bandas de absorção que aparecem no espectro IV são produzidas pela interação da radiação IV com as vibrações dos átomos ou rotações do sistema molecular (CHIA & RICKETTS, 1988). Essas bandas são utilizadas na identificação dos compostos orgânicos, inorgânicos e minerais, especialmente na faixa entre 4000 e 600 cm^{-1} .

Os instrumentos de infravermelho medem o espectro de vibração de uma amostra, através da passagem da radiação IV por ela e registram quais os comprimentos de onda que foram absorvidos e qual a extensão desta absorção. Uma vez que a quantidade de energia absorvida também é função do número de moléculas presentes, o instrumento IV fornece informação tanto qualitativa quanto quantitativa. O espectro obtido é uma propriedade fundamental da molécula e pode ser utilizado tanto para caracterizar a amostra como também para determinar sua concentração.

3.4.1 Preparação das amostras para a espectrometria de infravermelho

A obtenção de um espectro infravermelho de boa qualidade é de suma importância. Esta característica pode ser conseguida aliando o tipo de métodos e as técnicas de preparação das amostras. A escolha do método depende principalmente do estado físico (gasoso, líquido ou sólido) da amostra, sendo mais comum a utilização do método da pastilha de sal (em geral KBr) ou da reflectância difusa, para amostras sólidas particuladas.

O preparo correto da amostra é de fundamental importância, principalmente se a amostra estiver úmida e/ou contiver mineral com água na estrutura.

O brometo de potássio (KBr) também tem seu lugar de importância, pois absorve água facilmente, já que é um sal muito higroscópico. Assim, é preciso haver desidratação periodicamente ou sempre que for necessário.

Para amostras líquidas, o principal método usado é a da célula desmontável.

A manipulação das amostras e dos solventes usados, a limpeza do gral e das peças e acessórios utilizados para a análise é crucial, pois impacta na qualidade e confiabilidade dos resultados.

3.4.2 Método de transmissão

O método mais antigo e clássico para a obtenção de espectros no infravermelho é o de transmissão. Neste caso, a radiação passa através da amostra, sendo parte absorvida e parte transmitida. Este método pode ser utilizado para o estudo de amostras sólidas, líquidas e gasosas. Em todos os casos, as amostras devem ser colocadas em uma célula, cuja janela seja transparente na região de trabalho da espectrometria de infravermelho (BARBOSA, 2011).

Amostras sólidas

No caso do método da pastilha de sal (brometo de potássio ou iodeto de cézio), o método consiste em tomar uma amostra sólida finamente pulverizada e dispersá-la com o haleto alcalino num gral, seguido de sua prensagem, formando uma pastilha transparente (em geral com 13mm de diâmetro e espessura máxima de 1mm). A quantidade de material utilizado é geralmente 2mg de amostra para 300mg de sal. Para preparação das pastilhas utiliza-se um molde evacuável, de aço inoxidável, uma prensa de laboratório de até 12 toneladas, uma bomba de vácuo capaz de atingir 1 a 2mm Hg.

Amostras líquidas

O método utilizado neste trabalho é uma variação do método usual, que se fez necessário para obtenção dos objetivos, que é o de células seladas desmontáveis em conjunto com janelas (Figura 6), escolhidas de acordo com o tipo de análise desejada.

Existem diversos materiais disponíveis comercialmente que são utilizados nas janelas dessas células, sendo a janela de Irtran-4 (ZnSe) a mais comum e de melhor preço/benefício no mercado.

A célula consiste em um par de janelas, separadas por um espaçador, amortecidas e vedadas por um par de borrachas (juntas de vedação) ou outro material para evitar que a janela seja danificada (Figura 6).



Figura 4: Célula desmontável, com janelas e juntas de vedação. Também vê-se gral de ágata e pistilo.

O procedimento é o seguinte: com metade da célula já montada, coloca-se uma gota do líquido sobre uma das janelas e, em seguida, põe-se por cima a outra janela com bastante cuidado, terminando-se a montagem. O tamanho (ou seja, o volume) da gota deve ser variado, dependendo do espectro obtido, tendo em vista que não é usado espaçador.

Não devem ser negligenciadas as propriedades da amostra, quando for feita a escolha da janela, pois ela tem que ser compatível com a amostra e com a análise que se pretende fazer. Um exemplo é quando a amostra contiver água: neste caso, não se deverá usar janela de KBr, que é solúvel, mas sim a de ZnSe, que é insolúvel em água.

O método da reflexão difusa consiste em coletar o feixe da radiação IV que foi refletido difusamente pelas partículas da amostra, não sendo considerados os componentes da radiação transmitido e refletido especularmente.

Um dos acessórios usados está mostrado na figura 7. Este esquema utiliza 6 espelhos planos, onde um deles (1) possui dupla face. O único refletor esférico (4) possui o papel de focar o feixe incidente na amostra também de coletar o feixe refletido com um poder de condensação de 8x. O ângulo de incidência é de 38° , reduzindo o componente de reflectância especular do KBr (ou KCl) a não mais do que 5%. A preparação da amostra é bastante simples, necessitando-se de quantidades extremamente pequenas do pó da amostra (até alguns μg), que são compactadas sobre um leito de KBr (ou KCl, CsI), sem necessidade de prensa e bomba de vácuo. Caso seja possível, para se reduzir as distorções devido à reflectância especular, a amostra deve ser triturada até um tamanho de partículas próximo ao comprimento de ondas da radiação (alguns poucos micrometros).

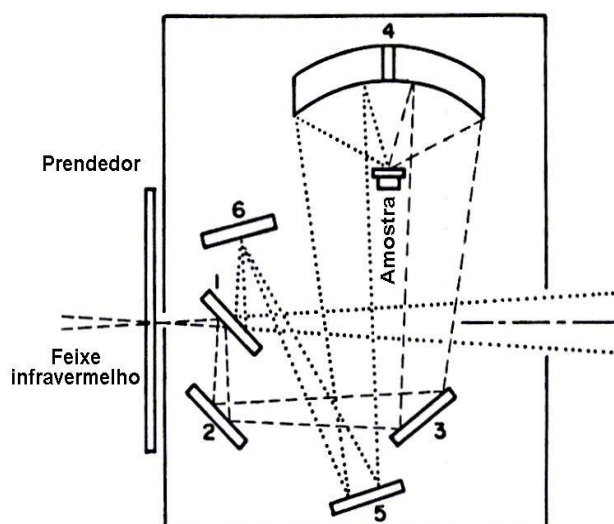


Diagrama óptico de uma célula de reflectância difusa; os espelhos estão numerados na sequência do feixe.

Figura 5: Acessório de reflectância difusa (Drift).

A versatilidade da espectrometria de infravermelho, como técnica de análise qualitativa, foi substancialmente ampliada graças ao método da reflectância total atenuada (reflectância interna).

Esta técnica usa o conhecido fenômeno da reflexão total interna, segundo o qual a radiação é totalmente refletida na interface de um prisma dielétrico transparente (com

índice de refração n_1), e um meio de menor índice de refração (n_2), para ângulos de incidência (θ) maiores que um valor crítico (θ_c), definido por: $\text{sen}\theta = n_2/n_1$. Durante a reflexão total interna (fig.3a), a radiação IV penetra levemente no meio menos denso (com menor índice de refração), pode, então, durante este trajeto, sofrer absorção por um componente do meio, e /ou por algum filme ou partícula de material, capaz de absorver a radiação, que esteja em contato com a superfície do prisma. Um espectro de reflexão total interna /absorção pode ser obtido, com um gráfico de reflectância versus frequência. A posição e o perfil das bandas de reflexão interna /absorção são similares aos das bandas de transmissão /absorção, desde que o ângulo de incidência esteja bem acima do valor crítico (BRANDÃO et al., 1990).

Conseqüentemente, os espectros ATR podem ser obtidos a partir de numerosas amostras que não podem ser estudadas pelos métodos normais de transmissão. É o caso, por exemplo das amostras que mostram forte absorção, que resistem à obtenção em película fina, ou que fornecem espectros característicos apenas em camada espessa. Este método tem grande valor no exame de materiais poliméricos, pela sua amplitude e rápida aplicação. A principal limitação é a necessidade de obter-se um contato íntimo da amostra com a placa de ATR (LOPES, 2013).

Para este método é preciso apenas alguns miligramas da amostra, não há necessidade de meio suporte, não exige minuciosa preparação e, portanto, a análise é muito rápida. Deve-se apenas ter o cuidado de limpar bem os componentes utilizados para fazer a análise, antes de cada amostra e fazer testes para confirmar a eficiência desta limpeza.

4.0 METODOLOGIA

4.1 AMOSTRAS

Minério apatítico carbonatado BEB01 EF 03/17, tipologia rocha fresca.

AMOSTRA	CÓDIGO
4.1.1-Concentrado de carbonatos, rocha fresca BEB01 EF 03/17	Conc. Carbonatos
4.1.2-Concentrado recleaner, rocha fresca BEB01 EF 03/17	Conc. Recl

As duas amostras são produtos de flotação e foi feita separação magnética antes da flotação. Em seguida, foi realizada flotação de carbonatos com o coletor Liacid 1218, usando-se CO₂ como o gás das bolhas, em pH aproximadamente 5,0. Depois, foi efetuada a flotação da apatita com o coletor Lupromin 721A, usando ar, no pH igual a 9,5, e com amido de milho como depressor da ganga, nas etapas rougher, cleaner e recleaner.

Portanto, neste trabalho, a amostra denominada “Concentrado recleaner” é a amostra rica no mineral-minério apatita. Já a amostra chamada “Concentrado carbonatos” está, obviamente, enriquecida nos minerais de ganga calcita e dolomita.

4.2 REAGENTES

4.2.1 COLETORES UTILIZADOS

Os coletores estudados foram um sulfossuccinato de sódio (Lupromin 721A) e um sabão sódico de cadeia de hidrocarboneto média (C12, principalmente) (Liacid 1218).

- 1- Sulfossuccinato de sódio (Lupromin 721A): segundo o fabricante, este é um coletor específico para flotar apatita.
- 2- Ácido graxo de cadeia de hidrocarboneto média, derivado da gordura de coco (C12 principalmente) (Liacid 1218): segundo o fabricante, este é um coletor específico para flotar carbonatos.

Os coletores foram cedidos pela empresa que fez a flotação e, posteriormente, devido ao envelhecimento, foi solicitado ao fabricante destes uma nova amostra para dar continuidade ao estudo.

O principal método utilizado foi a espectrometria de infravermelho, para fornecer subsídios para a avaliação das adsorções.

4.3 CARACTERIZAÇÃO

4.3.1 Difratometria de raios-X – DRX

Nesta análise, foram identificadas as fases cristalinas presentes nas amostras. Estas foram submetidas à análise por difratometria de raios X (DRX), no difratômetro de raios-X para amostras em pó, marca Philips (Panalytical), sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40, goniômetro PW 3020/00 com tubo de anodo de cobre, pertencente ao DEMIN-UFMG.

4.3.2 Espectrometria de fluorescência de raios X – FRX

Nesta análise, obteve-se um resultado semiquantitativo, onde foram identificados todos os elementos químicos significativos presentes na amostra. Foi possível verificar o grau de pureza dos minerais e dos produtos da flotação.

Foi utilizado o espectrômetro de fluorescência de raios-X sequencial marca Philips PW 2400, com tubo de anodo de ródio e os acessórios de preparação de amostras, disponível no DEMIN-UFMG.

4.3.3 Espectrometria infravermelho – EIV

Aparelho utilizado: espectrômetro de infravermelho FTIR, marca Bruker, modelo Alpha, contendo acessórios para 3 métodos, disponível no DEMIN-UFMG.

A faixa de números de onda de trabalho foi entre 4000 e 400 cm^{-1} . A faixa de maior interesse foi no intervalo entre 1800 e 1400 cm^{-1} , pois neste intervalo poderiam ser observadas as raia características (diagnósticas) dos adsorvatos.

Das três técnicas analíticas disponíveis, a mais importante, neste estudo, foi a técnica de transmissão com uso do KBr como meio de suporte, para a detecção de raia características e diagnósticas dos adsorvatos.

4.3.3.1 MÉTODOS USADOS EM ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

4.3.3.1.1 Método de reflectância total atenuada (ATR), com prisma de diamante ou germânio.

Condições de leitura: prisma de diamante, granulometria da amostra abaixo de 0,038mm (400#), número de varreduras (scans) variando de 16 a 100, amostra seca por duas horas a 110⁰C, sem necessidade de solvente. A amostra deve ser bem fina, pois a área disponível para análise é muito pequena (quanto mais fina e seca, melhor).

Foi tomada uma porção da amostra e colocada no suporte de leitura.

Este método é fácil, rápido e prático, mas não foi eficiente para este tipo de amostra, pois há muito carbonato presente, o que dificulta muito detectar as raia características do adsorvato (entre 1600 e 1500 cm^{-1}). A interferência é muito grande, e as raia são muito próximas como pode ser visto no espectro (figura 6).

Exemplo de espectro para este método:

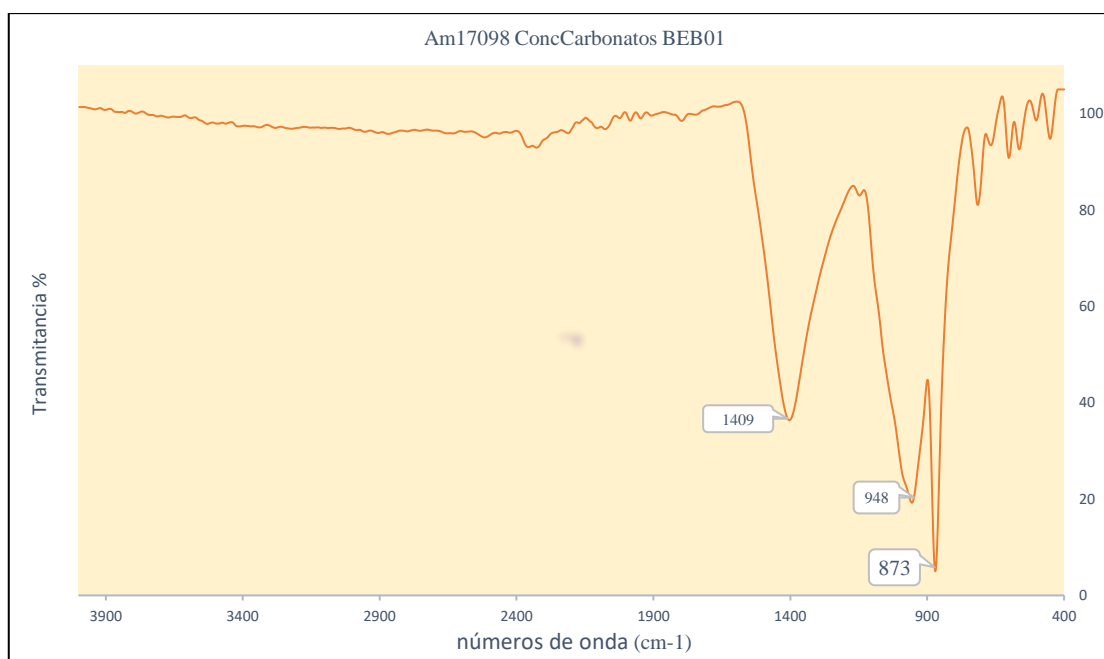


Figura 6: Espectro de infravermelho, método de reflectância total atenuada (ATR), prisma de diamante.

4.3.3.1.2 Método de reflectância difusa (Drift)

Condições de leitura: amostra abaixo de 0,038mm (400#), seca por duas horas a 110⁰C, uso do suporte KBr.

Este método tem a vantagem de distorcer as raias intensas e intensificar as raias menores para qualquer tipo de amostra. Seria interessante este método, visto que, neste estudo estava-se tentando detectar raias muito pequenas. Contudo, deve-se levar em conta que estas distorções, em muitos casos, podem ser excessivas e dificultar a identificação e atribuição das bandas.

Variações de massa de amostra e do suporte KBr, além de cominuição, tanto da amostra quanto do KBr, foram usadas com a intenção de intensificar o sinal.

Na figura 7, vê-se um espectro gerado com o método Drift.

