

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS

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

Tese de doutorado

**USO DE ÓLEOS VEGETAIS AMAZÔNICOS
NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS**

Autor: Denilson da Silva Costa

Orientador: Antônio Eduardo Clark Peres

Janeiro/2012

Denilson da Silva Costa

Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos

Tese de Doutorado 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 a obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia
2012

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 OBJETIVOS.....	2
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	3
3.1 Uso de Óleos Vegetais como Coletor em Flotação.....	3
3.1.1 Comportamento dos Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso.....	4
3.1.2 Fatores que Influenciam o Poder de Coleta dos Sais de Ácidos Graxos	9
3.1.3 Minerais Flotáveis com Sais de Ácidos Graxos.....	11
3.1.4 Mecanismo de Adsorção de Sais de Ácidos Graxos na Superfície Mineral.....	12
3.2 Flotação de Minérios Fosfáticos.....	17
3.3 Óleos Vegetais.....	19
3.3.1 Aspectos Gerais.....	19
3.3.2 Composição e Estrutura de Óleos Vegetais.....	20
3.3.2.1 Ácidos graxos.....	20
3.3.2.2 Glicerídios (Acilgliceróis).....	24
3.3.2.3 Outros compostos.....	27
3.3.2.3.1 Fosfolipídios.....	27
3.3.2.3.2 Esteróis.....	29
3.3.2.3.3 Hidrocarbonetos.....	30
3.3.2.3.4 Antioxidantes.....	30
3.3.2.3.5 Ceras.....	31
3.3.3 Reações Químicas mais Comuns em Óleos Vegetais.....	31
3.3.3.1 Principais reações químicas relacionadas às insaturações.....	32
3.3.3.1.1 Hidrogenação.....	32
3.3.3.1.2 Oxidação.....	33
3.3.3.2 Principais reações químicas relacionadas ao grupo carboxila.....	36
3.3.3.2.1 Hidrólise.....	36
3.3.3.2.2 Transesterificação.....	40
3.4 Planejamento Fatorial de Experimentos e Otimização de Processos.....	41
4 METODOLOGIA.....	46
4.1 Caracterização do Minério.....	46

4.2 Óleos Vegetais Amazônicos.....	47
4.2.1 Caracterização dos Óleos.....	48
4.2.1.1 Composição em ácidos graxos.....	48
4.2.1.2 Índice de acidez.....	49
4.2.1.3 Índice de iodo (método indireto).....	50
4.2.1.4 Índice de saponificação (método indireto).....	51
4.2.2 Hidrólise Alcalina dos Óleos.....	51
4.2.3 Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC).....	53
4.3 Testes de Microflotação.....	53
4.4 Medidas de Potencial Zeta.....	55
4.5 Flotação em Escala de Bancada.....	57
4.5.1 Primeira Etapa de Experimentos: Seleção de Coletores.....	57
4.5.2 Segunda Etapa de Experimentos: Projeto Fatorial Completo.....	59
4.5.3 Terceira Etapa de Experimentos: Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	61
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
5.1 Preparação e Caracterização do Minério.....	64
5.2 Caracterização dos Óleos Vegetais.....	67
5.3 Hidrólise Alcalina dos Óleos Vegetais.....	70
5.4 Concentração Micelar Crítica (CMC) dos Coletores Amazônicos.....	71
5.5 Testes de Microflotação.....	75
5.5.1 Microflotação Variando a Concentração de Coletor.....	76
5.5.2 Microflotação Variando o pH.....	81
5.6 Medidas de Potencial Zeta.....	87
5.7 Flotação em Escala de Bancada.....	101
5.7.1 Projeto Fatorial Completo.....	103
5.7.1.1 Análise dos resultados.....	104
5.7.1.1.1 Efeitos estimados.....	105
5.7.1.1.2 Análise de variância (ANOVA).....	107
5.7.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR).....	108
5.7.2.1 Análise dos resultados.....	109
5.7.2.1.1 Efeitos estimados e análise de variância (ANOVA).....	109

5.7.2.1.2 Gráfico de barras (Diagrama de Pareto).....	110
5.7.2.1.3 Análise do modelo proposto para a resposta teor de P_2O_5	113
5.7.2.1.4 Análise do modelo proposto para a resposta recuperação de P_2O_5	116
5.7.3 Definição das Melhores Condições de Flotação.....	119
6 CONCLUSÕES.....	122
7 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS.....	126
8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	127
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	128
APÊNDICE I – ANÁLISE CANÔNICA DOS MODELOS PROPOSTOS PARA TEOR E RECUPERAÇÃO DE P_2O_5.....	136
ANEXO I – CROMATOGRAMA DOS ÓLEOS VEGETAIS.....	143
ANEXO II – MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL DOS COLETORES AMAZÔNICOS.....	150
ANEXO III – DRX E FRX DOS MINERAIS APATITA, CALCITA E QUARTZO.....	152
ANEXO IV – TESTES PRELIMINARES DE MICROFLOTAÇÃO.....	155
ANEXO V – TESTES DE MICROFLOTAÇÃO.....	160
ANEXO VI – MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA.....	163
ANEXO VII – CONDIÇÕES E RESULTADOS DOS TESTES DE FLOTAÇÃO EM BANCADA.....	167

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Ionização de ácidos graxos.....	4
Figura 3.2 Ionização e constante de acidez de um ácido graxo.....	4
Figura 3.3 Solubilidade de reagente e produto na reação de saponificação.....	5
Figura 3.4 Dissociação do sal sódico de ácido graxo.....	6
Figura 3.5 Distribuição das espécies em solução aquosa em função do pH para concentrações de oleato de 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} mol/L.....	8
Figura 3.6 Representação esquemática de um sal de ácido graxo e suas micelas.....	9
Figura 3.7 Mobilidade eletroforética da hidroxiapatita em função do pH na presença de oleato de sódio.....	14
Figura 3.8 Recuperação da flotação de cromita em função do pH e da concentração de oleato.....	16
Figura 3.9 Mobilidade eletroforética da hematita em função do pH na presença de oleato de sódio.....	17
Figura 3.10 Representações do ácido linoleico.....	22
Figura 3.11 Numeração estereoespecífica (<i>sn</i> -1, 2 e 3) do glicerol.....	25
Figura 3.12 Monoglicerídio: estereoisômeros <i>sn</i> -1, 2 e 3.....	25
Figura 3.13 Diglicerídio: isômeros <i>sn</i> -1,2, 1,3 e 2,3.....	26
Figura 3.14 Triglicerídio.....	26
Figura 3.15 Fosfolipídios mais abundantes em vegetais.....	28
Figura 3.16 Estrutura do sitosterol.....	29
Figura 3.17 Estrutura do esqualeno ($C_{30}H_{50}$).....	30
Figura 3.18 Estrutura do β -caroteno ($C_{40}H_{56}$).....	30
Figura 3.19 Tocoferóis e tocotrienóis. R = H ou CH_3	31
Figura 3.20 Esquema da hidrogenação catalítica.....	33
Figura 3.21 Etapa de iniciação.....	34
Figura 3.22 Etapa de propagação.....	35
Figura 3.23 Etapa de terminação.....	35
Figura 3.24 Reação de saponificação.....	37
Figura 3.25 Mecanismo de reação da hidrólise alcalina de um éster.....	38
Figura 3.26 Mecanismo de reação da hidrólise alcalina de triglicerídio.....	39

Figura 3.27 Reação de metanólise com catalisador ácido e básico.....	40
Figura 4.1 Sistema montado para a reação de saponificação.....	52
Figura 4.2 Tensiômetro modelo K10ST usado na determinação da CMC.....	53
Figura 4.3 Tubo de Hallimond.....	54
Figura 4.4 Medidor de potencial zeta.....	56
Figura 4.5 Célula de flotação em bancada.....	58
Figura 5.1 Distribuição granulométrica do minério fosfático de Itataia.....	65
Figura 5.2 Difratoograma da amostra de minério.....	67
Figura 5.3 Tensão superficial em função da concentração do coletor de buriti.....	71
Figura 5.4 Tensão superficial em função da concentração do coletor de maracujá...	72
Figura 5.5 Tensão superficial em função da concentração do coletor de inajá.....	72
Figura 5.6 Tensão superficial em função da concentração do coletor de castanha do Pará.....	73
Figura 5.7 Tensão superficial em função da concentração do coletor de andiroba...	73
Figura 5.8 Tensão superficial em função da concentração do coletor de açai.....	74
Figura 5.9 Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato (Sis e Chander, 2003a).....	77
Figura 5.10 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de buriti.....	78
Figura 5.11 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de maracujá.....	78
Figura 5.12 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de inajá.....	79
Figura 5.13 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de castanha do Pará.....	79
Figura 5.14 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de andiroba.....	80
Figura 5.15 Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de açai.....	80
Figura 5.16 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de buriti (1,0mg/L) em função do pH.....	82