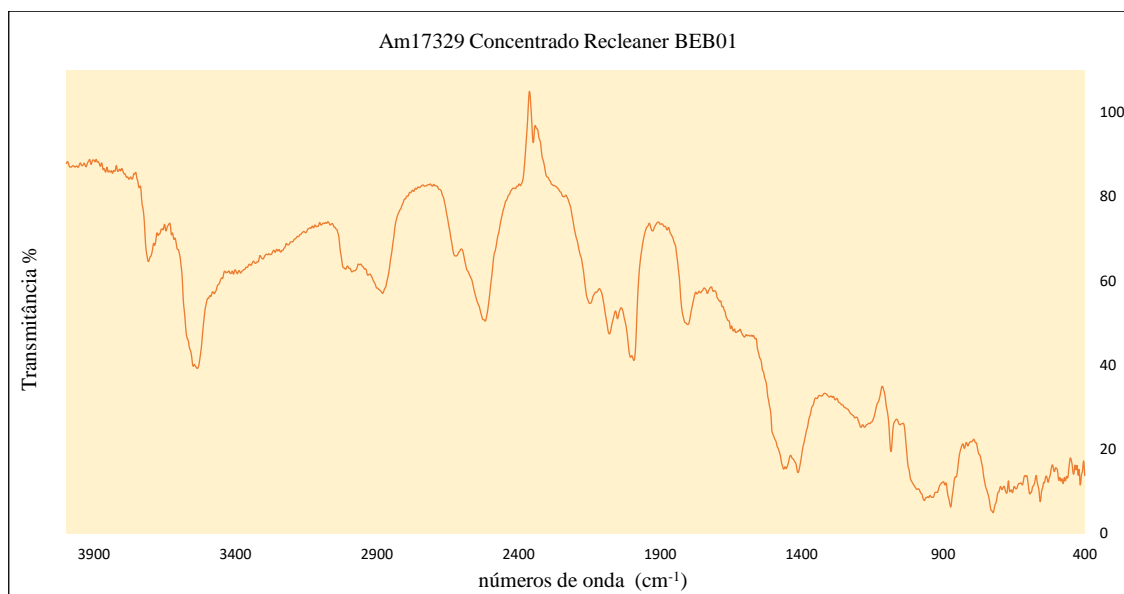


Figura7: Espectro de infravermelho, método de reflectância difusa (DRIFT), amostra pulverizada.

4.3.3.1.3 Método de transmissão com pastilhas de KBr

Dentro da técnica de transmissão para sólidos pulverizados, há subdivisões de método:

- 1-1 Transmissão com utilização de brometo de potássio;
- 1-2 Transmissão com utilização iodeto de potássio;
- 1-3 Transmissão com utilização de janela de KBr e óleo mineral (fluorolube ou nujol);
- 1-4 Transmissão com utilização de janela de seleneto de zinco e óleo mineral (fluorolube ou nujol).

Nas análises podem ser utilizadas estas janelas ou outras fornecidas pelo fabricante. A escolha é feita de acordo com o objetivo do solicitante da análise, pois há limitação do comprimento de onda, devido a interferência das raias do óleo e a interferência das raias

da janela que for escolhida para a análise. Para utilizá-las, tem que se saber as raia interferentes.

Neste estudo, foi possível utilizar somente o método de transmissão com brometo de potássio. Os outros não foram viáveis.

Na figura 8, vê-se um espectro gerado pelo método de transmissão com pastilha de KBr.

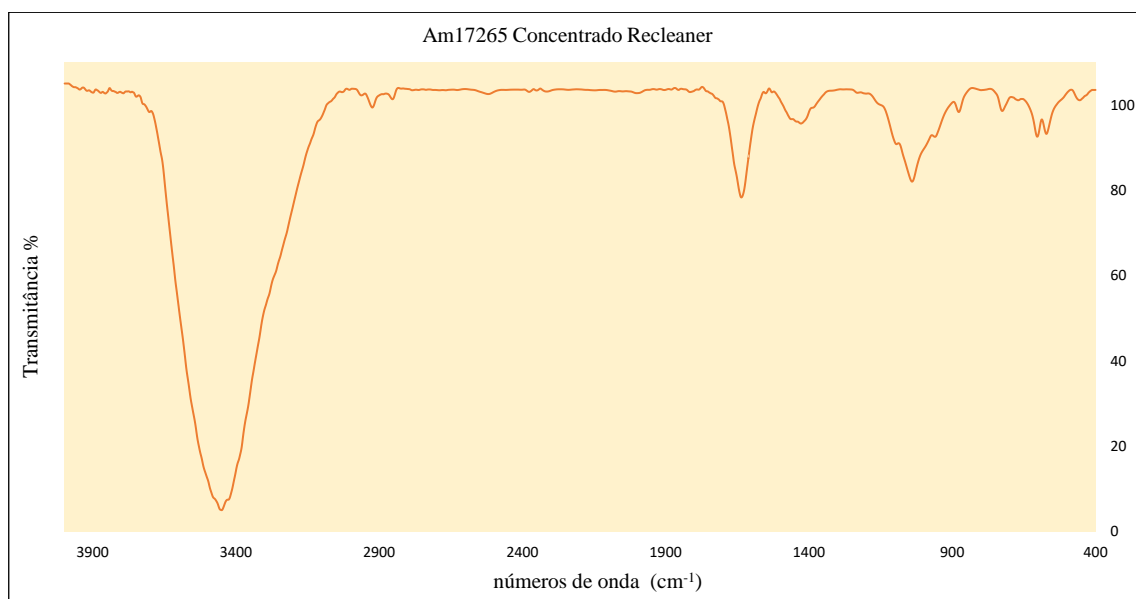


Figura 8: Espectro de infravermelho _ método de transmissão _ pastilha de KBr.

Para todos os métodos, foram verificadas as condições ideais de análise, tais como: parâmetros instrumentais, granulometria, massa da amostra, tempo de adsorção de coletor, tempo de cominuição manual, tempo de secagem, umidade do coletor, método de saponificação e número de scans: 16.

Esquema representativo de possíveis análises no espectrômetro de infravermelho com os três métodos, tipo de amostra e meios de suporte utilizados é mostrado na figura abaixo.



Figura 9: Esquema de possíveis análises no espectrômetro de infravermelho (FTIR).

4.4 PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS PARA ADSORÇÃO DE COLETOR

4.4.1 Cominuição manual

- 1- Pesar 10,00 gramas da amostra original, que já estava menor que 0,038mm e colocar num gral de porcelana de 2000 ml, por ser o gral mais adequado para o tipo de cominuição. Deve-se ter o cuidado de usar o pistilo correspondente ao gral escolhido.
- 2- Iniciar a cominuição manual cronometrando o tempo por 15 minutos.
De tempo em tempo, deve-se fazer algumas triturações mais fortes das partículas na parede do gral, utilizando o pistilo e juntar rapidamente a amostra no centro do gral com uma espátula.
- 3- Após cominuir por 15 minutos, faz-se a retirada de 2,00 gramas de amostra, que é guardada num recipiente com identificação completa, pois servirá para testes de adsorção, posteriormente.
- 4- Após retirada da alíquota, continuar cominuindo a amostra que ficou no gral com cronometragem exata por mais 15 minutos, mas é aconselhável descansar a mão por no mínimo de uma hora, para que a força e resistência da mão sejam mantidas.
Totalizando então 30 minutos, retirar outra alíquota de 2,00 gramas e colocá-la num outro recipiente, identificando detalhadamente todas as variáveis no rótulo.
Após retirada da segunda alíquota, é aconselhável descansar a mão por no mínimo duas horas ou deixar para o próximo dia, para que a força e resistência manuais sejam mantidas. Continuar cominuindo com cronometragem por mais 15 minutos. Periodicamente, não esquecer de fazer algumas triturações mais fortes nas paredes do gral utilizando o pistilo. Perceba aqui que a amostra agarra mais na parede do gral, sendo então necessário juntar rapidamente a amostra mais vezes para o centro do gral com a espátula. Totalizado 45 minutos de cominuição manual, reservar toda amostra num outro recipiente adequado, com identificação completa e explicativa.
Tem-se então três alíquotas: 15, 30 e 45 minutos.

4.4.2 PREPARO DA SOLUÇÃO PARA ADSORÇÃO DOS COLETORES

(LIACID 1218 e LUPROMIN 721A)

- 1- Pesar 4,50 gramas de coletor num becker de 50ml, onde será feita a saponificação.
- 2- Pesar 1,00 grama de hidróxido de sódio (NaOH) num outro becker de 50 ml e adicionar 15 ml de água destilada. Fazer homogeneização com auxílio de agitação mecânica. Terminada a dissolução completa do hidróxido, colocar toda solução de hidróxido no becker onde foi pesada a amostra (Liacid 1218) e onde será feita a saponificação. Lava-se o becker onde foi feita a solução de hidróxido com 10 ml de água destilada e adiciona-se esta água ao becker onde será feita a saponificação. Homogeneizar a solução. Tem-se então uma solução 20% em peso que será saponificada.
- 3- Iniciar imediatamente a saponificação colocando o becker na chapa na temperatura próxima de 68⁰C, juntamente com agitação mecânica. Esperar que a solução atinja temperatura de 68⁰C para então cronometrar 15 minutos. Observar a agitação para que seja sem interrupção, observar também a variação da temperatura, que não pode ultrapassar de 72⁰C durante todo tempo de saponificação.
- 4- Decorrido o tempo de 15 minutos, parar e colocar o saponificado num balão de 25 ml. Completar o balão, caso seja necessário.
- 5- Fazer análise no espectrômetro de infravermelho para verificar a eficiência da saponificação.
- 6- Colocar 1,00ml do saponificado (solução 20%) num balão de 100 ml, adicionar 60 ml de água destilada, tampar e agitar bem. Observar que há muitas bolhas de sabão. Após deixar o balão em repouso até as bolhas serem desfeitas, completar o balão com água destilada (para solução 1%).
- 7- Colocar mais ou menos 300ml de água destilada num balão de 1000ml.
- 8- Pesar 0,500 gramas da solução de 1% num becker de 50ml, e homogeneizar com um pouco de água destilada e adicionar no balão de 1000ml, não esquecendo de lavar o becker com água destilada.
- 9- Completar o volume do balão de 1000ml para obtenção de uma solução de concentração de 500mg/l para uso imediato.
- 10- Rotular o balão com todos os dados (inclusive dia de saponificação e nome de quem fez a saponificação).

11- Deve ser observada a validade da solução.

Esta é a mesma técnica para a preparação do Lupromin 721A.

4.5 ADSORÇÃO DE COLETOR

- 1- Pesar 0,200 gramas de amostra num becker de 50 ml e ter próximo um cronômetro.
- 2- Observar se o seletor de temperatura da chapa está desligado, pois o teste será feito em temperatura ambiente.
Corrigir o pH da solução do coletor e da água de lavagem que será utilizada posteriormente para pH entre 9,50 e 10,00 (utilizar NaOH e HCl para o controle do pH).
- 3- Adicionar 20,00ml de solução de coletor com de pH conhecido, neste caso solução de Liacid1218 saponificado de concentração 500mg/L ao becker onde foi pesada a amostra.
- 4- Colocar uma barra magnética e levar ao agitador imediatamente, dando também início à cronometragem. Tempo de teste 15 minutos.
Ficar atento para que o aquecedor do agitador esteja desligado, pois a temperatura de adsorção deve ser a ambiente. A agitação deve ser controlada, para que não ocorra perda de amostra. Enquanto isto, preparar a montagem de filtração (Millipore com filtro de 0,45 μ m).
- 5- Logo após decorridos os 15 minutos de adsorção, desligar o agitador e fazer a filtração imediatamente no Millipore. Após a primeira amostra ser filtrada, lava-se 5 vezes com água destilada com o pH igual ao da solução de coletor. Prestar atenção quanto a perda de amostra durante a filtração, tendo em vista ser bem comum isto acontecer.
Observar que, quanto mais fina a amostra, mais difícil a filtração e maior possibilidade de perda de amostra.
- 6- Colocar a amostra para secar em temperatura ambiente num local seguro, evitando assim perda de amostra durante a secagem. Observar se a secagem pode ser feita em estufa, pois muitas vezes isso não é possível, podendo ocorrer degradação do coletor.
- 7- Com a amostra seca, fazer as análises por espectrometria de infravermelho pelos dois melhores métodos observados anteriormente, quando foram analisadas as amostras por

FTIR antes da adsorção. Também observar qual o melhor método e a vantagem de cada um.

- 8- Observar presença de raias características de adsorção do coletor na faixa entre 1600 e 1500cm⁻¹.

VARIAVÉIS IMPORTANTES OBSERVADAS:

- 1- Cominuição manual dos concentrados: 15, 30 e 45 minutos.
- 2- Massa de amostra para cominuição dos concentrados: 2,000 gramas.
- 3- Massa de amostra para adsorção: 0,2000 gramas.
- 4- Massa de KBr para análise FTIR: 300 miligramas.
- 5- Massa de amostra método transmissão: 0,08 a 0,40 miligramas.
- 6- Métodos de análise no FTIR: ATR, DRIFT, TRANSMISSÃO.
- 7- pH de adsorção: 9,5 a 10.
- 8- Temperatura de saponificação do coletor: 68⁰C a 72⁰C.
- 9- Volume de solução para adsorção: 20ml.
- 10- Tempo de adsorção de coletor: 15 minutos.
- 11- Concentração de solução para adsorção: 500 e 1000mg/L.
- 12- Velocidade de agitação: médio e rápido.

5.0 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE QUÍMICA SEMIQUANTITATIVA E MINERALÓGICA

5.1.1 CONCENTRADO CARBONATOS

5.1.1.1 Análise Química

Tabela 1_Análise química do concentrado carbonatos

Análise química quantitativa, fornecida pela empresa de mineração

%C	%S	%BaSO4	%Al ₂ O ₃	%BaO	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%TiO ₂
7,20	0,20	1,47	0,30	0,40	34,65	5,32	7,59	7,08	10,12	2,24

5.1.1.2 Fluorescência de raios-X (FRX) semiquantitativa, realizada no DEMIN-UFMG

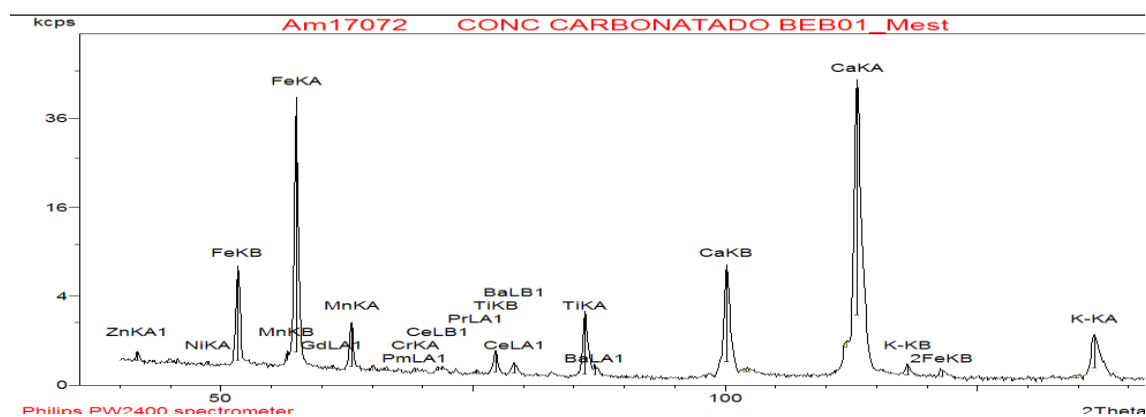


Figura 10: Espectro FRX_Concentrado Carbonatos BEB01

Elementos detectados:

Alto: P; Si; Mg; O

Médio: Ca; Fe

Baixo: Sr; Ti; Mn; Al

Traço: F; K; S; Zr; Nb; Zn; Cu; Nd; Ce; La; Pr; Na; Sm; Ba.