Figura 5.17 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de maracujá (1,0mg/L) em função do pH.....	82
Figura 5.18 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de inajá (1,0mg/L) em função do pH.....	83
Figura 5.19 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de castanha do Pará (1,0mg/L) em função do pH.....	83
Figura 5.20 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de andiroba (1,0mg/L) em função do pH.....	84
Figura 5.21 Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de açai (1,0mg/L) em função do pH.....	84
Figura 5.22 Microflotação do mineral apatita com sais de sódio de ácidos graxos puros ($5 \times 10^{-5} M$) em função do pH.....	85
Figura 5.23 Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.....	88
Figura 5.24 Potencial zeta da calcita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.....	88
Figura 5.25 Potencial zeta da quartzo na ausência e na presença dos coletores amazônicos.....	89
Figura 5.26 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).....	91
Figura 5.27 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).....	91
Figura 5.28 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).....	92
Figura 5.29 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).....	92
Figura 5.30 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).....	93
Figura 5.31 Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0mg/L).....	93
Figura 5.32 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).....	94

Figura 5.33 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).....	95
Figura 5.34 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).....	95
Figura 5.35 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).....	96
Figura 5.36 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).....	96
Figura 5.37 Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0mg/L).....	97
Figura 5.38 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).....	98
Figura 5.39 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).....	98
Figura 5.40 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).....	99
Figura 5.41 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).....	99
Figura 5.42 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).....	100
Figura 5.43 Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0mg/L).....	100
Figura 5.44 Diagrama para interpretação dos resultados do projeto fatorial completo para a resposta recuperação de P_2O_5	106
Figura 5.45 Gráfico de Pareto pra o teor de P_2O_5	111
Figura 5.46 Gráfico de Pareto para a recuperação de P_2O_5	111
Figura 5.47 Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.....	114
Figura 5.48 Curvas de níveis para a resposta teor de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.....	114
Figura 5.49 Comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para o teor de P_2O_5	115

Figura 5.50 Superfície de resposta para a recuperação de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.....	117
Figura 5.51 Curvas de níveis para a resposta recuperação de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.....	117
Figura 5.52 Comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para a recuperação de P_2O_5	118
Figura 5.53 Gráfico de resíduos para a resposta recuperação de P_2O_5	119
Figura 5.54 Metodologia de Derringer e Suich para teor e recuperação de P_2O_5	120

LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 3.1 Grupo de minerais e seus respectivos coletores.....	11
Tabela 3.1 Sistemas de reagentes usados na flotação industrial de fosfatos brasileiros.....	19
Tabela 3.2 Ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão.....	23
Tabela 4.1 Condições dos testes de microflotação.....	54
Tabela 4.2 Condições dos testes para a primeira etapa de flotação em bancada.....	59
Tabela 4.3 Variáveis de entrada e seus respectivos níveis.....	60
Tabela 4.4 Matriz de experimentos para o projeto fatorial.....	61
Tabela 4.5 Variáveis de entrada e seus níveis para o projeto utilizando MSR.....	62
Tabela 4.6 Matriz de experimentos para a MSR.....	62
Tabela 5.1 Distribuição granulométrica do minério de Itataia.....	64
Tabela 5.2 Características do minério fosfático de Itataia.....	66
Tabela 5.3 Composição química do minério de Itataia.....	66
Tabela 5.4 Composição em ácidos graxos (%) dos óleos vegetais.....	68
Tabela 5.5 Composição em ácidos graxos de óleos usados em flotação de minérios.....	69
Tabela 5.6 Características dos óleos vegetais.....	70
Tabela 5.7 CMC dos coletores amazônicos.....	74
Tabela 5.8 Resultados de flotação em bancada para o minério fosfático de Itataia	101
Tabela 5.9 Matriz de experimentos com os resultados do Projeto Fatorial Completo.....	104
Tabela 5.10 Efeitos estimados para as respostas teor e recuperação de P ₂ O ₅	105
Tabela 5.11 Análise variância (ANOVA).....	107
Tabela 5.12 Resultados dos testes usando MSR.....	108
Tabela 5.13 Efeitos estimados para as respostas teor e recuperação utilizando MSR.....	109
Tabela 5.14 Análise de variância (ANOVA) utilizando a MSR.....	110
Tabela 5.15 Coeficientes de regressão para teor e recuperação de P ₂ O ₅	112

Dedico este trabalho especialmente à minha mãe Elizabeth (*in memoriam*) pelo incentivo, amor, carinho e amizade que me concedeu durante todo o tempo que ela esteve neste mundo. Dedico também ao meu pai Getúlio pelo incentivo, à minha esposa Dione pelo carinho e aos meus filhos David e Dalila pela alegria de tê-los.

AGRADECIMENTOS

A DEUS pela força que me impulsionou a chegar ao final de mais uma etapa de minha vida.

Aos meus queridos pais Getúlio e Elizabeth (*in memoriam*) que sempre me incentivaram, encorajaram e apoiaram na conquista de meus objetivos.

À minha esposa Dione que me deu muita força e carinho e colaborou em todos os momentos para a realização deste trabalho.

Em especial ao meu filho David e à minha filha Dalila que sempre me deram alegria nos momentos mais difíceis.

Aos amigos Rodrigo, Andréia, Otávia, Dayane, Gilmara, Júnia, Mário Cabello, Aline, Rafael, Gilberto, Bárbara, Carol pelo incentivo, amizade e colaboração.

Aos alunos da UFPA Artur, Régis e Rinos e da UFMG Priscila, Lenilson, Aislan e Décio pela ajuda na realização dos testes laboratoriais.

Aos funcionários da UFMG Andréia, Cida, Alberto, Ilda e Isabel que foram muito importantes para a concretização do trabalho.

Ao professor Antônio Eduardo Clark Peres pela orientação, amizade, incentivo, ensinamento, assistência na elaboração deste trabalho e principalmente pela confiança depositada em mim.

Ao CDTN pelo fornecimento das amostras, em especial ao Dr. Rodrigo Albuquerque e aos professores da UFMG principalmente ao Prof. Paulo Brandão pelas sugestões. À Dra. Vany Ferraz do Departamento de Química pelas análises cromatográficas.

A todos que direta e indiretamente colaboraram e/ou torceram por mim.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de aplicação de espécies vegetais amazônicas como coletores aniônicos na flotação de minérios fosfáticos. A composição em ácidos graxos de seis óleos vegetais da região amazônica (buriti, maracujá, inajá, castanha do Pará, andiroba e açaí) foi obtida por cromatografia gasosa e correlacionada com seu desempenho na flotação. A concentração micelar crítica (CMC) dos óleos amazônicos, após saponificação, foi determinada através de medidas de tensão superficial. Testes de microflotação foram feitos em tubo de Hallimond com o uso dos minerais puros apatita, calcita e quartzo. Também foram realizadas medidas eletroforéticas dos minerais em solução de eletrólito indiferente (KCl) e na presença dos coletores amazônicos para auxiliar na compreensão do mecanismo de adsorção do coletor na superfície mineral. Usando planejamento estatístico de experimentos, foram feitos testes de flotação em escala de bancada com o minério fosfático de Itaitia-CE, usando óleos amazônicos saponificados como coletores (testados individualmente), fécula de mandioca como depressor e Flotanol D25 como espumante. A partir dos resultados concluiu-se que: (i) todos os óleos amazônicos usados neste trabalho apresentaram altos teores de ácido oleico; (ii) o óleo de semente de maracujá foi o que apresentou maior teor de ácido linoleico; (iii) o método de saponificação utilizado neste trabalho mostrou-se satisfatório; (iv) os coletores amazônicos apresentaram baixos valores de concentração micelar crítica; (v) o mecanismo de adsorção dos coletores aniônicos oriundos de oleaginosas da Amazônia na faixa de pH alcalina é a adsorção química; (vi) a equação empírica obtida descreve (prediz) satisfatoriamente a recuperação de P_2O_5 do concentrado da flotação em bancada do minério fosfático, nas faixas de dosagem de coletor e pH da polpa estudadas neste trabalho; (vii) após análises das equações empíricas e da caracterização das superfícies de respostas, verificou-se que os melhores resultados de teor e recuperação de P_2O_5 foram obtidos usando uma dosagem de coletor de 1352,5g/t e o pH da polpa entre 8,6-11,4; (viii) os resultados demonstram que a utilização de sais de ácidos graxos (sabões) obtidos através da hidrólise alcalina de óleos vegetais amazônicos é uma alternativa aos reagentes coletores atualmente usados na indústria mineral.

ABSTRACT

The target of this investigation was to evaluate the potential application of anionic collectors extracted from Amazon vegetable species in phosphate ores flotation. The composition in fatty acids of six vegetable oils abundant in the Amazon Forest (buriti, passion fruit, inajá, brazil nut, crabwood and açai) was determined by gas chromatography and correlated with their performance in flotation. The critical micelle concentration of the oils, after saponification, was determined by surface tension measurements. Microflotation experiments were performed in a modified Hallimond tube, with the use of as pure as possible apatite, calcite, and quartz samples. The electrophoretic mobilities of minerals in indifferent electrolyte (KCl) solution and in the presence of Amazon collector were measured as a tool to assist in understanding the adsorption mechanism of each collector onto the mineral surface. Using statistical design of experiments, bench scale flotation tests were performed with phosphate ore from Itataia, using as collectors (tested individually) saponified Amazon oils, starch as depressant and Flotanol D25 as frother. From the results it was concluded that: i) the oils from Amazon used in this investigation contain high levels of oleic acid; ii) oil extracted from passion fruit seed presents the largest content of linoleic acid; iii) the saponification method of vegetable oils used in this work was satisfactory; iv) the collectors present low values of critical micelle concentration; v) the adsorption mechanism of anionic collectors from Amazon in alkaline pH range is chemisorptions; vi) empirical equation obtained describe satisfactorily P_2O_5 recovery in the phosphate ore concentrate, in the collector dosage and pulp pH ranges used in this work; vii) the analyses of these empirical equations indicated that the best results of P_2O_5 grade and recovery were achieved using collector dosage 1352.5g/t and the pH between 8.6-11.4; viii) the results showed that the use of fatty acids salts obtained by alkaline hydrolysis of vegetable oils from Amazon is an alternative to reagents currently used as collectors in the mineral industry.

1 – INTRODUÇÃO

Em uma sociedade moderna, a qualidade de vida está fortemente associada à disponibilidade de matérias-primas e energia, ambas colocadas à nossa disposição pela mineração, a partir de substâncias minerais metálicas e não-metálicas. Além disso, os minerais são de valor decisivo para muitas economias cuja base está assentada na exploração desses bens, as denominadas “economias mineiras”. Assim, tanto pelo lado da oferta quanto da demanda, uma sociedade que pretende se desenvolver não pode abrir mão dos bens minerais.

Contudo, apesar da importância dessa contribuição, o setor mineral, pela sua natureza, seguramente é a atividade menos aceita dentro do novo arcabouço conceitual de desenvolvimento sustentável. Neste sentido, é necessária uma reavaliação dos insumos e processos utilizados pela indústria mineral.

A Amazônia possui quantidade considerável de óleos vegetais cujas propriedades os qualificam como fortes candidatos a serem utilizados como reagentes na flotação de minérios. Estes óleos têm como características principais: alta disponibilidade na floresta amazônica, alto rendimento e ainda não serem industrialmente aproveitados em quantidade significativa. Além disso, na contramão da indústria mineral, que tem servido como ilustração negativa dentro dos padrões mundiais de preservação ambiental, estes óleos são insumos de fontes renováveis e biodegradáveis, o que evitaria problemas de agressão ao meio ambiente. E ainda, agregaria valor às espécies amazônicas produtoras de óleos, contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico da região.

Na indústria mineral, sais de ácidos graxos (sabões) obtidos a partir de hidrólise alcalina de óleos vegetais já são amplamente utilizados como coletores em flotação de minerais não sulfetos, principalmente oximinerais. No entanto, não há pesquisa sobre a utilização desses sais obtidos a partir de óleos vegetais da Amazônia, que podem ser uma alternativa aos reagentes tradicionais que são de alto custo e normalmente produzidos no exterior.

2 – OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é estudar o desempenho de óleos vegetais da Amazônia como coletores na flotação de minérios.

Os objetivos específicos são:

- avaliar a utilização de óleos vegetais da Amazônia como reagentes coletores na flotação do minério fosfático de Itataia-CE;
- correlacionar as características físico-químicas e composicionais dos óleos vegetais com seu desempenho na flotação do minério fosfático;
- propor o(s) mecanismo(s) de adsorção dos coletores amazônicos estudados em minerais (apatita, calcita e quartzo);
- descrever a influência da dosagem de coletor e pH da polpa na flotação do minério fosfático de Itataia e propor a faixa de valores destas variáveis que dêem resultados satisfatórios;
- através da análise estatística dos resultados, propor uma equação empírica que descreva satisfatoriamente o processo de flotação (teor e recuperação de P_2O_5) do minério fosfático de Itataia em escala de bancada, aplicável às condições estudadas; e
- valorizar espécies amazônicas contribuindo com o desenvolvimento socioeconômico da região.

3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica sobre os assuntos relevantes para um melhor entendimento do trabalho desenvolvido.

São abordados, primeiramente, assuntos relacionados ao uso de óleos vegetais como reagentes coletores na flotação de minérios. Em seguida, apresenta-se um breve tópico sobre os principais reagentes usados na flotação de minérios fosfáticos. Posteriormente são apresentadas a composição e a estrutura básica dos óleos vegetais, bem como as principais reações químicas que podem envolver estes compostos naturais. E, por fim, é feita uma abordagem sucinta sobre planejamento e análise estatística de experimentos.

3.1 – Uso de Óleos Vegetais como Coletores em Flotação de Minérios

Para serem utilizados como coletores na flotação de minérios, os óleos vegetais necessitam ser transformados em surfatantes. Normalmente isto é feito convertendo o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões) através da hidrólise alcalina (saponificação).

De acordo com Maniasso (2001), a definição da palavra surfatante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “*surface-active agent*”. Segundo Leja (1982), espécies orgânicas ou inorgânicas que têm tendência em concentrar em uma das cinco interfaces possíveis (líquido/gás, líquido/líquido, sólido/líquido, sólido/gás, sólido/sólido) são agentes ativos na superfície.

Um surfatante típico possui a estrutura R – Z, onde R é o grupo apolar, representando a parte hidrofóbica da molécula, e Z é o grupo polar, que consiste de dois ou mais átomos ligados covalentemente e possui um momento de dipolo permanente, representando o lado hidrofílico da molécula anfipática.

De acordo com Leja (1982), os surfatantes de importância particular para o processo de flotação podem ser convenientemente agrupados em monopolares (um grupo polar) e

multipolares (mais de um grupo polar), e cada um desses grupos pode ser subdividido em três classes: tiocompostos (coletores para sulfetos metálicos), compostos ionizáveis não tio (agem como coletores e espumantes) e compostos não iônicos (agem como espumantes, ativadores e depressores).

Na indústria mineral, os sais de ácidos graxos pertencentes à classe dos compostos ionizáveis não tio são os coletores aniônicos mais utilizados no processo de flotação de minerais não sulfetos, principalmente dos oximinerais (Sis e Chander, 2003b).

3.1.1 – Comportamento dos Ácidos Graxos e Seus Sais em Meio Aquoso

Em água, ácidos graxos ionizam-se formando o próton H_3O^+ e o ânion carboxilato, conforme a figura 3.1. A acidez do grupo carboxila é explicada como consequência de dois efeitos eletrônicos, o indutivo e o de ressonância.

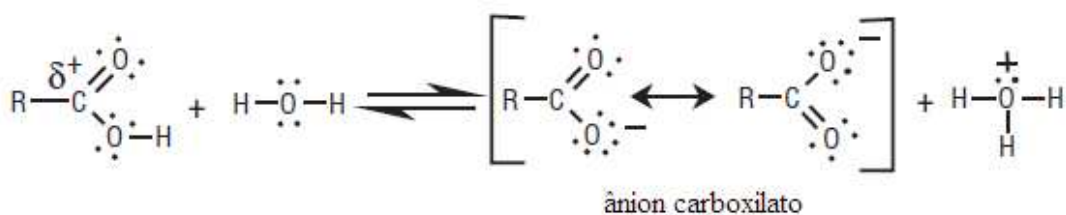


Figura 3.1 – Ionização de ácidos graxos.

A acidez é expressa pela constante de acidez K_a , que relaciona o produto entre as concentrações do ânion carboxilato e do próton com a concentração do ácido não ionizado. A figura 3.2 mostra a ionização de um ácido graxo em meio aquoso, a constante de equilíbrio da reação e a constante de acidez.

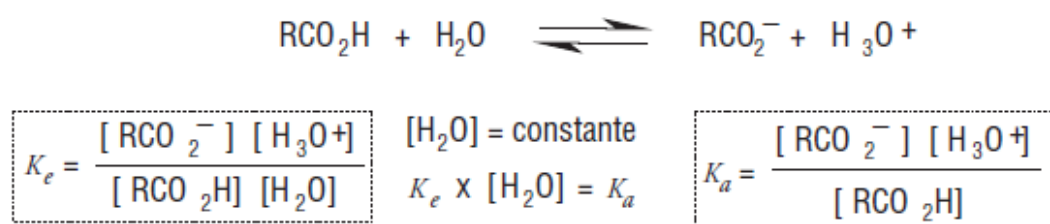


Figura 3.2 – Ionização e constante de acidez de um ácido graxo.