5.1.1.3 Difratomia de raios-X (DRX), realizada no DEMIN-UFMG

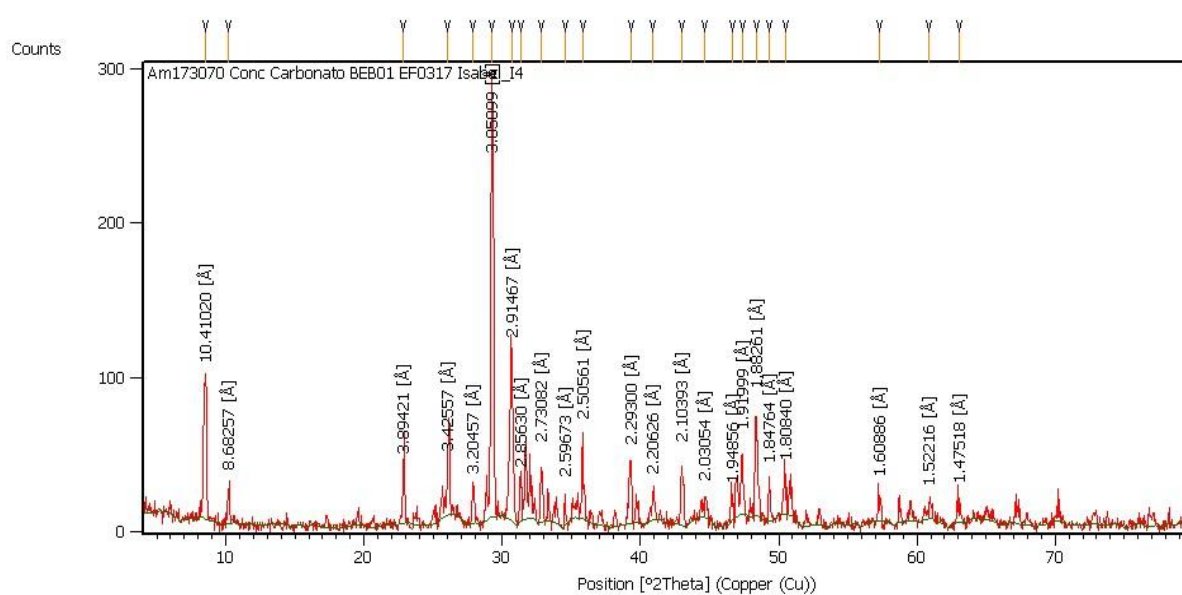


Figura 11: Difrátograma de raios X _ Concentrado Carbonato BEB01.

Minerais detectados:

Alto: calcita;

Médio: dolomita; flogopita;

Baixo: richterita; carbonato-hidroxilapatita;

Traço: vermiculita; rutilo.

5.1.2 CONCENTRADO RECLENER

5.1.2.1 Análise Química

Tabela 2_Análise química do concentrado Recleaner.

Análise química quantitativa, fornecida pela empresa de mineração

%C	%S	%BaSO ₄	%Al ₂ O ₃	%BaO	%CaO	%Fe ₂ O ₃	%MgO	%P ₂ O ₅	%SiO ₂	%TiO ₂	
3,46	0,07	0,54	0,48	0,23	34,59	6,27	7,32	20,01	9,16	3,27	

5.1.2.2 Fluorescência de raios-X (FRX) semiquantitativa, realizada no DEMIN-UFMG

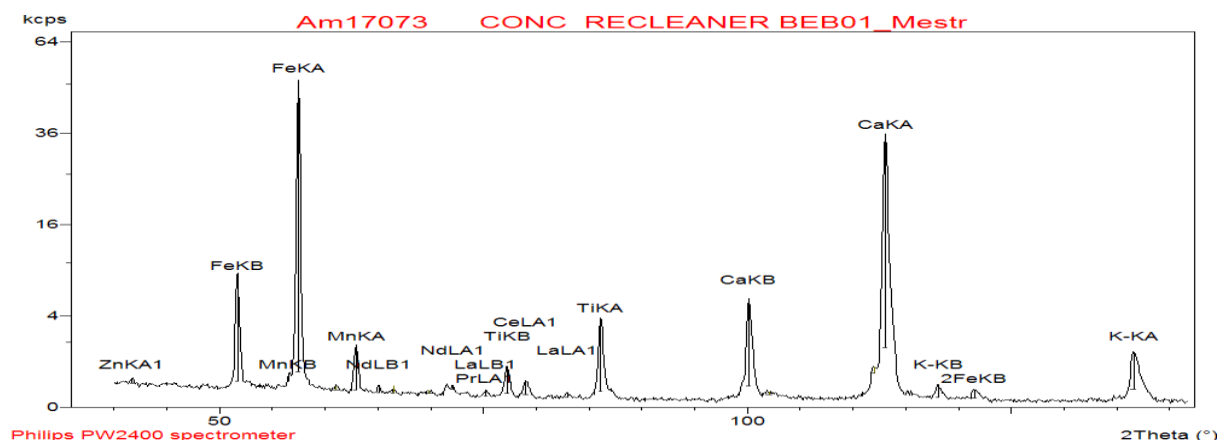


Figura 12: Espectro FRX_Concentrado Recleaner BEB01.

Elementos detectados:

Alto: P; O.

Médio: Ca; Fe.

Baixo: Sr; Ti; Mg; F; Si.

Traço: Al; Y; K; S; Zr; Nb; Zn; Cu; Nd; W; Ce; La; Pr; Na.

5.1.2.3 Difractometria de raios-X (DRX), realizada no DEMIN-UFMG

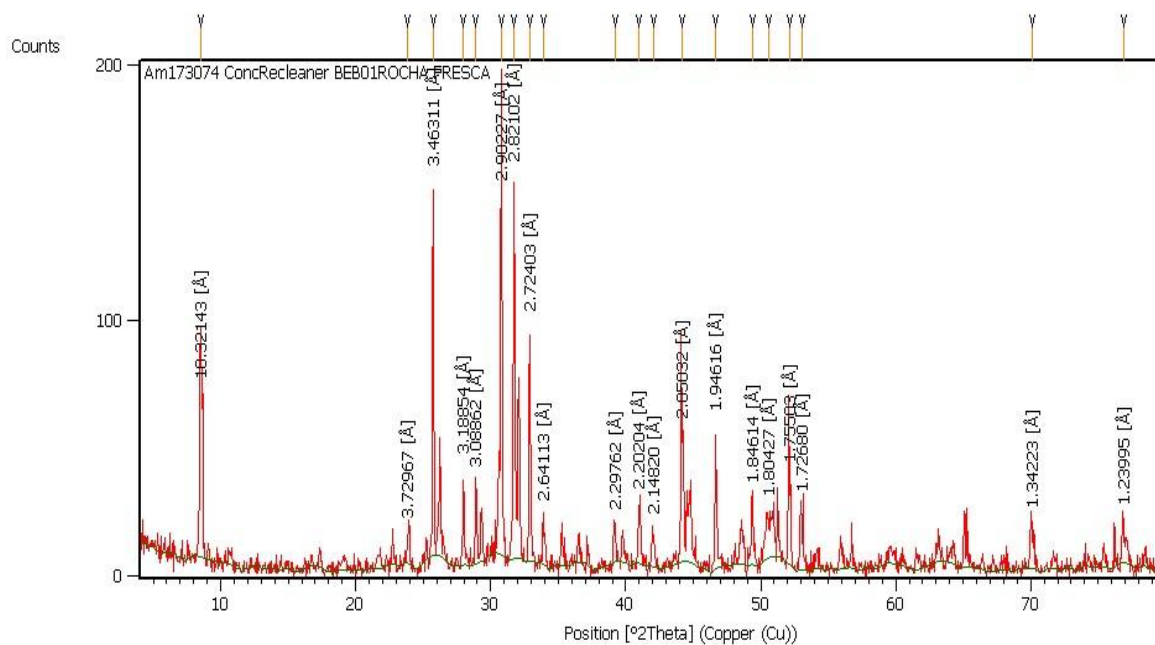


Figura 13: Difractograma de raios X _ Concentrado Recleaner BEB01.

Minerais detectados:

Alto: carbonatoapatita; carbonato-hidroxiapatita

Médio: fluorapatita; dolomita;

Baixo: flogopita; calcita.

5.2 EIV - COLETORES

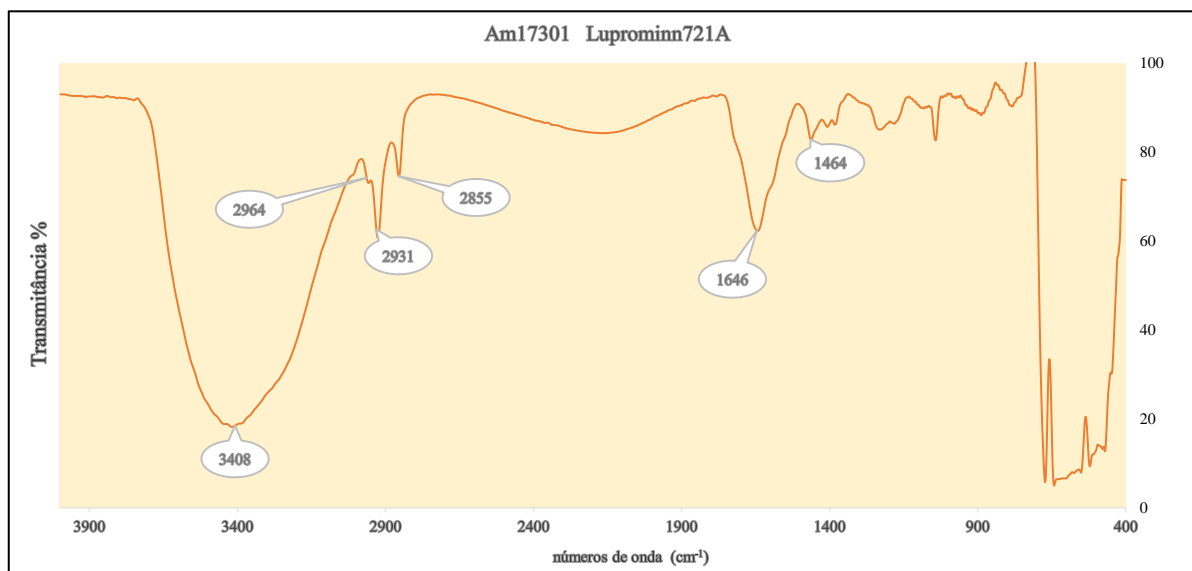


Figura 14: Espectro de infravermelho _ Método transmissão, janela Irtran 4_ Lupromin 721A com umidade.

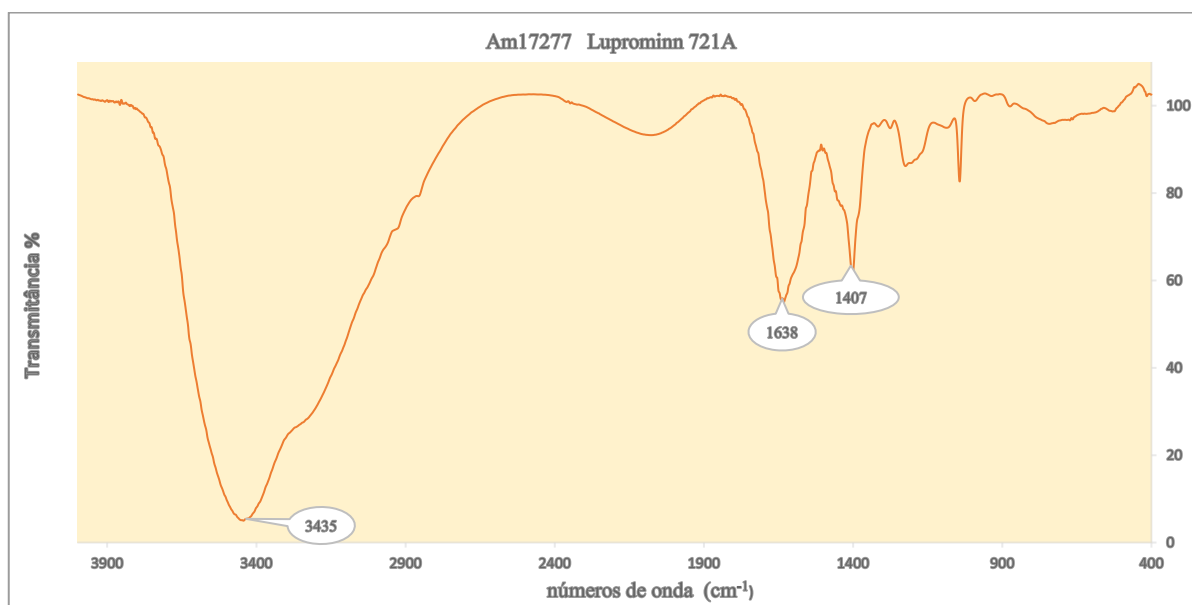


Figura15 Espectro de infravermelho _ Método transmissão, janelas KBr _ Lupromin 721A com umidade.

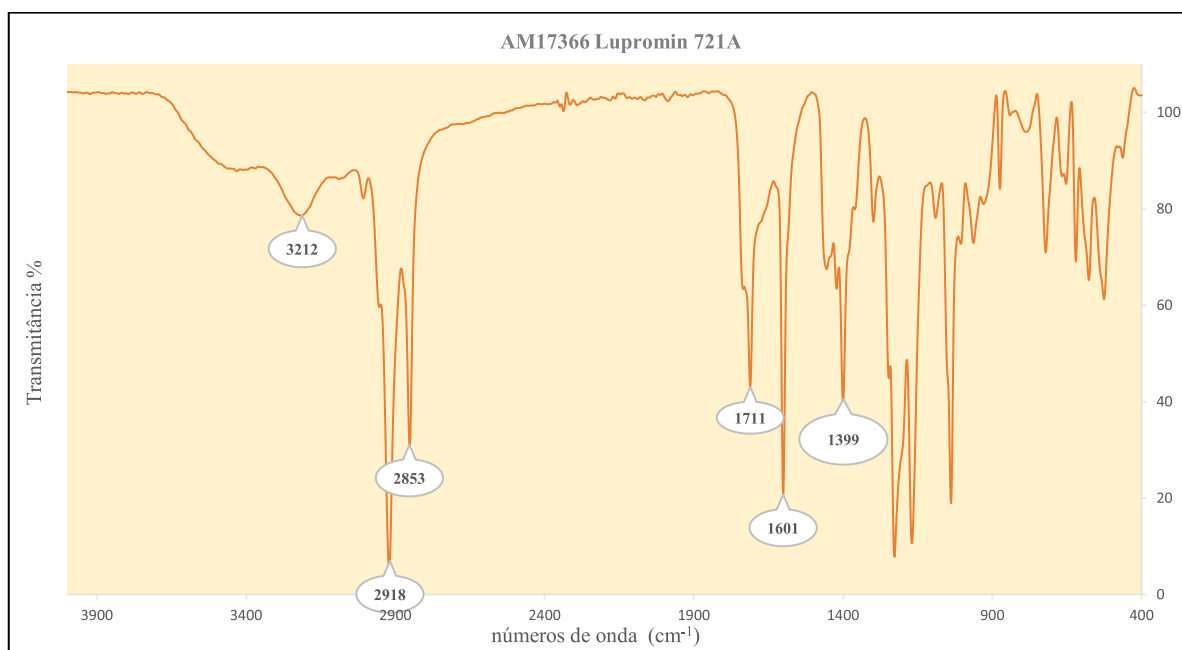


Figura 16 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Lupromin 721A seco ao ar livre.