O produto da constante de equilíbrio da ionização de um ácido fraco pela concentração da água é a constante de acidez do ácido. As constantes de acidez dos ácidos carboxílicos, por apresentarem valores reduzidos com potências negativas, normalmente são expressas como pK_a , que é o seu logaritmo negativo ou $pK_a = -\log_{10}K_a$. Por exemplo, para $K_a = 1 \times 10^{-5} \rightarrow pK_a = 5,0$. Portanto, quanto maior o valor de K_a , maior a acidez e menor o pK_a . Em solução aquosa, um ácido será predominantemente ionizado, se o pH desta for superior ao pK_a do ácido, e não ionizado, se o pH for inferior.

Ácidos graxos são ácidos fracos, com valores de pK_a variando entre 4 e 5. Isto significa que, em uma solução onde o pH é 4, metade da concentração do ácido está ionizada; a um pH maior (7, por exemplo) praticamente todo o ácido encontra-se ionizado, formando um sal com o seu contra-íon; num pH menor que 3 todo o ácido encontra-se protonado.

Keck *et al.* (1939), citados por Quast (2006), usaram 750g/t de ácido palmítico para recuperar 80% de hematita especular, enquanto, somente 150g/t de palmitato de amônio recuperou a mesma quantidade. Isto mostrou que os sabões de ácidos graxos solúveis em meio aquoso são coletores mais eficientes do que os ácidos graxos correspondentes.

Portanto, em flotação, a hidrólise alcalina de óleos vegetais (saponificação) se faz necessária para obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa (figura 3.3), já que estes, na forma livre ou esterificada ao glicerol, são insolúveis em água.

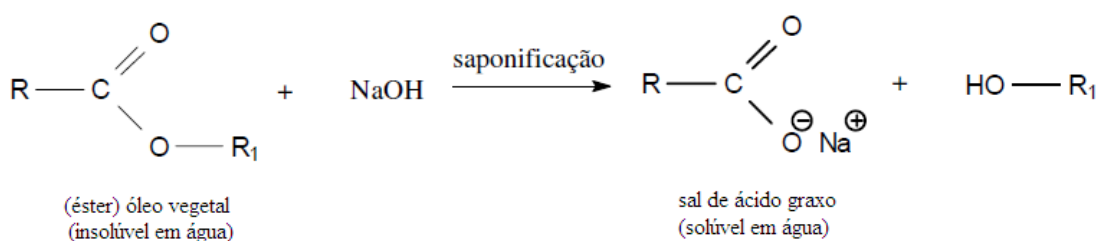


Figura 3.3 – Solubilidade de reagente e produto na reação de saponificação.

A solubilidade dos sais de ácidos graxos em água é dependente do cátion metálico e do comprimento e grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica. Sais de metais alcalinos e de bases orgânicas nitrogenadas são solúveis e de metais alcalinos terrosos são considerados insolúveis. Isso se deve ao seu menor tamanho e à maior carga em relação aos metais alcalinos, que faz com que a energia de hidratação seja mais elevada, gerando um campo elétrico mais alto e envolvendo maior quantidade de moléculas de água.

O aumento da cadeia hidrocarbônica (parte apolar da molécula) dos ácidos graxos faz com que haja uma diminuição da solubilidade dos sais em água. Sais de ácidos graxos insaturados são mais solúveis em água do que os de ácidos saturados de mesmo número de átomos de carbono. Isto é devido à insaturação da dupla ligação apresentar um caráter ligeiramente polar (presença do par de elétrons da ligação π), atraindo moléculas de água.

A solubilidade dos sais também varia com a temperatura. Abaixo do ponto Krafft é desprezível, e aumenta rapidamente quando a solução é aquecida acima do ponto Krafft. Este rápido aumento de solubilidade é devido às micelas, que começam a se formar quando o ponto Krafft é atingido (Caires, 1992).

Os sais de ácidos graxos, em meio aquoso, sofrem dissociação iônica dando origem aos íons metálicos e carboxilatos. A figura 3.4 mostra a dissociação do sal sódico de ácido graxo em meio aquoso.

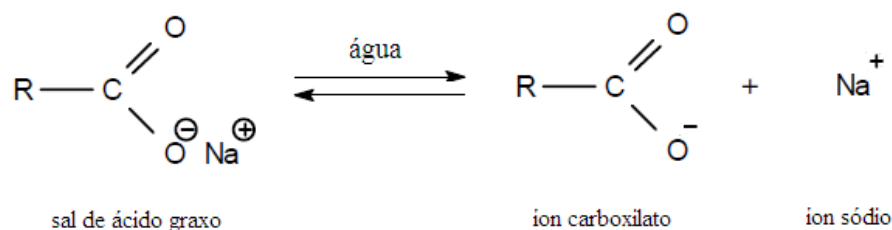
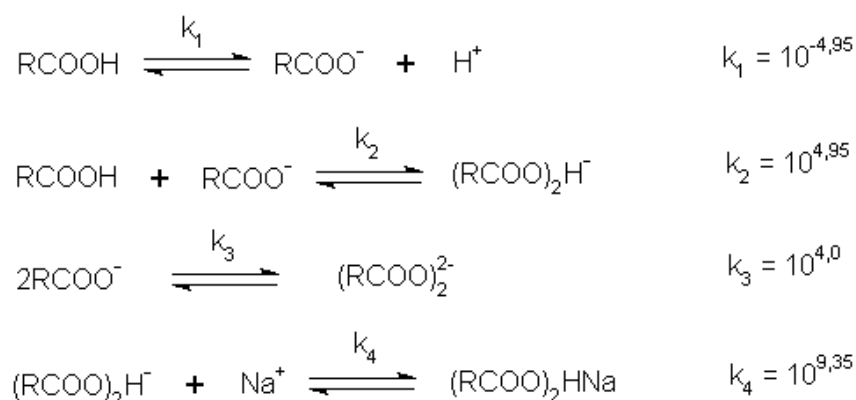


Figura 3.4 – Dissociação do sal sódico de ácido graxo.

Em faixa de pH ácida predomina a espécie molecular (RCOOH), devido a protonação do íon carboxilato pelo ácido, enquanto que em faixa de pH mais alcalina predomina a espécie iônica (RCOO⁻). A concentração relativa de cada espécie depende tanto do pH da solução quanto da própria concentração total de sal (Oliveira, 2007).

Estudos com solução de oleato realizadas por Ananthapadmanabhan *et al.* (1979) mostraram que a espécie molecular (RCOOH) e a iônica (RCOO⁻) podem sofrer interações em solução aquosa formando dímeros e espécies ionomoleculares. As reações de equilíbrio para as diversas espécies são mostradas a seguir (Kulkarni e Somasundaran, 1980):



A partir das reações e das constantes de equilíbrio mostradas anteriormente é possível calcular a composição de espécies oleato em função do pH. A figura 3.5 mostra o diagrama de distribuição das espécies presentes em solução aquosa para concentrações totais de oleato de 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} M.

Avaliando o diagrama da figura 3.5, verifica-se que na região de pH mais básico, existem dímeros e íons oleato carregados negativamente e em pH abaixo de 8,3, 7,5 e 6,5, para concentração inicial de oleato de 10^{-4} , 10^{-5} e 10^{-6} mol/L, respectivamente, o oleato está na forma de ácido oleico emulsificado não ionizado (Shibata e Fuerstenau, 2003).

O pH onde a concentração ionomolecular sabão-ácido $[(\text{RCOO})_2\text{H}^-]$ é máxima foi relacionado por Somasundaran e Ananthapadmanabhan (1979) como o pH de máxima flotabilidade e mínima tensão superficial para diversos minerais parcialmente solúveis, como apatita e fluorita.

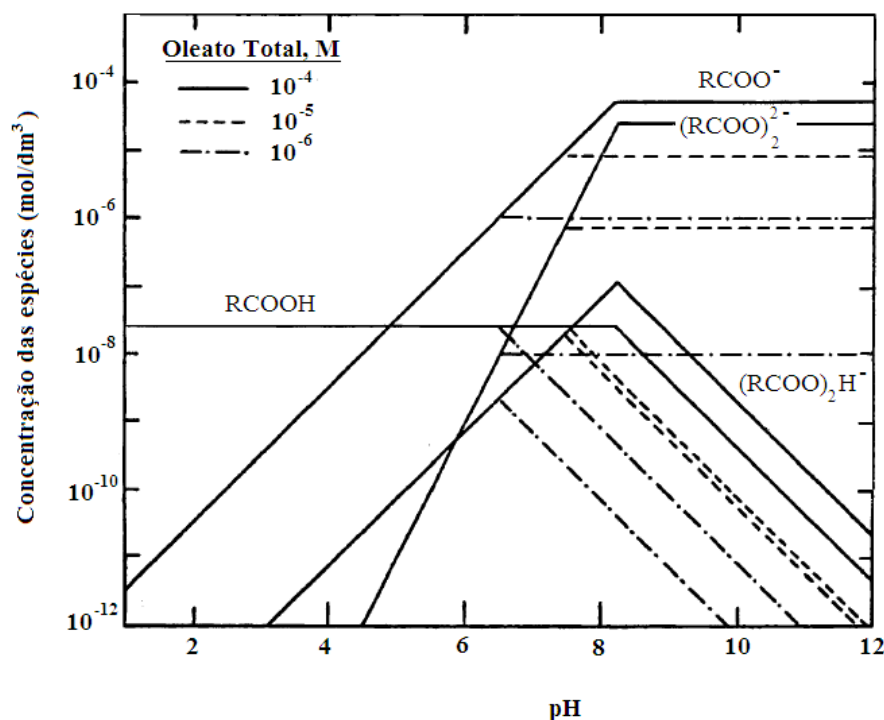


Figura 3.5 – Distribuição das espécies em solução aquosa em função do pH para concentrações de oleato de 10^{-6} , 10^{-5} e 10^{-4} mol/L (Shibata e Fuerstenau, 2003).

Outro efeito dos sais alcalinos de ácidos graxos em água é a diminuição da tensão superficial da solução. Isto ocorre pelo fato de que suas moléculas com caráter anfipático (polar-apolar) se concentram mais na superfície (interface ar/água) do que no seio da solução. A tensão superficial da solução diminui à medida que a concentração do sal aumenta, até que atinge um valor mínimo que se mantém constante mesmo com a adição de mais sal. Essa concentração de carboxilatos é denominada concentração micelar crítica (CMC) e representa concentração de sal na qual as micelas começam a se formar (Leja, 1982).

As micelas de sabão são aglomerados coloidais hidrofílicos, formados por íons carboxilato, através de ligação de van der Waals entre as cadeias hidrocarbônicas. As

extremidades polares dos íons carboxilato se situam na superfície da micela (ambiente polar) e as cadeias hidrocarbônicas no interior delas (ambiente apolar). Deste modo, como as superfícies das micelas possuem cargas de mesmo sinal (carregadas negativamente), individualmente elas se repelem e permanecem dispersas pela fase aquosa, conforme mostrado na figura 3.6. Os íons sódio estão dispersos na fase aquosa como íons individuais solvatados (Caires, 1992).

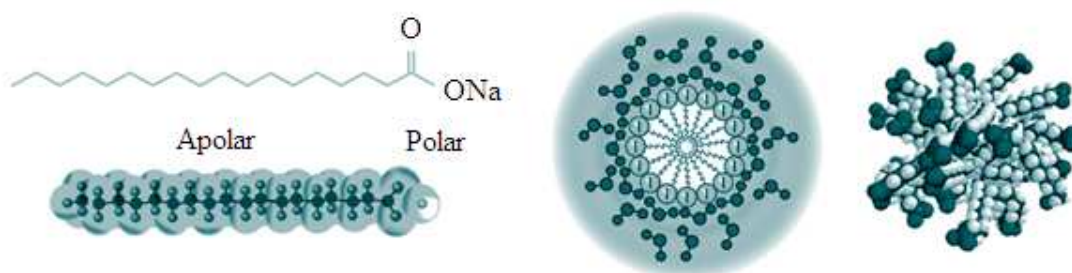


Figura 3.6 – Representação esquemática de um sal de ácido graxo e suas micelas.

3.1.2 – Fatores que Influenciam o Poder de Coleta dos Sais de Ácidos Graxos

A eficiência dos sais de ácidos graxos como coletores é influenciada pelas características da cadeia hidrocarbônica, tais como número de carbonos, grau de insaturação, configuração estérica e também pelo grau de hidrólise alcalina (saponificação) dos ácidos graxos ou ésteres (Caires, 1992).

Além dos fatores já mencionados, relacionados às moléculas dos sais de ácidos graxos, há os fatores inerentes ao sistema de flotação como, por exemplo, pH da solução, dosagem do coletor, solubilidade dos minerais, mecanismo de geração de cargas superficiais dos minerais em meio aquoso, presença de íons na água de processo, grau de liberação etc.

Brandão (1988) estudou a adsorção de oleato de sódio através da técnica de espectrometria de infravermelho. Ele concluiu que o oxigênio do ar, quando dissolvido em meio aquoso, oxidava a dupla ligação da cadeia hidrocarbônica do oleato adsorvido na superfície do mineral, levando a uma polimerização parcial. As fortes ligações

covalentes formadas entre cadeias vizinhas, juntamente com as ligações de van der Waals já existentes, tornavam o filme adsorvido extremamente estável, aumentando sua hidrofobicidade. Isso explicaria a superioridade dos ácidos graxos insaturados como coletores. Caires (1992) também demonstrou a superioridade do poder de coleta dos sais de ácidos graxos insaturados (oleato, linoleato e linolenato) em relação aos saturados (palmitato e estearato) para fluorita e apatita.

Brandão *et al.* (1994) estudaram a microflotação, em pH alcalino, de uma amostra de fluorapatita com os sais de ácidos graxos palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato. Eles concluíram que o poder de coleta desses sais, em ordem crescente, foi: oleato, linolenato e linoleato. Os sais dos ácidos palmítico e esteárico não apresentaram bons resultados, o que foi atribuído às suas baixas solubilidades em água, em relação aos sais de ácidos insaturados, em temperatura ambiente.

Quast (2006) estudou a flotação da hematita utilizando ácidos graxos saturados com cadeias hidrocarbônicas que variavam de 6 a 18 átomos de carbono. Ele também testou o uso de uma mistura de sais de ácidos hexanoico e octadecanoico como coletor. Os resultados mostraram que todos ácidos estudados foram coletores pouco eficientes para a flotação da hematita. No entanto, a mistura de sais foi um bom coletor em pH neutro.

Oliveira *et al.* (2006) estudaram a influência do grau de saponificação do ácido oleico na flotação de apatita de minério carbonatítico e concluíram que o grau de saponificação que apresentou melhores resultados (levando-se em conta os teores e as recuperações de P_2O_5 , as relações (CaO/P_2O_5) e os teores de MgO no concentrado) foi de 55%. Portanto, o resultado sugere que a saponificação dos óleos coletores em níveis elevados, próximos a 100%, não necessariamente implicará em melhor condição de flotação da apatita.

Guimarães *et al.* (2004) flotaram diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG usando o coletor óleo de soja hidrogenado e concluíram que o melhor pH para a flotação está entre 8 e 11. Concluíram também que a dosagem de coletor que produz melhores resultados é de 250 g/t.

A flotação de calcita a partir de óleos vegetais saponificados como agentes coletores foi investigada por Vieira *et al.* (2005). Eles usaram os óleos de mamona, coco, pequi e gergelim. Verificou-se que os óleos de pequi e gergelim saponificados (com alto teor de ácido oleico) apresentaram bom desempenho como coletor, produzindo resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro.

Guimarães e Peres (1999) investigaram o efeito de íons em solução (dosados no estágio de condicionamento) na flotação de minérios fosfáticos. Eles concluíram que os íons de magnésio, cálcio, fósforo e flúor reduziram a recuperação da apatita e que os limites de tolerância desses íons em solução são de 30, 20, 10 e 10mg/L, respectivamente.

3.1.3 – Minerais Flotáveis com Sais de Ácidos Graxos

O Quadro 3.1 mostra os coletores mais usados para a flotação de alguns minerais, classificados de acordo com o grupo mineralógico a que pertencem.

Classificação Mineralógica			Exemplos de Minerais	Exemplos de Reagentes Coletores	
Sulfetos			calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita	xantatos, tiosulfatos e tiocarbamatos	
Não Sulfetos	Elementos Nativos		Metálicos	ouro, prata, platinóides	ditiosulfatos, monotiosulfatos e xantatos
			Não Metálicos	carvão, enxofre, grafita	-
	Baixa Solubilidade	Óxidos	Óxidos	hematita, ilmenita, cromita	aminas e ácidos graxos
			Hidróxidos	brucita, goethita	aminas e ácidos graxos
		Silicatos	willemita, quartzo, feldspatos, espodumênio, magnesita	aminas e ácidos graxos	
	Levemente Solúveis	Carbonatos		calcita, dolomita, cerussita	Aminas, ácidos graxos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)
		Boratos		boracita	ácidos graxos
		Sulfatos/Cromatos		anglesita, barita, celestita	ácidos graxos
		Tungstos/Molibdatos		scheelita, wolframita	aminas e ácidos graxos
		Fosfatos/Arseniatos/Vanadatos		apatita, monazita, vivianita, eritrina	ácidos graxos, hidroxamatos e sarcosina
Solúveis	Haletos		fluorita	ácidos graxos	
	Haletos		silvita	Aminas	
			halita	ácidos graxos	

Quadro 3.1 – Grupo de minerais e seus respectivos coletores (Viana, 2006).

Pelo Quadro 3.1, constata-se que, com exceção dos sulfetos e elementos nativos, os sais de ácidos graxos estão presentes na flotação de inúmeros minerais de todos os demais grupos mineralógicos.