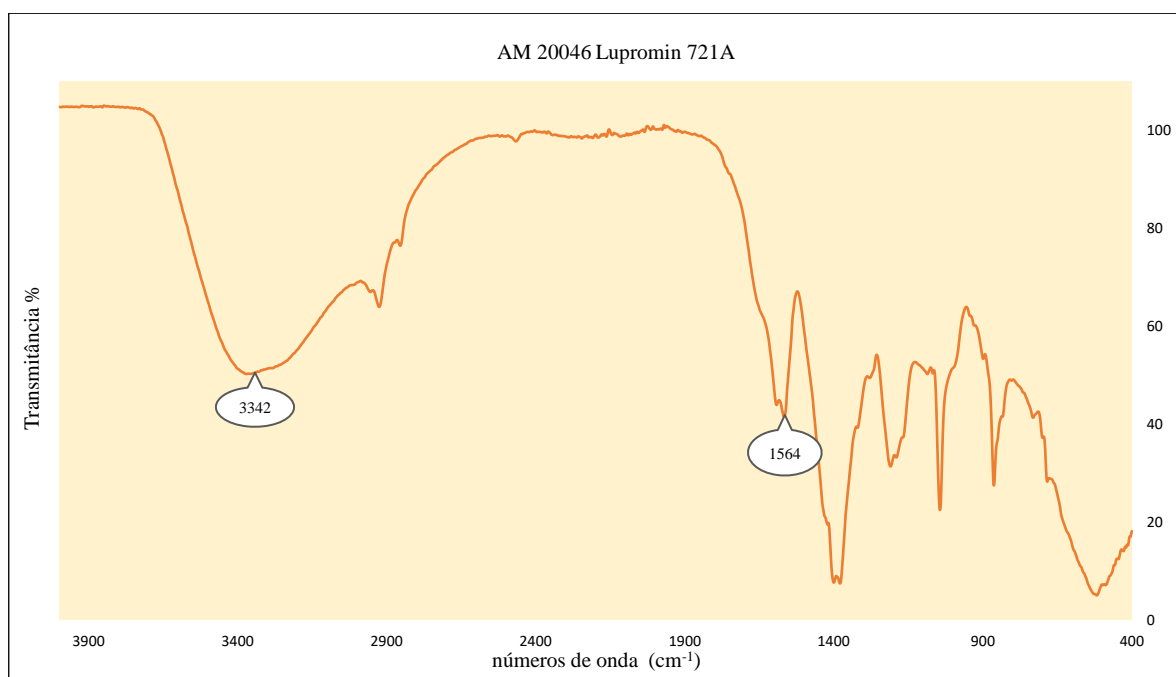


Figura17 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Lupromin 721A saponificado com excesso de umidade.

Observa-se que, nas figuras 14, 15 e 16, tem-se os espectros referentes às análises do coletor Lupromin original, por três métodos diferentes: transmissão com janela de Irtran4, transmissão com janela de KBr e ATR.

A figura 16 tem-se o espectro do coletor Lupromin após secagem em um vidro de relógio ao ar livre.

Nas figuras 14 e 15 observa-se que o coletor tem bastante com raia em torno de 3400 e 1640 cm^{-1} , que caracterizam presença de bastante água, devido umidade, à intensidade das raia. As raia da água neste caso interferem na identificação das raia do coletor, enquanto na figura 16 tem-se o espectro do coletor seco ao ar livre, onde ainda tem um pouco de umidade, mas pode-se fazer com clareza a identificação das raia do coletor. A secagem do coletor é muito importante.

Na figura 18, o espectro refere-se ao coletor saponificado, pronto para fazer adsorção.

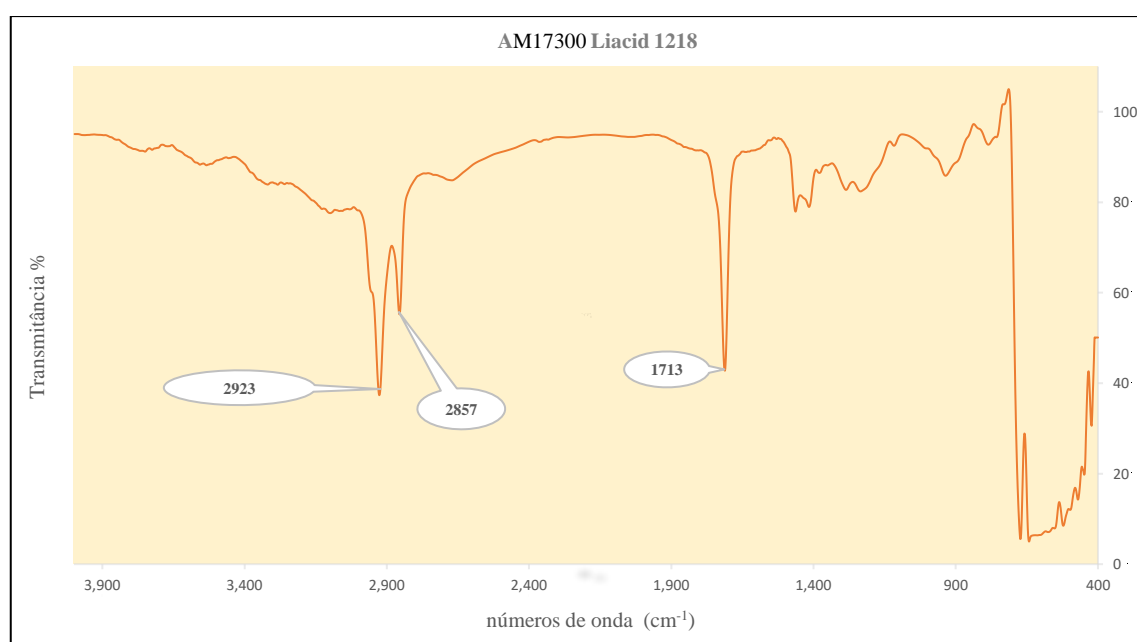


Figura 18: Espectro de infravermelho _ Método transmissão, janela Irtran 4 _ Liacid 1218.

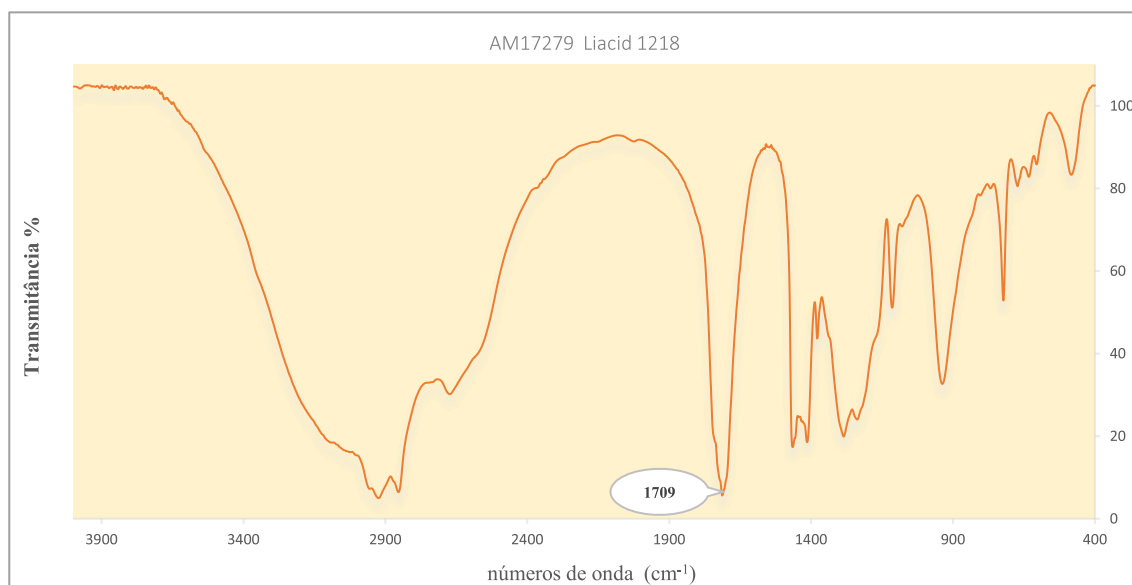


Figura 19 Espectro de infravermelho _ Método transmissão, janela KBr_ Liacid 1218 com umidade.

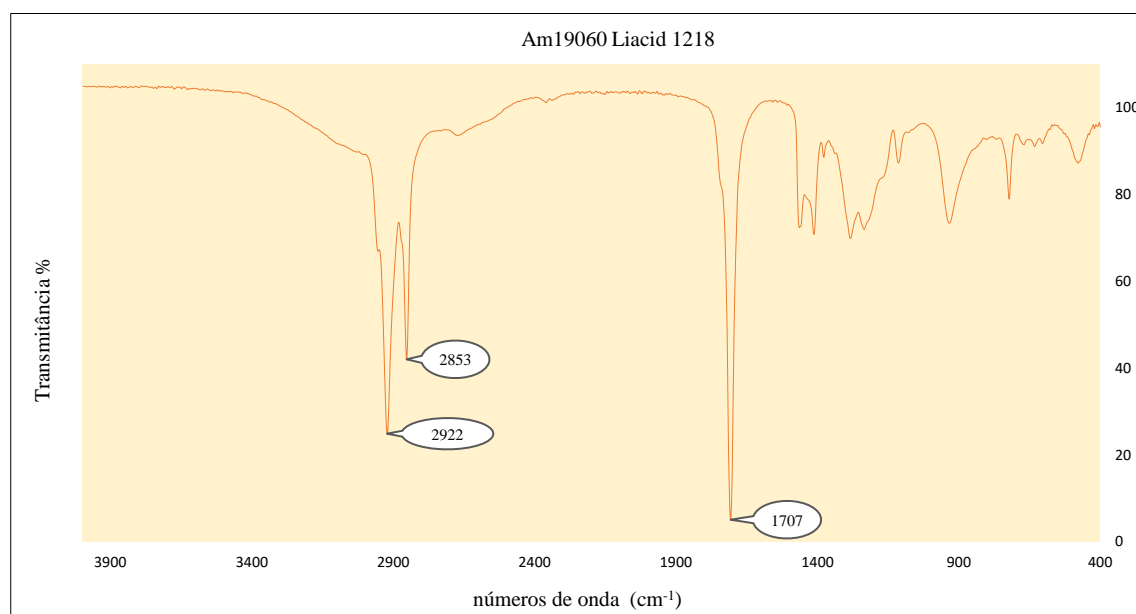


Figura 20 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid 1218 seco ao ar livre.

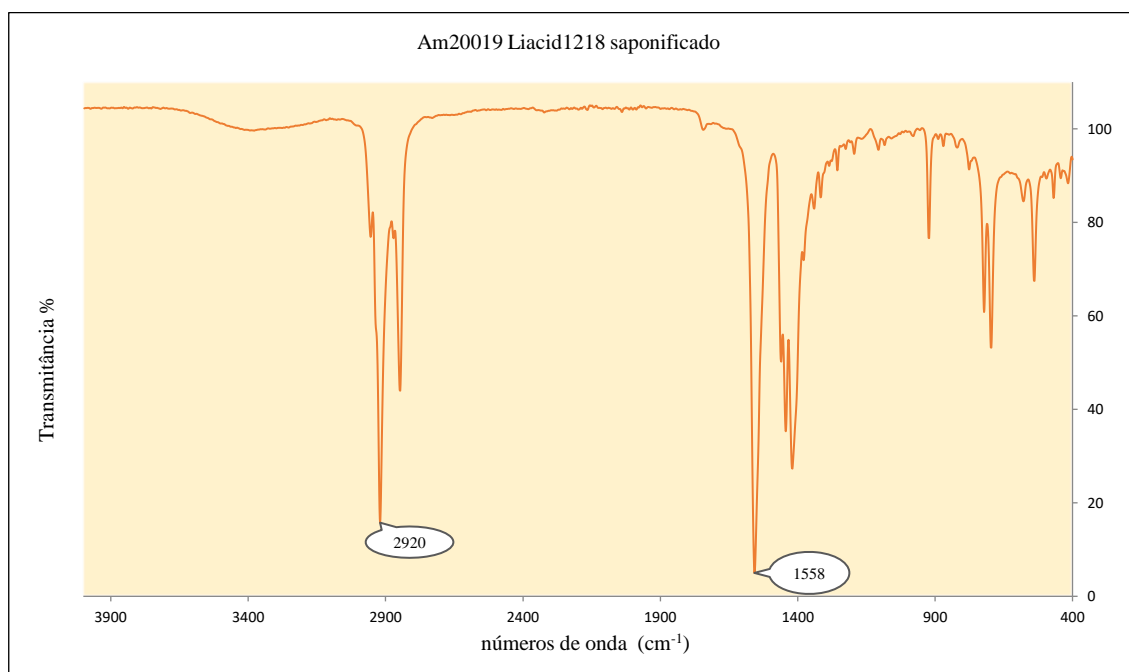


Figura 21 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid 1218 saponificado.

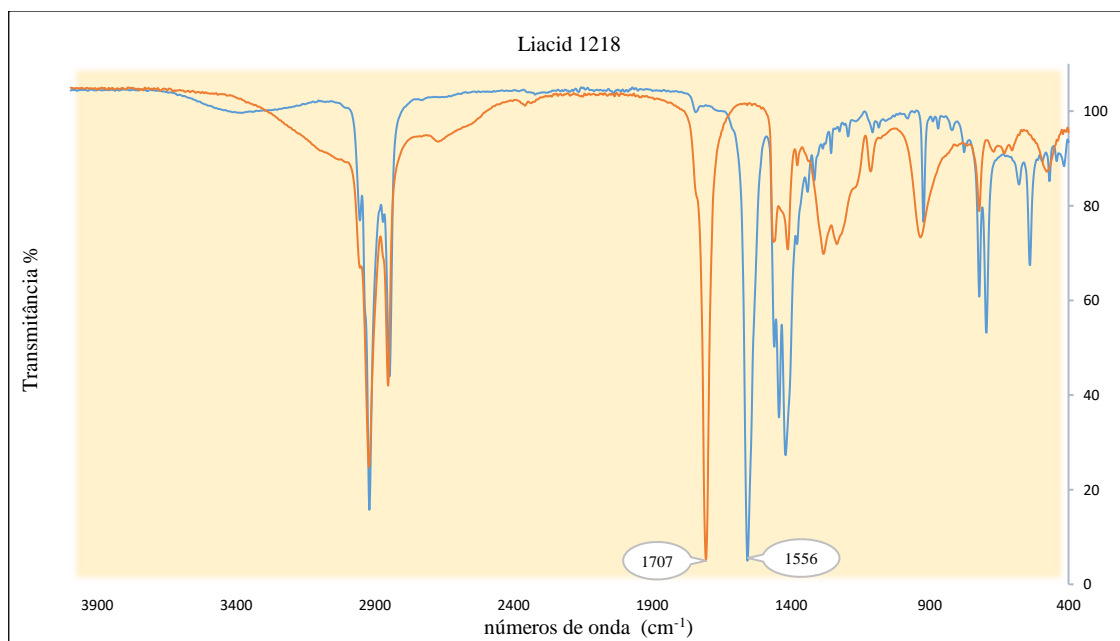


Figura 22 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Liacid 1218 seco ao ar livre e Liacid 1218 saponificado.

Observa-se que, as figuras 18, 19 e 20, mostram os espectros referentes às análises do coletor Liacid 1218 original, por três métodos diferentes: transmissão com janela de Irtran4, transmissão com janela de KBr e ATR.

Na figura21, o espectro refere-se ao coletor saponificado, pronto para fazer adsorção. Observa-se neste espectro uma excelente saponificação, pois a raia 1707cm^{-1} que estava presente antes da saponificação e pode ser vista no espectro da figura 20, não está mais nesta frequência, tendo-se deslocado para 1556cm^{-1} , significando que houve uma reação completa do coletor.

A figura22 mostra dois espectros: do coletor Liacid1218 seco (vermelho) e o outro espectro do coletor Liacid1218 saponificado (azul).

5.3 EIV_ Concentrado Carbonatos e Concentrado Recleaner

Método ATR:

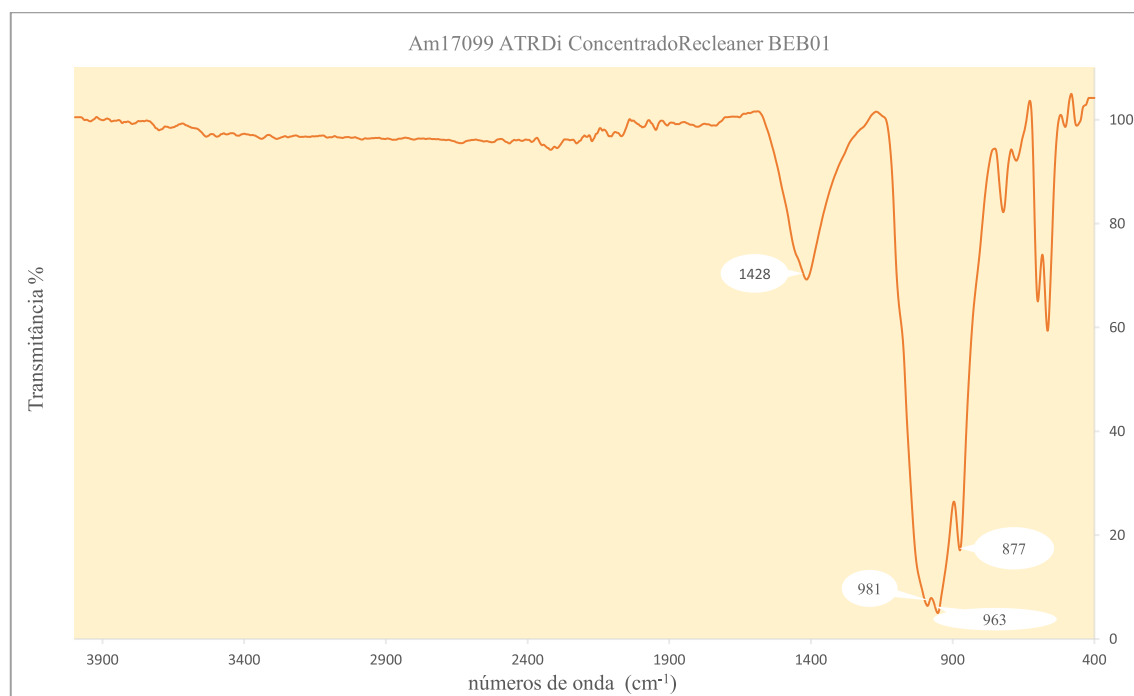


Figura 23 Espectro de infravermelho _ Método ATR _ Concentrado Recleaner BEB01.

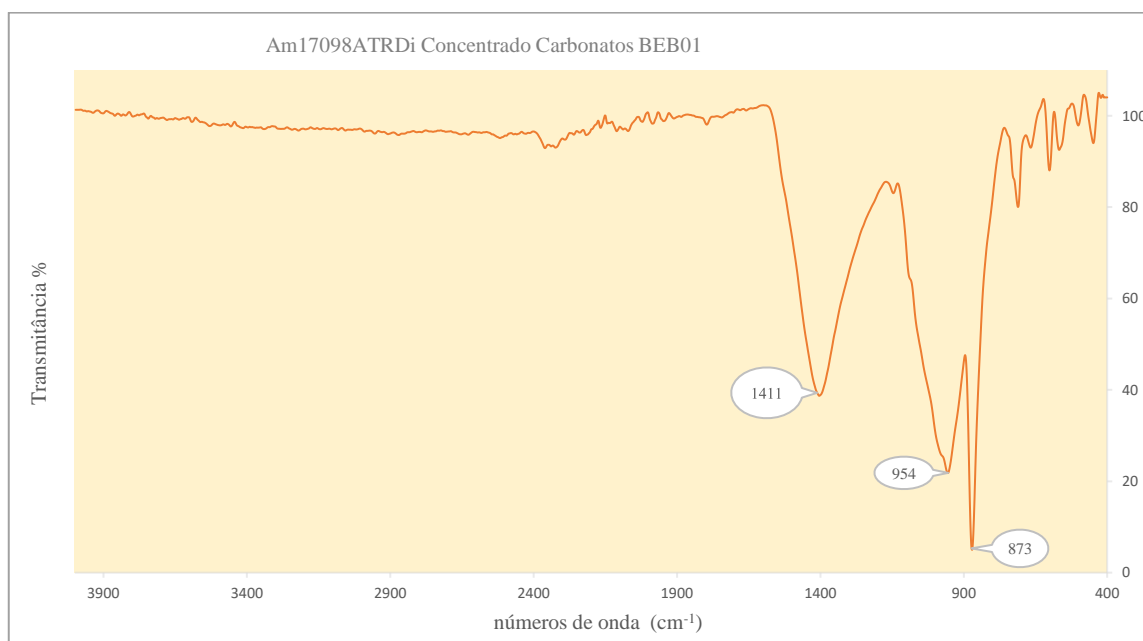


Figura24 Espectro de infravermelho _ Método ATRDi _ Concentrado Carbonatos BEB01.

Método Drift:

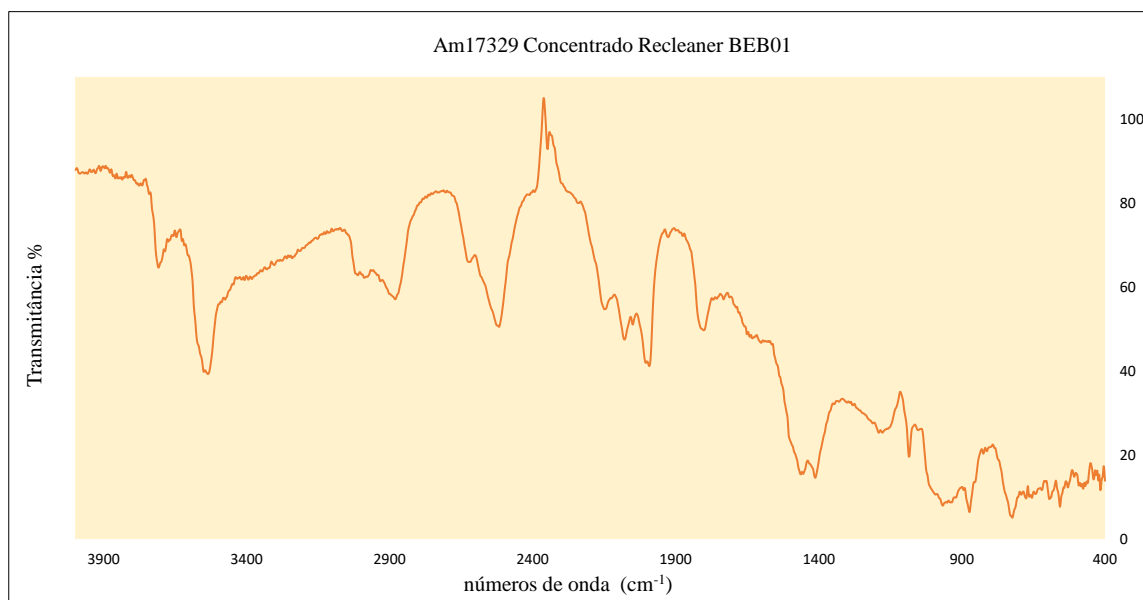


Figura25 Espectro de infravermelho _ Método Drift _ Concentrado Recleaner BEB01.

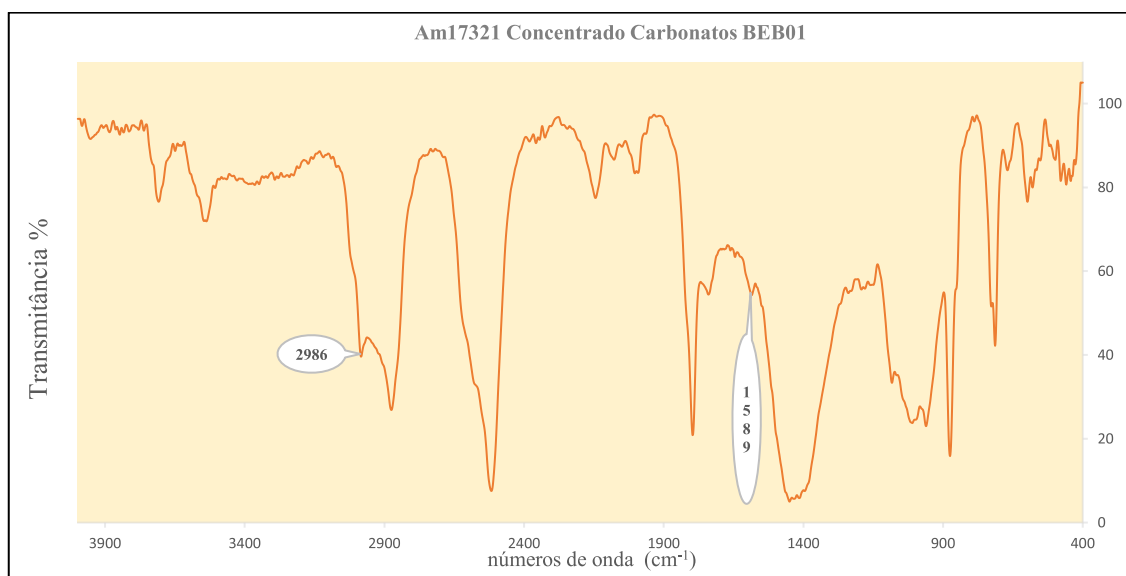


Figura26 Espectro de infravermelho _ Método Drift_Concentrado Carbonatos BEB01.

Método Transmissão:

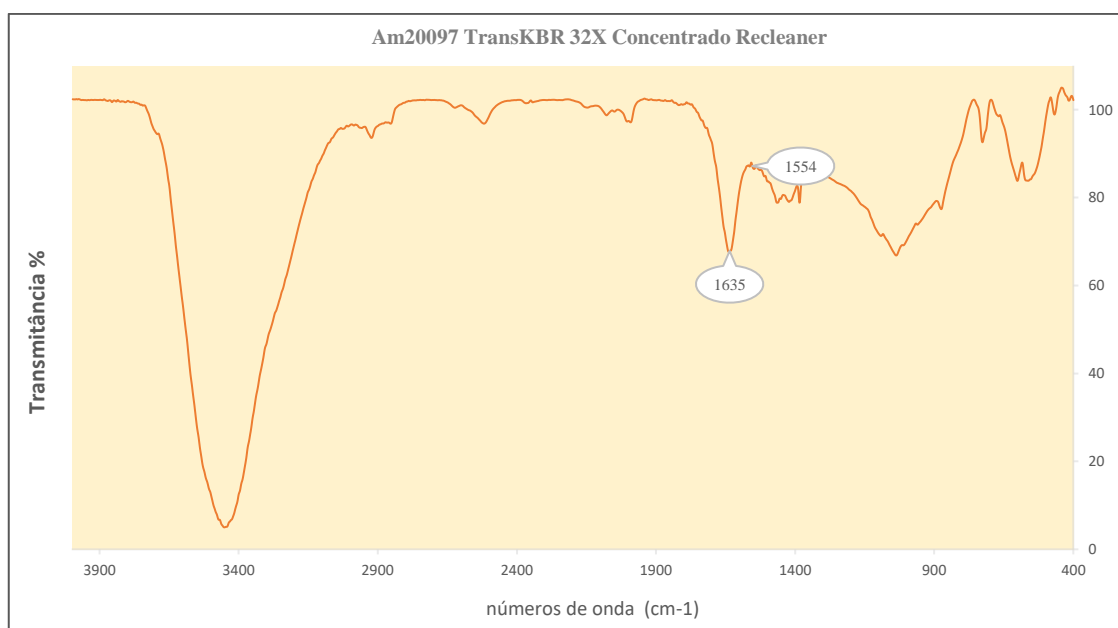


Figura27 Espectro de infravermelho _ Método TransKBr 32leituras_Concentrado Recleaner BEB01 _ massa de amostra 0,12mg.

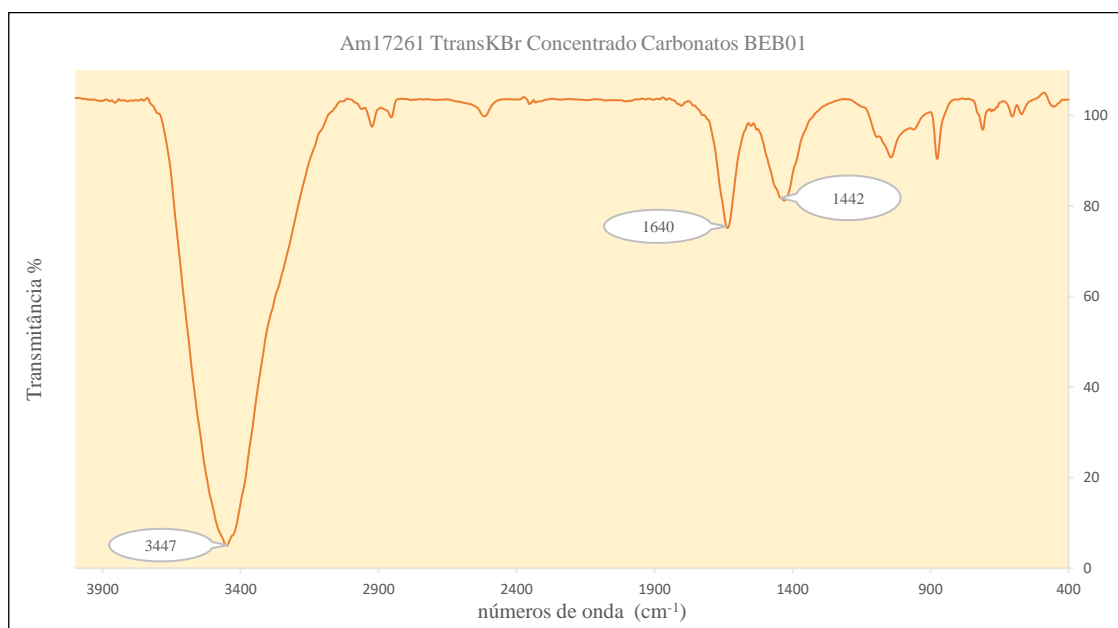


Figura 28 Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01_ massa de amostra 0,25mg.

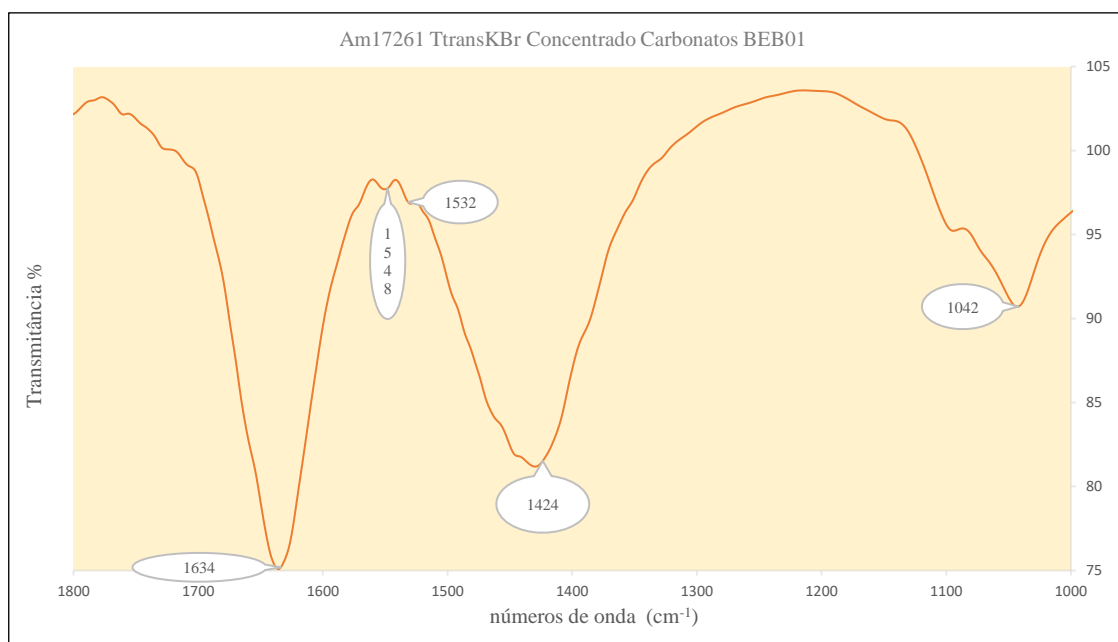


Figura 29: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01 _ massa de amostra 0,25mg _ números de onda entre 1800 e 1000 cm^{-1} .

Observa-se que o melhor método para este estudo seria o de transmissão com uso do meio de suspensão KBr, porque traz mais informações dos coletores e dos substratos.