3.1.4 – Mecanismo de Adsorção de Sais de Ácidos Graxos na Superfície Mineral

De acordo com Cases *et al.* (2002), um bom entendimento do fenômeno de adsorção requer o conhecimento de vários fatores como: heterogeneidade energética superficial; química do cristal; estruturas resultantes da hidratação da superfície sólida; físico-química dos surfatantes em solução aquosa, incluindo a determinação precisa da temperatura do ponto Krafft para surfatantes iônicos; a possível existência de fenômenos de precipitação superficial; e aplicação da termodinâmica de fases.

Fuerstenau e Han (2002) afirmaram que, em flotação, surfatantes adsorvem como íons individuais, moléculas neutras, hemimicelas ou como precipitado de surfatante-metal. O mecanismo envolvido é função do tipo e da concentração do surfatante e da solubilidade do mineral. Já, de acordo com Fuerstenau e Pradip (2005), a adsorção de coletores também é controlada pela dupla camada elétrica da interface água-mineral. Em sistemas onde o coletor é fisicamente adsorvido, a flotação com coletores aniônicos ou catiônicos vai depender da carga da superfície mineral (carga oposta). O ajuste do pH do sistema pode melhorar ou impedir a flotação do mineral. Assim, o ponto de carga zero (PCZ) do mineral é a sua mais importante propriedade em tal sistema.

Coletores quimicamente adsorvidos são capazes de proporcionar a flotação (adsorver na superfície mineral) mesmo quando coletores e superfície mineral têm cargas de mesmo sinal. No entanto, a elevação suficiente do pH acima do PCZ pode repelir o coletor quimissorvido da superfície mineral. O potencial zeta pode ser usado para prever os fenômenos interfaciais em vários sistemas.

A adsorção de reagentes aniônicos na superfície de minerais levemente solúveis tem sido explicada pela formação de um sal do coletor na superfície do mineral (insolúvel em água) e a adsorção física como mecanismo complementar que auxilia no aumento da hidrofobicidade da superfície através de associações hidrofóbicas das cadeias hidrocarbônicas (Viana, 2006).

Da mesma forma, Nanthakumar *et al.* (2009) afirmaram que a adsorção de ácidos graxos na superfície de minerais fosfatados (apatita) é frequentemente tratada como a formação de um sal do coletor (carboxilato de cálcio ou magnésio) na superfície do mineral. Estes mesmos autores também alegaram que a eficiência de coleta é fortemente afetada pela presença de cátions polivalentes (principalmente cálcio e magnésio) na água do processo. Estes íons formam, com ácidos graxos, precipitados insolúveis em água reduzindo drasticamente a eficiência de flotação.

O mecanismo de precipitação superficial também é proposto para adsorção dos ácidos graxos nos minerais levemente solúveis. Esse mecanismo diz respeito a uma interação coletor/mineral onde os cátions metálicos estariam saindo de suas posições originais na rede cristalina e reagindo com os ânions coletores a uma distância muito próxima da interface, precipitando ali o sal de ácido graxo. Muito provavelmente essa precipitação ocorreria inicialmente sobre regiões onde já houvesse moléculas do coletor previamente adsorvidas (quimissorção) podendo até gerar múltiplas camadas de coletor (Oliveira, 2007).

Seja na região interfacial em torno de uma partícula mineral ou no seio da solução, a precipitação, naturalmente, é controlada pelas atividades do íon metálico e do surfatante. Quando a superfície é eletricamente neutra ou está carregada negativamente, a precipitação deve ocorrer simultaneamente na região interfacial e no seio da solução. Por outro lado, quando a superfície possui carga positiva, a atividade do surfatante aniônico na região interfacial será maior do que no seio da solução e a precipitação irá ocorrer preferencialmente na região interfacial. Isto é favorecido quando a cinética de dissolução do mineral e de transporte de íons metálicos para a solução for relativamente lenta (Fuerstenau e Han, 2002).

Peck (1963) estudou a adsorção de oleato/ácido oleico nos minerais fluorita, barita e calcita e concluiu que as espécies foram adsorvidas tanto química quanto fisicamente na superfície desses minerais, sendo a adsorção física função do pH ácido ou básico e a respectiva forma iônica ou molecular do coletor. Resultados similares foram obtidos nos estudos de flotação de calcita com ácidos graxos feitos por Fuerstenau e Miller (1967).

Eles concluíram que havia a quimissorção do coletor e formação de sal na superfície do mineral.

Estudo feito por Mishra *et al.* (1980), para uma hidroxiapatita, utilizando eletrólito indiferente NaNO_3 , mostra a mobilidade eletroforética em função do pH para as concentrações de oleato em estudo (figura 3.7).

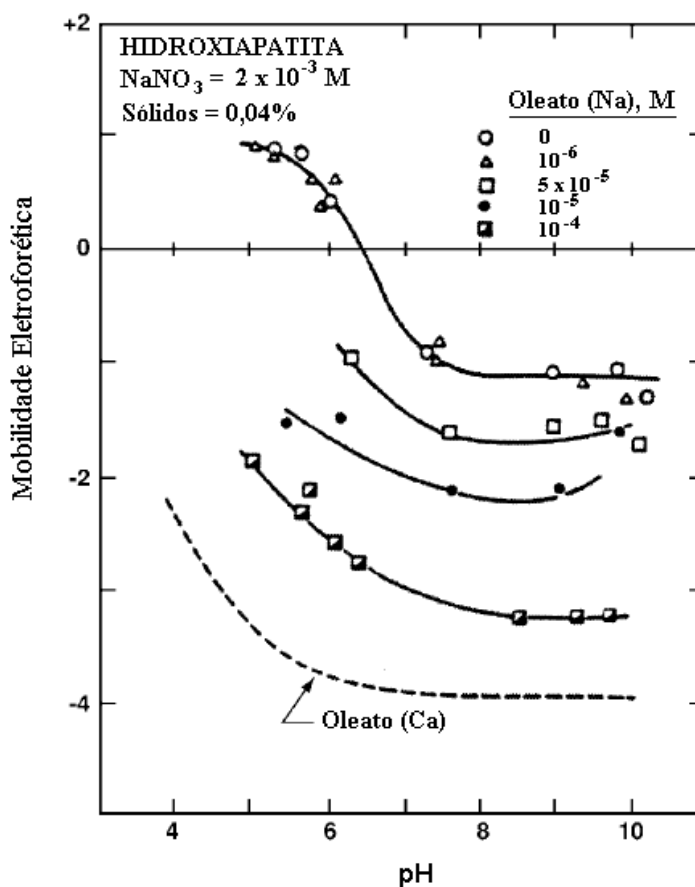


Figura 3.7 – Mobilidade eletroforética da hidroxiapatita em função do pH na presença de oleato de sódio (Mishra, 1980).

Pela figura 3.7, verifica-se que mudanças significativas da mobilidade eletroforética da hidroxiapatita ocorrem com o aumento da concentração de oleato de sódio. Estes resultados fornecem evidências da presença de multicamadas de oleato de cálcio na superfície da apatita já que, quando a concentração é aumentada, a superfície torna-se progressivamente similar ao precipitado de oleato de cálcio.

Free e Miller (1996) estudaram, através de FTIR/IRS, o sistema fluorita/oleato em solução aquosa e os resultados sugerem que o mecanismo de adsorção é dominado pela formação de um coloide do coletor em solução, seguida pelo transporte até a superfície (e não pela nucleação e crescimento como precipitado superficial). A formação do precipitado coloidal de ácidos graxos também foi sugerida por Laskowski e Vurdela (1987), que para o ácido láurico é formado quando o limite de solubilidade é excedido.

A adsorção de oleato na superfície da fluorita através de microscopia de força atômica (MFA) foi o estudo feito por Chennakesavulu *et al.* (2009). Em baixa concentração de oleato (10^{-7} M), concomitantemente estruturas de mono e bicamadas foram observadas. Adsorção em multicamadas foi observada em concentrações de oleato acima de 10^{-4} M.

A adsorção de coletores aniônicos em silicatos e óxidos, quando ocorre em valores de pH maiores que o pH do ponto de carga zero (PCZ) do mineral, é explicada pela quimissorção de espécies iônicas ou moleculares do coletor através de uma ligação química, em geral covalente.

A quimissorção pode ocorrer pela adsorção direta do coletor em sítios de cátions metálicos na estrutura cristalina do mineral ou ser promovida pela autoativação da superfície onde cátions metálicos deixam a superfície, são hidrolisados e readsorvem, ou mesmo por íons deliberadamente introduzidos no sistema para provocar a formação do hidroxicomplexo. A adsorção por interações de natureza eletrostática, como mecanismo principal de adsorção, ocorre em valores de pH menores que o pH do PCZ.