5.4 EIV _ ADSORVATOS

Concentrado Recleaner

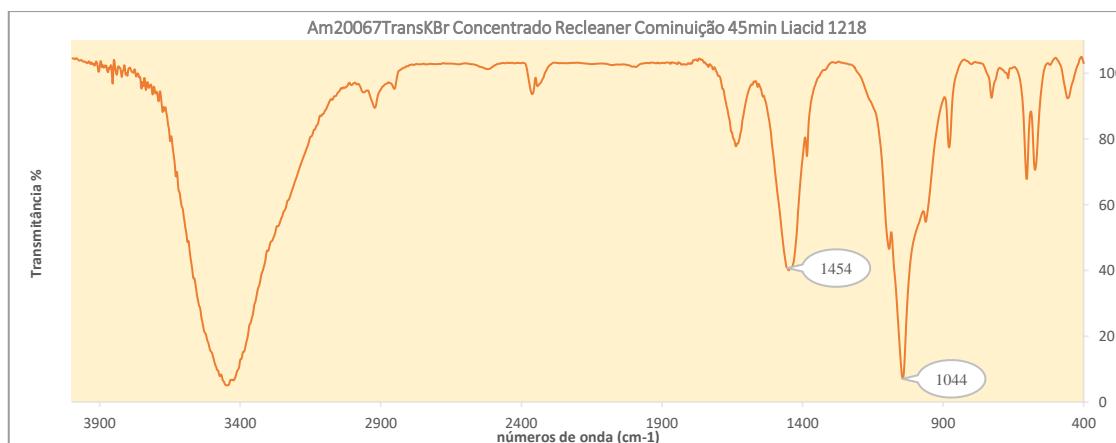


Figura30: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner BEB01, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ 500mg/l _ massa de amostra 0,13mg _ números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1} .

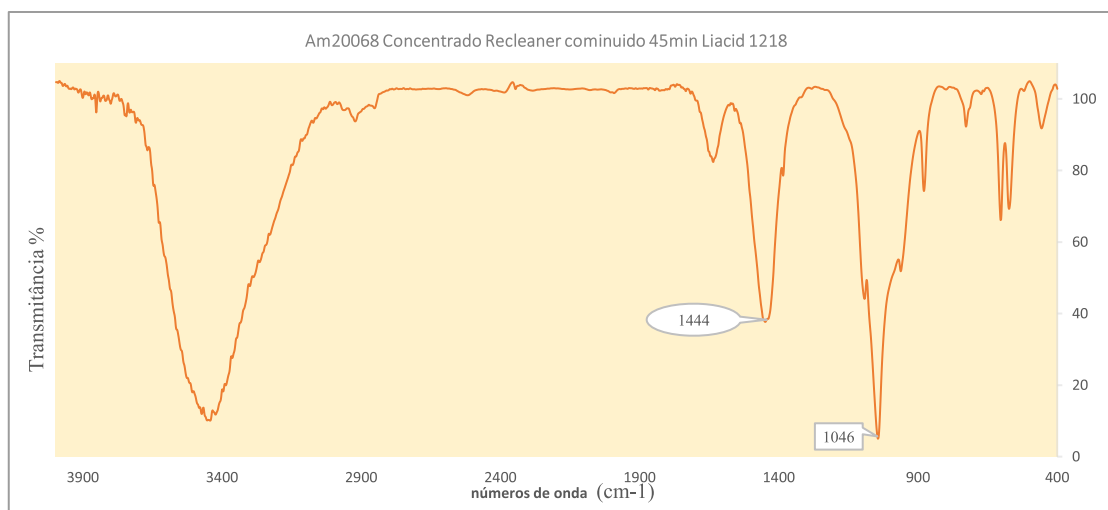


Figura31: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Recleaner BEB01, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ concentração de coletor 1000mg/l _ massa de amostra 0,20mg _ números de onda entre 4000 a 400 cm^{-1}

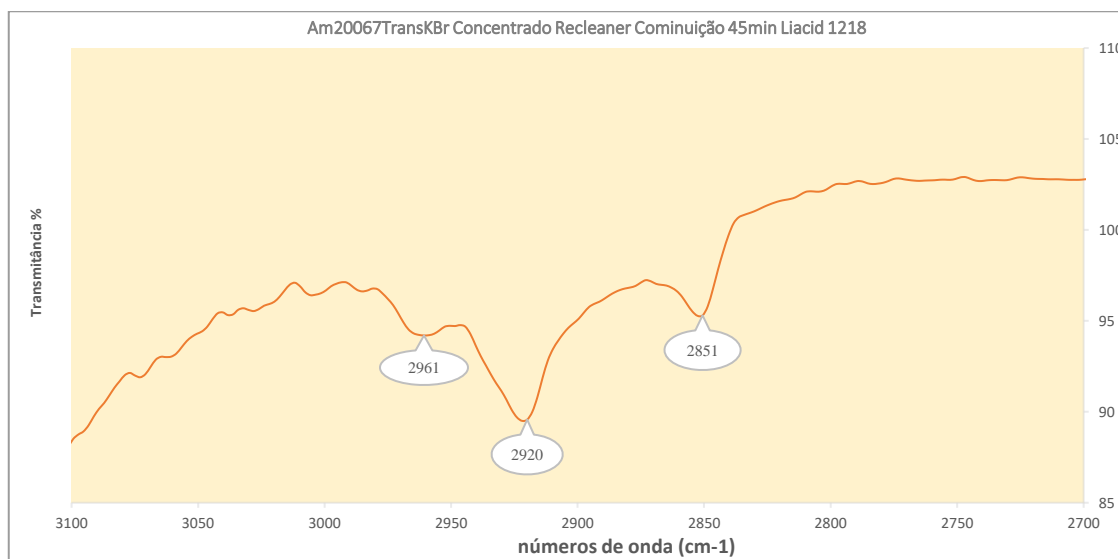


Figura 32 Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Recleaner BEB01, cominuído 45min, adsorção Liacid 1218 _ 500mg/l _ 0,13mg de amostra _ números de onda entre 3100 a 2700 cm⁻¹.

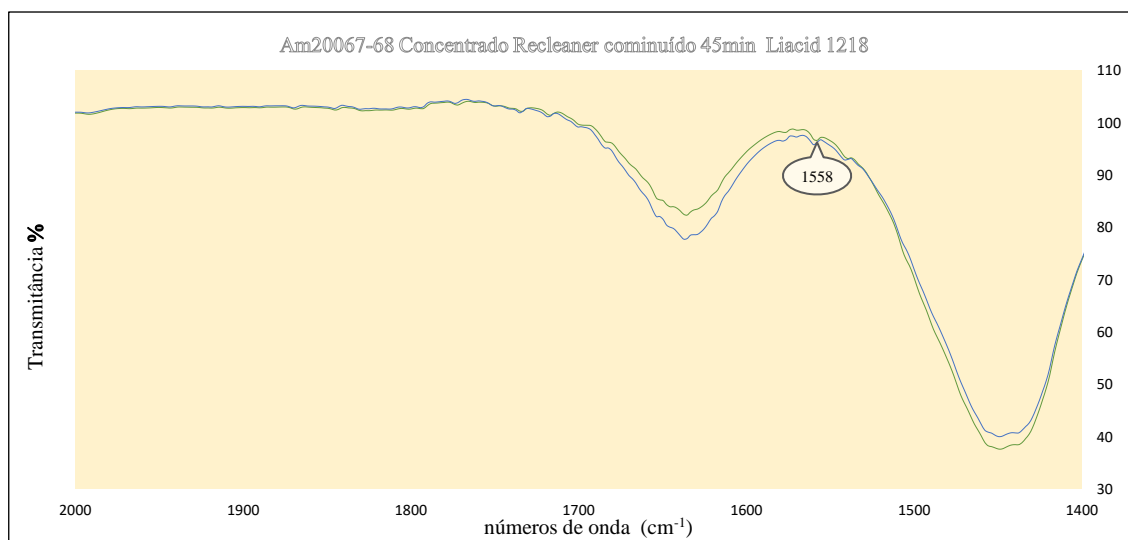


Figura33: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Recleaner BEB01 _ Cominuição 45min adsorção Liacid1218 _ massa de amostra 0,20mg _ concentração de coletor 1000mg/l (espectro verde) __ Concentrado RecleanerBEB01 Cominuição 45min, adsorção Liacid 1218 _ massa de amostra 0,13mg _ concentração do coletor 500mg/l (espectro azul) _ números de onda entre 2000 a 1400 cm⁻¹.

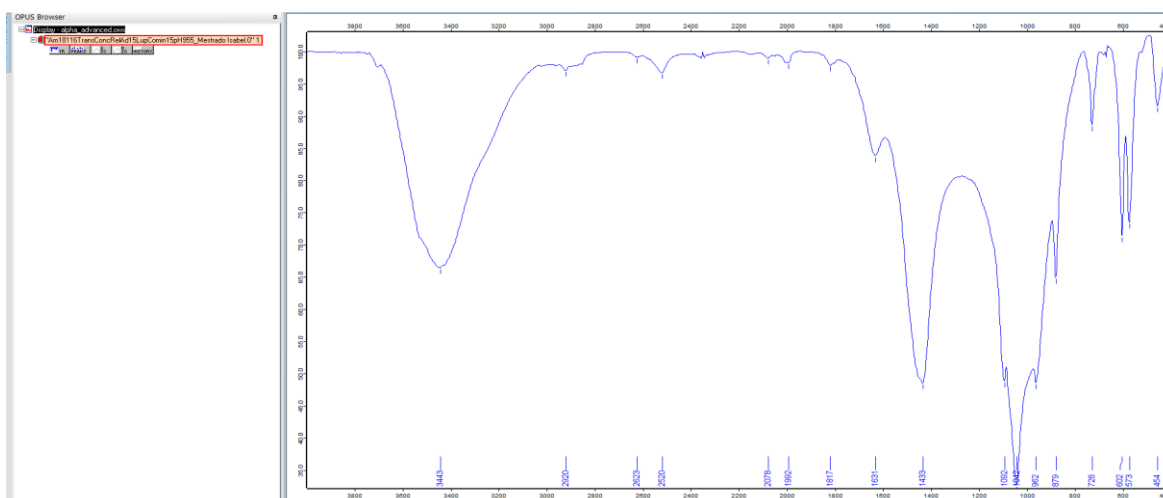


Figura 34: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado RecleanerBEB01, cominuido 15 min adsorção Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11g _ concentração de coletor 500mg/l _ números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} AM18116.

Concentrado carbonato

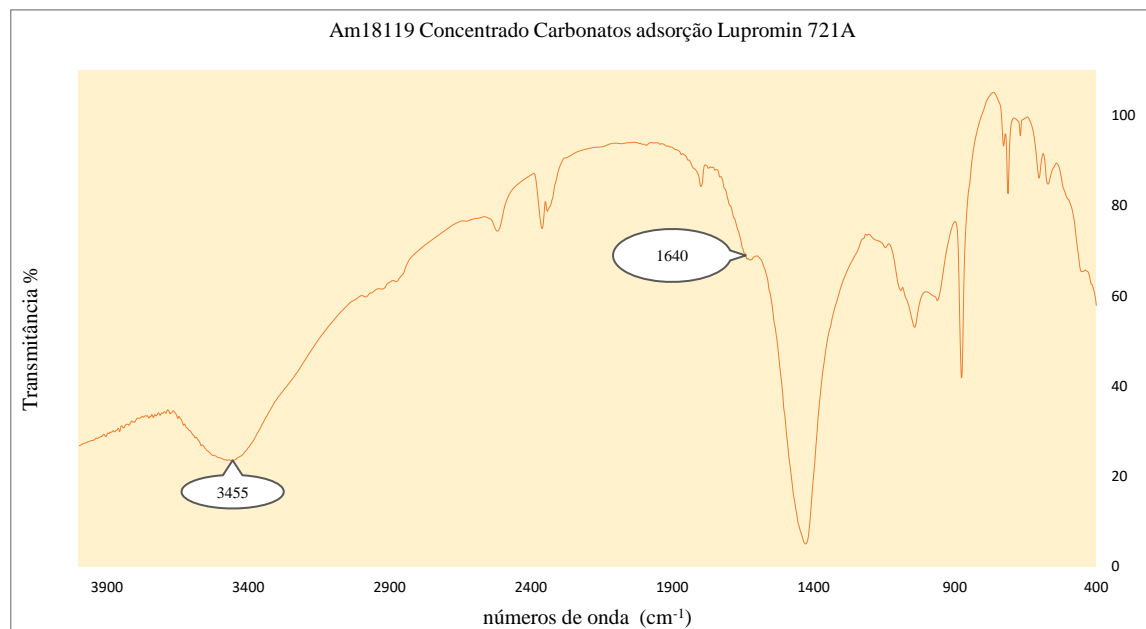


Figura 35: Espectro de infravermelho _ MétodoTransKBr Concentrado Carbonatos adsorção Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração do coletor 500mg/l _ números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

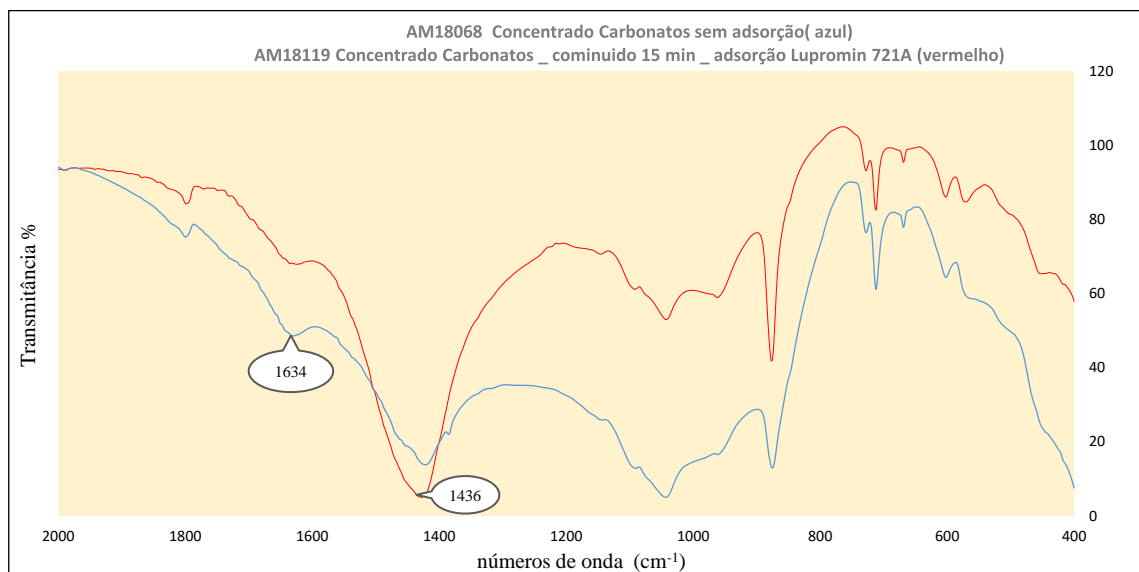


Figura 36: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01 sem adsorção de coletor (espectro azul) _ Concentrado Carbonato, adsorção Lupromin721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração do coletor 500mg/l (espectro vermelho) _ números de onda entre 2000 a 400 cm^{-1} .

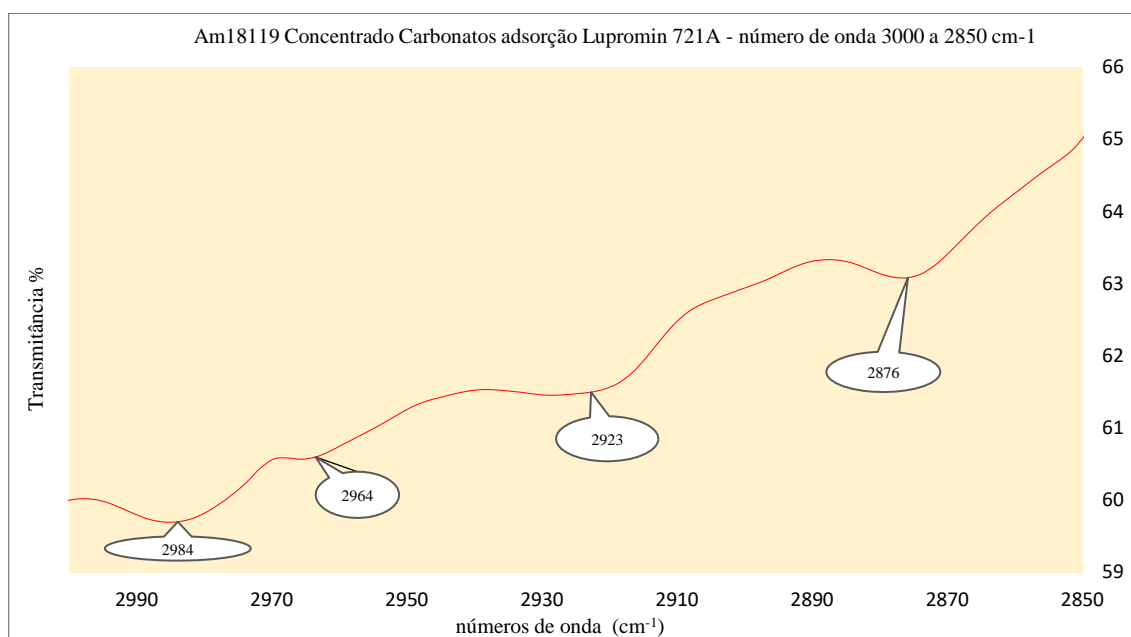


Figura 37: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01 _ cominuído 15 min, adsorção Lupromin 721A _ massa de amostra 0,11mg _ concentração de coletor 500mg/L _ números de onda entre 3000 e 2850 cm^{-1} .

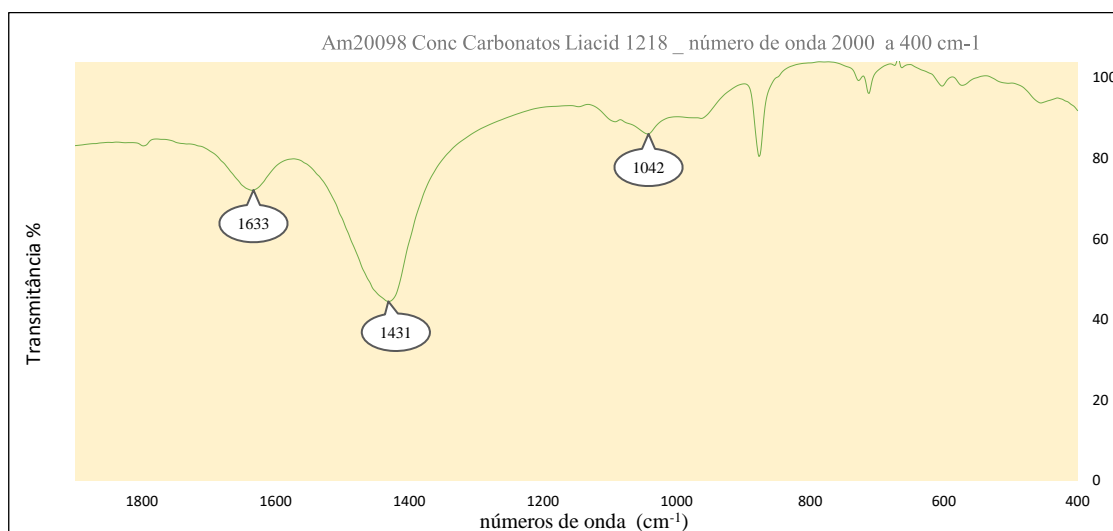


Figura 38: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid 1218 _ massa de amostra 0,24mg _ concentração de coletor 500mg/L _ números de onda entre 2000 e 400 cm⁻¹.

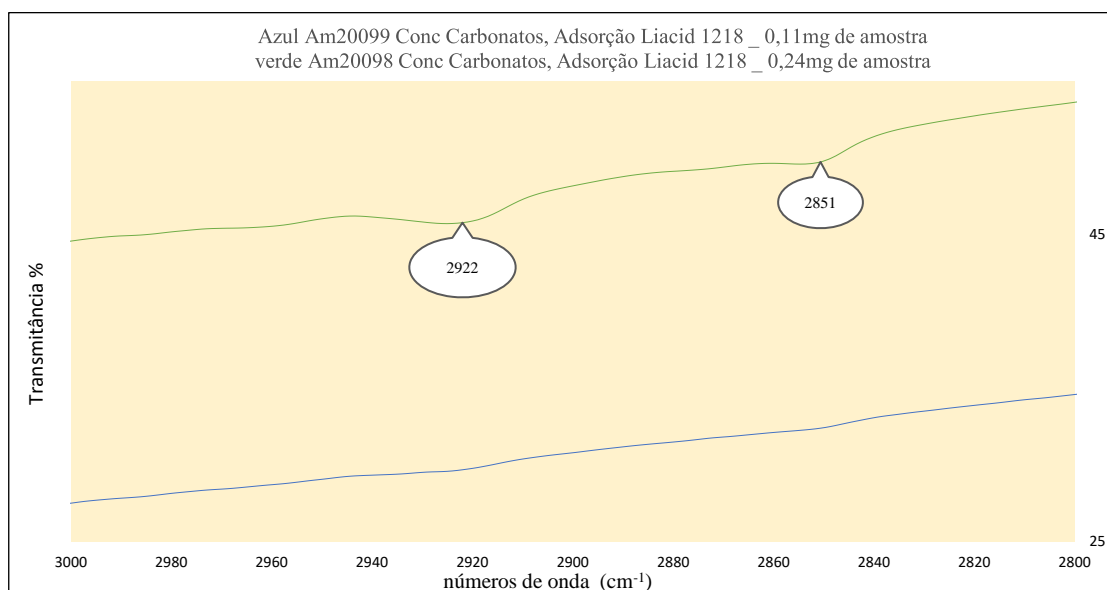


Figura 39: Espectro de infravermelho _ Método TransKB _ Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid 1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde), _ números de onda entre 3000 e 2800 cm⁻¹.

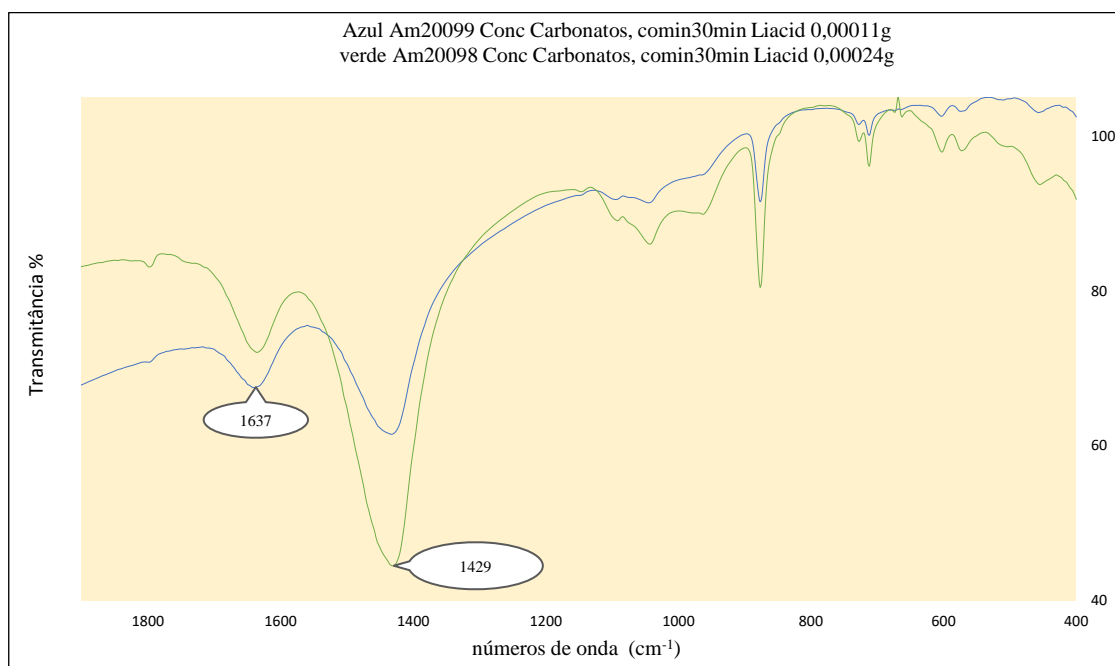
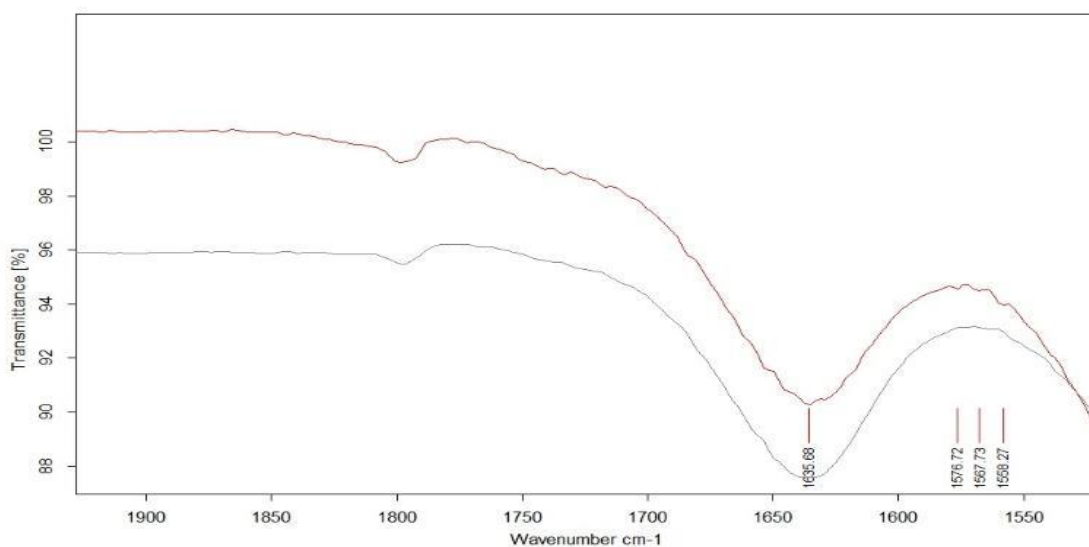


Figura 40: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr _ Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 2000 e 400 cm⁻¹.



Caminho: C:\OPUS_7.2.139.1294\Meas\Am20099TransConcCarbonato\BEB01Rfresca cominui30Liacid_0.00011g500mg\ Mestrado Isabel.1

Nome da A\data: 16/03/2020

Caminho: C:\OPUS_7.2.139.1294\Meas\Am20098TransConcCarbonato\BEB01Rfresca cominui30Liacid_0.00024g500mg\ Mestrado Isabel.0

Nome da A\data: 16/03/2020

Figura 41 Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 1750 e 1500 cm⁻¹.

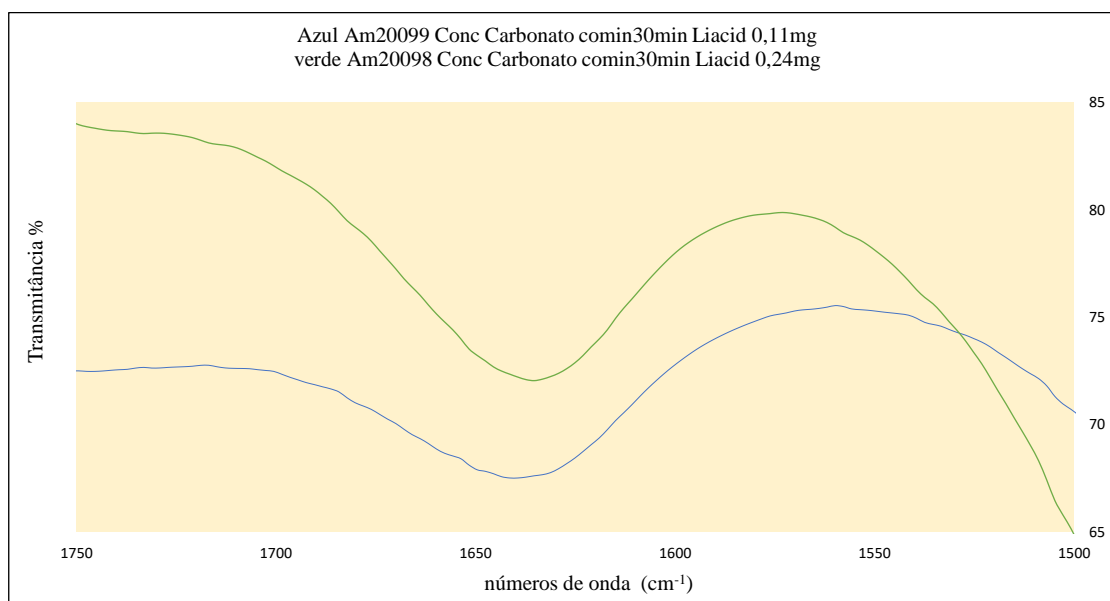


Figura 42 Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro azul) e massa de amostra 0,24mg (espectro verde) _ números de onda entre 1750 e 1500 cm^{-1} .

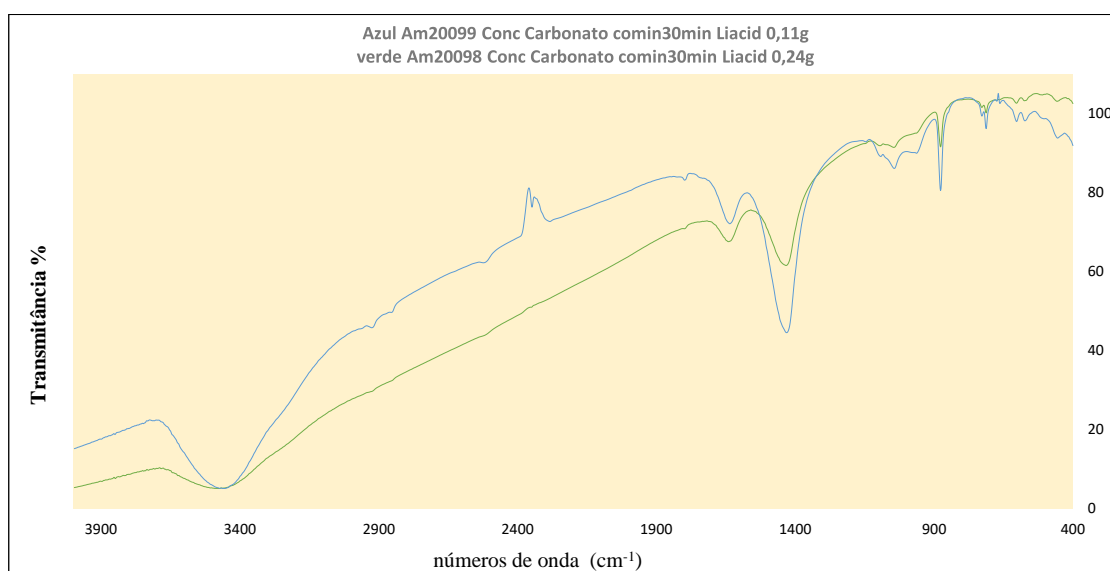


Figura43: Espectro de infravermelho _ Método TransKBr Concentrado Carbonatos BEB01, cominuição 30 min, adsorção Liacid1218 _ concentração de coletor 500mg/l _ massa de amostra 0,11mg (espectro verde) e massa de amostra 0,24mg (espectro azul) _ números de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} .

5.4.1 DETECÇÃO DAS RAIAS DOS ADSORVATOS

No presente estudo, houve dificuldade na detecção das raias diagnósticas dos coletores após adsorção, pelas razões abaixo.

Liacid 1218: este coletor é um ácido graxo de cadeia média, saponificado. Então, a raia diagnóstica seria aquela do estiramento assimétrico do ânion carboxilato, em 1560cm^{-1} , para o sabão de sódio. No caso de quimissorção, tanto na calcita como na apatita, seria formado o oleato de cálcio, e esta banda diagnóstica seria um dubleto, com picos em 1575cm^{-1} e 1540cm^{-1} ; para o adsorvato na dolomita, além das raias do sal de cálcio, haveria também a banda característica do carboxilato de magnésio, em 1582cm^{-1} .

Lupromin 721A: conforme explicado em AVELAR et al., (2019), as raias diagnósticas do sulfossuccinato de sódio teriam as frequências de 1735cm^{-1} e 1711cm^{-1} , atribuídas aos grupos carbonila e carboxilato. Após a adsorção química em minerais de cálcio, estas raias se acoplaram para a frequência de 1722cm^{-1} .

Então, no caso do Liacid 1218, após os ensaios de adsorção, dever-se-ia procurar as prováveis raias entre as frequências de 1500cm^{-1} e 1600cm^{-1} .