Palmer *et al.* (1975), citados por Shibata e Fuerstenau (2003), realizaram a flotação da cromita em função do pH em duas concentrações distintas de oleato (10^{-4} e 5×10^{-5} M). A figura 3.8 mostra os resultados da recuperação.

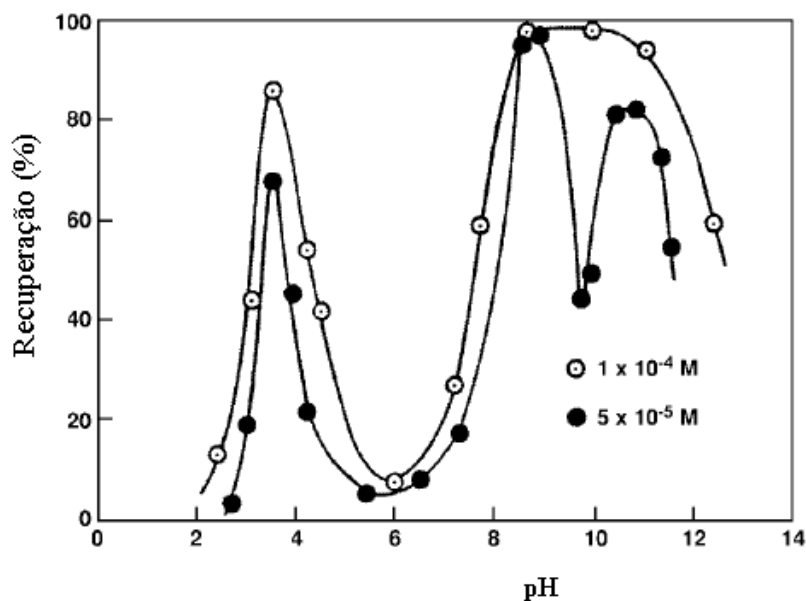


Figura 3.8 – Recuperação da flotação de cromita em função do pH e da concentração de oleato (Palmer *et al.*, 1975, citados por Shibata e Fuerstenau, 2003).

A alta recuperação da flotação em pH 4, 8 e 10, mostrada na figura 3.8, é atribuída ao oleato adsorvido fisicamente, à adsorção de $\text{FeOH}^+/\text{Fe}(\text{OH})_2$ com subsequente adsorção de oleato e à adsorção de $\text{MgOH}^+/\text{Mg}(\text{OH})_2$ com subsequente adsorção de oleato, respectivamente. Como a cromita é um mineral opaco à radiação infravermelha, sob estas condições, não foi possível verificar se oleato de ferro e de magnésio estão presentes na superfície.

No caso da flotação de hematita com oleato, Peck e Wadsworth (1970), citados por Shibata e Fuerstenau (2003), demonstraram a quimissorção do oleato, mas não observaram a formação de precipitado de oleato de ferro na superfície. Quando hematita é flotada com outros coletores (por exemplo, hidroxamato), a presença de hidroxamato férrico na superfície é detectada.

A mobilidade eletroforética de uma hematita sintética em função do pH na presença de várias concentrações de oleato é mostrada na figura 3.9. O eletrólito indiferente usado foi o NaCl.

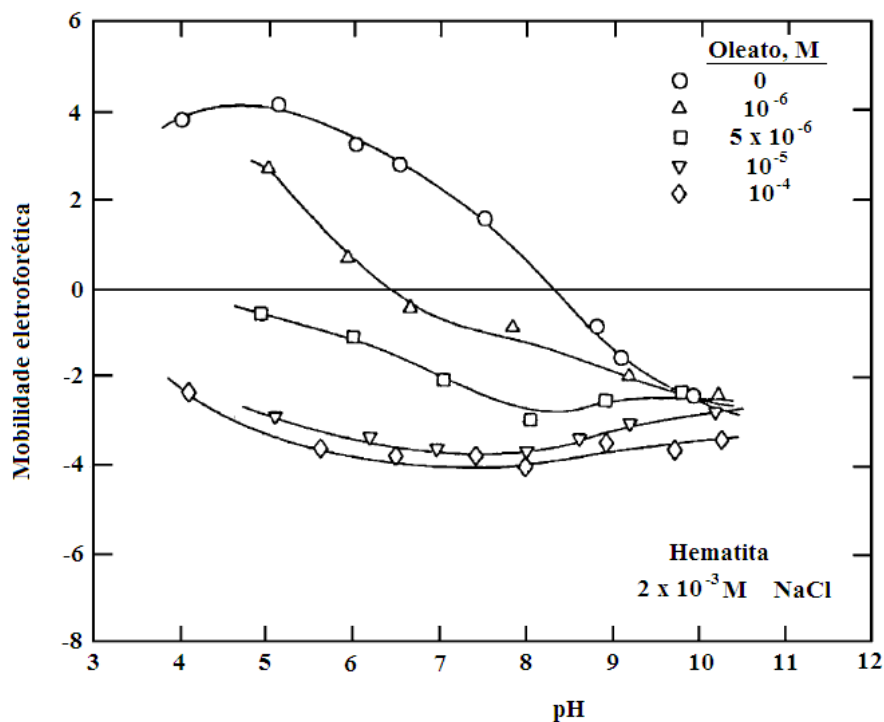


Figura 3.9 – Mobilidade eletroforética da hematita em função do pH na presença de oleato de sódio (Shibata e Fuerstenau, 2003).

A figura 3.9 mostra que a adsorção ocorre tanto acima quanto abaixo do ponto de carga zero (PCZ) da hematita sintética, evidenciando que a adsorção do oleato na hematita não é puramente física, mas uma combinação de fisissorção e quimissorção.

Quast (2006) estudou a flotação da hematita usando uma mistura de sais de ácidos hexanoico e octadecanoico como coletor. Os resultados indicam que houve quimissorção suplementada pela adsorção física em pH ligeiramente ácido.

3.2 – Flotação de Minérios Fosfáticos

Apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$], fluorita [CaF_2], calcita [CaCO_3], sheelita [CaWO_4], magnesita [MgCO_3], dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$] e barita [BaSO_4] são considerados minerais levemente solúveis por apresentarem solubilidade inferior à de minerais como halita [NaCl] e silvita [KCl] e muito superior à de minerais constituídos por óxidos e silicatos. Tais minerais são hidrofílicos e uma hidrofobização seletiva do mineral de interesse é determinante para o êxito do processo de concentração por flotação.

Entretanto, a separação desses minerais é difícil devido às similaridades nas suas propriedades físico-químicas em solução aquosa (Sis e Chander, 2003a).

A seletividade de um processo, onde minerais levemente solúveis como a apatita estejam presentes, pode ser obtida através da depressão seletiva, ativação seletiva, dispersão seletiva, controle dos íons determinadores de potencial (IDP), modificação das características das espumas e/ou utilização de coletores específicos (Guimarães, 1997).

Guimarães *et al.* (2005), em uma análise dos reagentes utilizados na flotação de minérios fosfáticos, relataram que no Brasil as usinas de beneficiamento de minérios fosfáticos utilizavam, no início de suas operações, o *tall oil* importado como coletor. Entretanto, em decorrência da necessidade de se buscar alternativas que substituíssem o *tall oil* importado, diversos coletores alternativos foram pesquisados. Os autores fazem referência ao óleo de arroz, ao óleo de soja hidrogenado, a uma mistura do óleo de arroz com sulfosuccinato ou sulfosuccinamato, todos utilizados como coletores.

Algumas empresas de grande importância na época, tais como a Fosfertil e Ultrafertil, utilizavam o óleo de soja hidrogenado como coletor. A Bunge (e sua sucessora Valefert) tem utilizado o sarcosinato como coletor na flotação de fosfato da mina de Cajati. Entre os anos de 1990 e 1995, a Fosfertil utilizou uma mistura de óleos vegetais rica em ácido oleico composta por óleo de soja e um óleo extraído de sementes de uva, sendo mais tarde substituído pelo óleo de soja hidrogenado.

Atualmente os principais coletores usados no processo de flotação de minérios fosfáticos no Brasil são: ácidos graxos (óleos de soja e de arroz), sarcosinato, sulfossuccinato, sulfossuccinamato, utilizados puros ou em misturas com diferentes proporções. O amido de milho tem sido amplamente utilizado como depressor de ganga na flotação de minérios fosfáticos no Brasil além do nonilfenol etoxilado, indicado para depressão de minerais silicatados. O amido de milho apresenta em sua composição a amilopectina e a amilose que são os componentes do reagente responsáveis pela depressão.