Ora, no caso do Concentrado de Carbonatos, esta região acha-se obscurecida pela lateral da banda intensa e abaulada com centroide em aproximadamente 1450cm^{-1} , mas que se estende até cerca de 1600cm^{-1} . Para piorar a situação, como se usou pastilha de KBr, que é higroscópico, aparece a banda da H_2O , de dobramento simétrico, com centroide em aproximadamente 1640cm^{-1} . Como consequência, a região potencialmente promissora fica num vale entre estas interferências intensas, o que impediu a detecção das raias diagnósticas do carboxilato adsorvido. Exemplos: figuras 28, 38, 39 e 42.

Uma saída para este problema seria a subtração espectral: espectro do adsorvente mais o adsorvato menos o espectro do adsorvente sozinho; em princípio, a resultante seria o espectro do adsorvato, com boa chance de se detectar as raias diagnósticas. Contudo, esta técnica, que seria a sequência lógica desta etapa da pesquisa, não pôde ser realizada, devido à interrupção pela quarentena da covid-19.

No caso do Concentrado de Apatita (Recleaner), a situação também foi desfavorável para a detecção das raiais diagnósticas dos carboxilatos. Se fosse uma amostra pura de flúor-hidroxiapatita, não haveria interferência da raia larga e intensa dos carbonatos e a região entre 1500 e 1600cm^{-1} ficaria livre de interferência. Foi o que aconteceu no caso da adsorção de sabões de ácidos graxos C18 e C16 em uma fluorapatita, em CARVALHO et al, 2020. Neste estudo (Figura 44), as raiais diagnósticas estão claramente identificadas aproximadamente em 1575cm^{-1} e 1540cm^{-1} , dentro da resolução em número de onda do FTIR usado. Além disto, esta detecção foi conseguida com o método ATR, que tem sensibilidade menor que o de transmissão e com o uso do mesmo instrumento FTIR que nesta dissertação.

Na pesquisa desta dissertação, a dificuldade se deveu a que a espécie é uma carbonato-hidroxi-fluorapatita; portanto, aparece a banda centrada em 1450cm^{-1} . Esta banda deveria ser menor, se fosse só devida à carbonato-hidroxi-fluorapatita; porém, no concentrado de apatita, estão presentes dolomita e calcita, em quantidades significativas, pois a concentração por flotação não foi perfeita. Como consequência a grande banda dos carbonatos têm quase a mesma intensidade do que no concentrado de carbonatos. Isto também inviabilizou a detecção das raiais diagnósticas do adsorvato entre 1500 e 1600cm^{-1} .

Contudo, a adsorção energética do carboxilato ficou provada, pelas raiais dos estiramentos simétricos e assimétricos dos hidrocarbonetos das cadeias dos coletores, entre 2700 e 3000cm^{-1} , tanto dos ácidos graxos (Liacid 1218), na Figuras 31 e 39, como do sulfossuccinato (Lupromin 721A), na Figura 36. Estas raiais se mantêm nos espectros dos substratos mesmo após algumas intensas lavagens, seguindo-se aos ensaios de adsorção (ver seção 4.5 Adsorção do coletor). Isto indica estabilidade significativa do adsorvato, evidenciando adsorção química.

A desvantagem da detecção apenas das raiais dos estiramentos dos hidrocarbonetos é que elas não demonstram o tipo de complexo formado na adsorção, pois não envolvem o grupo polar do adsorvato.

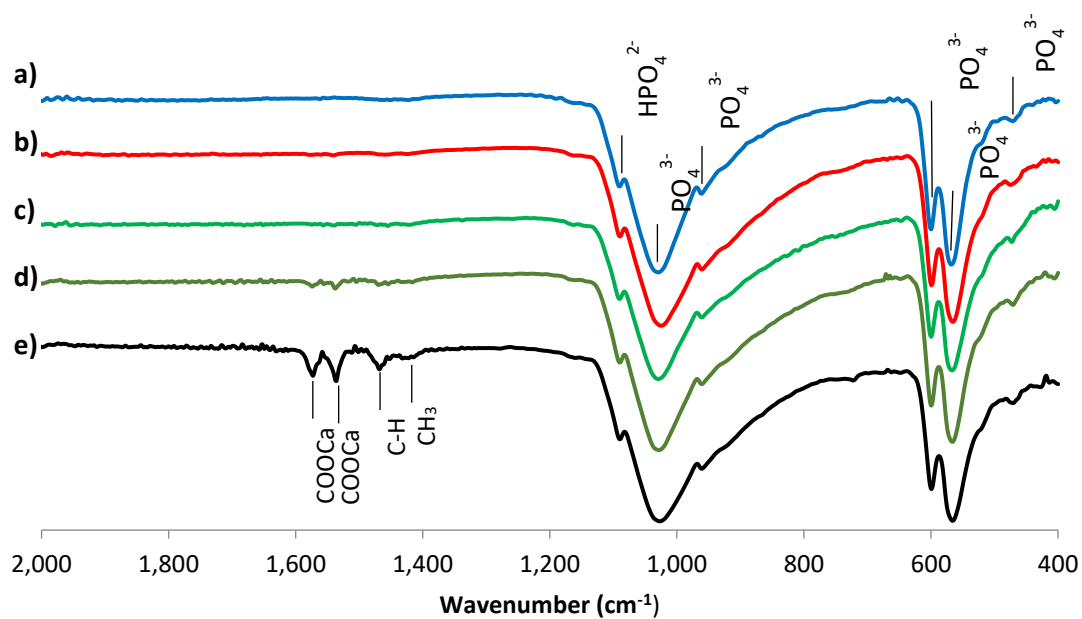


Figura 44: Espectro de infravermelho -- Método ATR, prisma de diamante. Amostra de fluorapatita; a) pura; após adsorção de ácidos graxos saponificados, em diferentes valores de pH: b) 5, c) 7, d) 9 and e) 11. Notar como as bandas do carboxilato de cálcio estão nítidas, em pH =11 (espectro e). (CARVALHO et al., 2020)

6.0 CONCLUSÕES

1) As análises químicas (AQ) semiquantitativas e quantitativas e as análises mineralógicas por difratometria de raios-X (DRX) permitiram obter-se a composição mineralógica das duas amostras analisadas. Estas assembleias minerais mostraram-se bastante complexas, com um número significativos de espécies.

2) As análises de espectrometria de infravermelho (EIV-FTIR) contribuíram significativamente para a confirmação das espécies minerais presentes, já definidas pelos métodos de AQ quantitativa e DRX.

3) As composições mineralógicas são totalmente consistentes com os modelos geológicos para este tipo de jazida, principalmente neste caso particular que é a tipologia menos intemperizada da mina de minério fosfático de Araxá, MG.

4) Assim, dois minerais do grupo da apatita foram identificados: carbonato-hidroxiapatita e fluorapatita. Os principais minerais de ganga foram confirmados como os carbonatos calcita e dolomita. O anfibólio richterita apareceu em concentração baixa, bem como a mica flogopita. Como componentes traços, identificou-se vermiculita e rutilo.

5) A espectrometria de infravermelho, principal método analítico desta pesquisa, após uma longa etapa de desenvolvimento de detalhes técnicos de preparação de amostra e ajustes finos nas etapas de adsorção dos reagentes nos minerais e, principalmente, no registro dos espectros, foi bem sucedida em detectar raias dos adsorvatos.

As condições ideais para detecção das raias dos adsorvatos foram pelo método de transmissão, usando como meio de suspensão o KBr, com massa de 300mg, massa 0,12mg de amostra e número de varreduras igual a 32.

6) Devido a problemas de interferência espectral com os substratos estudados, calcita e dolomita, na amostra de Concentrado de Carbonatos, e de carbonatoapatita mais os mesmos carbonatos, na amostra de Concentrado Recleaner (Concentrado de Apatita), a região entre 1600cm^{-1} e 1500cm^{-1} não pode ser observada livre. Assim, as raias diagnósticas do mecanismo de adsorção não foram detectadas, apesar dos esforços intensos e meticulosos desenvolvidos.

7) Contudo, a adsorção energética do carboxilato ficou provada, pelas raias dos estiramentos simétricos e assimétricos dos hidrocarbonetos das cadeias dos coletores, tanto dos ácidos graxos (Liacid 1218) como do sulfossuccinato (Lupromin 721A), entre 2700cm^{-1} e 3000cm^{-1} . Estas raias se mantêm nos espectros dos substratos mesmo após algumas intensas lavagens, seguindo-se aos ensaios de adsorção (ver seção 4.5 Adsorção do coletor). Isto indica estabilidade significativa do adsorvato, evidenciando adsorção química.

A desvantagem da detecção apenas das raias dos estiramentos dos hidrocarbonetos é que elas não demonstram o tipo de complexo formado na adsorção, pois não envolvem o grupo polar do adsorvato.

NOTA EXPLICATIVA

Esta dissertação teve um planejamento muito bom, conforme pode ser comprovado na proposta de pesquisa de mestrado, aprovada em fevereiro de 2018.

Contudo, logo após, a partir de 06 de julho de 2018, a autora da dissertação teve de se afastar do trabalho e da pesquisa, para tratamento de saúde, devido a uma enfermidade muito grave, detecção de câncer.

Após estar clinicamente curada, ela voltou às atividades de pesquisa apenas em 13 de novembro de 2019. Porém, a partir de 09 de março de 2020, ela teve que se afastar de novo, agora devido à pandemia do novo coronavírus. Além do fechamento das restrições de acesso aos laboratórios da UFMG, a situação foi ainda mais agravada pelo fato da autora ser membro da população com altíssimo grau de risco, em caso de contágio.

Então, nenhuma experiência pôde mais ser realizada dentro do programa experimental proposto para esta dissertação.

Desta forma, o conteúdo técnico da dissertação ficou bastante limitado. Como os órgãos da UFMG não permitiram mais uma prorrogação, agora devido à quarentena da covid-19, esta dissertação teve de ser concluída com os dados disponíveis. Mesmo com estas limitações, considera-se estes dados como suficientes para aprovação pela banca

examinadora e que a dissertação contribua para o avanço do conhecimento nesta área da Tecnologia Mineral.

7.0 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AVELAR, A.N. Caracterização das apatitas e carbonatos nos minérios sílico-carbonatados de Catalão e Araxá e sua relevância no processo de flotação, Belo Horizonte: UFMG, 2015. Proposta de tese no Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas (PPGEM), Universidade Federal de Minas Gerais.

AVELAR, A.N., BRANDÃO, P.R.G., NEUMANN, R. Adsorção do sulfossuccinato na apatita e carbonatos do minério silico-carbonatado de Catalão na presença de dióxido de carbono. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019, 8 p.

BARBOSA, L.C.A. Espectrometria no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos. Viçosa: Editora UFV, 2011, 189 p.

BISWAS, A. K. Role of Carbon Dioxide in Flotation of Carbonate Minerals. *Indian J. Technol.*, v.5, p187-189. 1966.

BRANDÃO, P.R.G., ARAUJO, A.C., PERES, A.E.C. Espectrometria infravermelha na investigação de espécies adsorvidas. Simpósio EPUSP de Caracterização Tecnológica na Engenharia e Indústria Mineral, São Paulo, SP, 1990, p. 211-230.

BRANDÃO, P.R.G. A seletividade na flotação de minérios fosfáticos com ganga de carbonatos: efeito de coletores aniônicos e catiônicos e do uso de CO₂ versus ar. Projeto de pesquisa, CNPq, 2015, 18 p.

BROD, J.A. 1999. Petrology and geochemistry of the Tapira alkaline complex, Minas Gerais State, Brazil. PhD Thesis, University of Durham, UK.

BYE, A.R. 2011. Case studies demonstrating value from geometallurgy initiatives.

CAIRES, L. G. Óleos vegetais como matérias-primas para coletores, Belo Horizonte: UFMG, 1992, 251 páginas (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CARVALHO, I.S.B. Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: Avaliação por espectrometria de infravermelho. Belo Horizonte. Escola de Engenharia da UFMG, Departamento de Engenharia de Minas, 2013 (Monografia, Especialização em Engenharia de Recursos Minerais).

CARVALHO, J.A.E., BRANDÃO, P.R.G., HENRIQUES, A.B., OLIVEIRA, P.S., CANÇADO, R.Z.L., SILVA, G.R. Selective flotation of apatite from micaceous minerals using patauí palm tree oil collector. Minerals Engineering, Elsevier Ltd., vol. 156, 2020, 7p.

CHIA, L., RICKETTS, S. Basic techniques and experiments in infrared and FTIR spectroscopy. Ed. Perkin Elmer, Connecticut USA: 1988. 103 p.

DNPM. Economia Mineral. Mineração para o agronegócio, 2018.

GRASSO, C. B. Geologia e geometalurgia dos minérios de fosfato na base do manto de intemperismo da mina do Barreiro, Araxá. Brasília. Universidade de Brasília Instituto de Geociências, 2015.

KLEIN, C.; DUTROW, J. Manual de Ciência dos Minerais, 23^a. Ed., trad. Menegat, R., Artmed Editora S.A., Porto Alegre, 2012.

LOPES, G. M., Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita, Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013. 162p.

McCLELLAN, G. H., LEHR, J. R. Crystal chemical investigation of natural apatites. The American Mineralogist, v. 54, p. 1374-1391, 1969.

PERES, A.E.C., ARAUJO, A.C., EL SHALL, H., ZHANG, P., KHALEK. Plant practice: non sulfide minerals. In: MAURICE C FUERSTENAU, GRAEME.

JAMESON, R. Y. (Ed.). Froth Flotation. A century of innovation. Littleton: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2007. p. 845–857.

RELATÓRIO TÉCNICO 53 Perfil do Fosfato. Produto 29 Agrominerais. Consultor Yara Kulaif, agosto, 2009.

REVISTA BRASIL MINERAL, número 401; pagina15, julho2020.

REZENDE, S.E.; MARTINS, J.S.; TAKATA, L.A.; MATIOLO, E. Processo para obtenção de concentrados de apatita por flotação. BrazilianPatent, 2011, PI 0902233-3.

RIBEIRO, C.C., BROD, J.A., JUNQUEIRA-BROD, T.C., GASPAR, J.C., PALMIERI, M., CORDEIRO, P.F.O., TORRES, M., GRASSO, C.B., BARBOSA, E.S., BARBOSA, P.A.R.,

FERRARI, A.J.D., GOMIDE, C.S. Potencial e controles metalogenéticos de ETR, Ti e Nb em províncias alcalino-carbonatíticas brasileiras. In: Metalogênese das províncias tectônicas brasileiras. CPRM, Belo Horizonte, 2014, p559-589.

SOUZA, A. E. (2008) Fosfato. IN: Sumário Mineral Brasileiro 2008, DNPM (Site: http://www.dnpm.gov.br/assets/galeria_documento/Sumario_Mineral_2008/fosfato.pdf).

SOUZA. Balanço Mineral Brasileiro – DNPM, 2018.

TANAKA, Y., KATAYAMA, N., ARAI, S. (1988) Reagents in phosphate flotation. In: SOMASUNDARAN, P., MOUDGIL, B. M. Reagents in Mineral Technology, Chap. 20, p. 645-662.

TOLEDO, M.C.M.; LENHARO, S.L.R.; FERRARI, V.C., FONTAN, F.; PARSEVAL, P.D.; LEROY, G. The compositional evolution of apatite in the weathering profile of the Catalão I Alkaline-carbonatitic Complex, Goiás, Brazil. *The Canadian Mineralogist*, v.42, p1139-1158. 2004.

USG- MINERAL COMMODITY SUMMARIES 2015.
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/mcs/2015>.

WOOLLEY, A.R., KEMPE, D.R.C. Carbonatites: nomenclature, average chemical compositions, and elements distribution. In: K. Bell. Ed., Carbonatites: genesis and evolution. London, Unwin Hyman, (1989) 1-14.

8.0 SUGESTÕES PARATRABALHOS FUTURO

- 1- Estudar o envelhecimento dos coletores.
- 2- Estudar o envelhecimento dos reagentes saponificados.
- 3- Comparação de dados das espectrometrias EIV-FT x RAMAN.
- 4- Estudar a temperatura de secagem dos reagentes saponificados.
- 5- Realizar análise química quantitativa dos elementos terras-raras e estudar a sua influência na composição das amostras do concentrado carbonatos e concentrado recleaner.
- 6- Estudar o comportamento da adsorção dos coletores Liacid 1218 e Lupromin 721A em diferentes minérios apatíticos, com diferentes porcentagens dos minerais dolomita e calcita.