De acordo com Albuquerque (2010), os sistemas de reagentes utilizados nas principais unidades de concentração de fosfatos brasileiros estão mostrados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Sistemas de reagentes usados na flotação industrial de fosfatos brasileiros

Empresa	Coletor	Depressor
Bunge* (Araxá-MG)	Ácido Graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Bunge* (Cajati-SP)	Sarcosinato (Berol)	Amido de milho
Fosfertil* (Tapira-MG)	Óleo de soja hidrogenado (Hidrocol) e sulfossuccinamato (Emulgin MC-711)	Amido de milho
Fosfertil* (Catalão-GO)	Óleo de soja hidrogenado (Hidrocol)	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Copebrás (Catalão-GO)	Ácido Graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Galvani (Lagamar-MG)	Ácido Graxo	Amido de milho e nonilfenol etoxilado
Galvani (Irecê-BA)	Ácido Graxo	Amido de milho

* atualmente Valefert.

3.3 – Óleos Vegetais

3.3.1 – Aspectos Gerais

De acordo com a RDC nº 270, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídios de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). Podem conter pequenas quantidades de outros lipídios como fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura. Os óleos vegetais se apresentam na forma líquida e as gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa à temperatura de 25°C.

Segundo Bockisch (2004), a composição qualitativa em ácidos graxos dos principais óleos de sementes e polpas não difere substancialmente. Mudanças de somente poucos pontos percentuais podem ser causadas pela diferença no cultivo.

A diversidade dos diferentes óleos e gorduras que estão presentes na natureza ou que são originados por processos industriais baseia-se nos ácidos graxos que fazem parte de seus triglicerídios, sendo assim os componentes mais importantes, tanto sob o ponto de vista estrutural quanto nutricional (Moretto e Fett, 1998).

Somente uma parte das diferentes características físicas e químicas de óleos e gorduras é causada pelas características do ácido graxo isoladamente ou por aqueles ácidos graxos que estão em pequenas quantidades. Os principais parâmetros que influenciam nas características de óleos e gorduras são o grau de insaturação e a distribuição dos ácidos graxos na molécula de glicerol (Bockisch, 2004).

Óleos vegetais normalmente têm densidade de 0,91 a 0,95g/cm³, baixa pressão de vapor (e conseqüentemente um alto ponto de ebulição), baixo ponto de fusão, solubilidade muito boa em solventes apolares e as principais reações químicas que ocorrem naturalmente são hidrólise e oxidação (O'Brien, 2009).

3.3.2 – Composição e Estrutura de Óleos Vegetais

3.3.2.1 – Ácidos graxos

Mais de 1000 ácidos graxos naturais já foram identificados. Estes variam em comprimento de cadeia, número de insaturações e presença ou não de outros grupos funcionais. No entanto, sob o ponto de vista tecnológico, somente um número limitado destes são importantes (Gunstone, 2004).

Os ácidos graxos apresentam cadeias de átomos de carbono associados aos seus respectivos átomos de hidrogênio e são caracterizados por apresentar uma função orgânica de caráter ácido, em virtude da presença do grupo carboxílico (Moretto e Fett,

1998). Segundo Solomons (1996), ácidos graxos livres representam fração muito pequena da quantidade total dos óleos. A maior parte apresenta-se esterificada ao glicerol, constituindo a fração saponificável dos óleos.

De acordo com O'Brien (2009), as características físico-químicas dos ácidos graxos dependem do número de carbonos que formam a molécula, do número de duplas ligações que possuem entre átomos de carbono, da posição que ocupam essas duplas ligações na cadeia e da isomeria que apresentam (isomeria *cis* ou *trans*).

Quanto à presença ou não de duplas ligações entre carbonos na molécula, os ácidos graxos dividem-se em saturados e insaturados, respectivamente. Os ácidos graxos saturados, com algumas exceções, têm cadeia linear e número par de átomos de carbono. Eles são menos reativos e possuem maior ponto de fusão do que ácidos graxos insaturados de mesmo comprimento de cadeia, devido ao denso empacotamento de estruturas de cadeias lineares (O'Brien, 2009). Os ácidos graxos insaturados, baseando-se no número de duplas ligações presentes na cadeia hidrocarbônica, podem ser divididos em mono (uma dupla) e poli-insaturados (duas ou mais duplas). Raramente ocorrem ligações triplas (Moretto e Fett, 1998). Ácidos poli-insaturados com um grupo metileno separando uma dupla de outra (conhecidos também por ácidos com insaturação não-conjugada) constituem o tipo mais comum de ácidos graxos poliinsaturados. Em ácidos com insaturação conjugada é comum estar presente a configuração *trans* (Gunstone, 2004).

Ácidos graxos com grupo funcional além do grupo carboxila são raros, mas exemplos de ácidos graxos com uma função oxigenada (hidróxi, epóxi, furanoide e oxa) incluem alguns de grande importância. Também são encontrados os ácidos de cadeias ramificadas e cíclicas e os halogenados (Bockisch, 2004).

A maioria dos ácidos graxos tem um nome comum. No início, estes nomes foram utilizados quando sua estrutura detalhada ainda não era conhecida e eram, em geral, indicativos da origem do ácido. A desvantagem dos nomes comuns é que, em contraste

com os nomes sistemáticos, eles não contêm nenhuma informação estrutural (Gunstone, 2004).

Segundo O'Brien (2009), nomes totalmente sistemáticos, com base em normas internacionais, indicam o número de átomos de carbono, o número, posição, tipo e configuração das duplas ligações. A posição da dupla ligação pode ser indicada em relação à distância do grupo carboxila (nomenclatura delta, Δ) ou do grupo metil terminal (nomenclatura ômega, ω). Por exemplo, ácido oleico é o ácido *cis*-9-octadecenoico. Pela nomenclatura delta, Δ , esse nome indica uma carboxila (oico), 18 átomos de carbono (octadec) e uma dupla ligação (en), que está na configuração *cis* e entre átomos de carbono 9 (e 10) contado a partir do grupo carboxila, COOH.

Os ácidos graxos podem ser representados estruturalmente de várias formas como mostrado para o ácido linoleico na figura 3.10. Quando não indicado o contrário, uma cadeia linear (não ramificada) de átomos de carbono é assumida. Símbolos tais como $C_{18:2}$ indicam um ácido graxo com 18 átomos de carbono e duas insaturações. Na ausência de outras informações, as insaturações são tidas com *cis* olefínicas, com a necessidade de indicar a posição destas. Outras insaturações devem ser assumidas com o grupo metileno separando as ligações duplas. Símbolos tais como *c*(Z), *t*(E), *e* e *a* são por vezes usados para indicar *cis* olefínicos, *trans* olefínicos, insaturação etilênica e acetilênica, respectivamente (Bockisch, 2004).

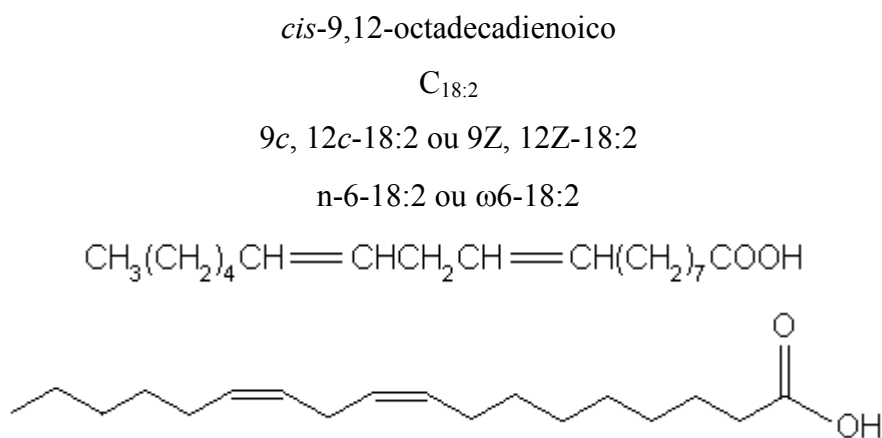


Figura 3.10 – Representações do ácido linoleico.

Na tabela 3.2 são mostrados os ácidos graxos mais comuns e seus respectivos pontos de fusão.

Tabela 3.2 – Ácidos graxos e seus respectivos pontos de fusão (Bockisch, 2004)

Nome comum	Símbolo	Nome sistemático	Ponto de fusão (°C)
Saturado			
Láurico	C _{12:0}	dodecanoico	44,2
Mirístico	C _{14:0}	tetradecanoico	54,4
Palmítico	C _{16:0}	hexadecanoico	62,9
Estearico	C _{18:0}	octadecanoico	69,6
Monoinsaturado			
Oleico	C _{18:1}	<i>cis</i> -9-octadecenoico	13,4
Petroselínico	C _{18:1}	<i>cis</i> -6-octadecenoico	30,0
Erúcido	C _{22:1}	<i>cis</i> -13-docosenoico	33,5
Poli-insaturado (não-conjugado)			
Linoleico	C _{18:2}	<i>cis</i> -9,12-octadecadienoico	-6,5
γ-Linolênico	C _{18:3}	<i>cis</i> -6,9,12-octadecatrienoico	-11,0
α-Linolênico	C _{18:3}	<i>cis</i> -9,12,15-octadecatrienoico	-13,0
Araquidônico	C _{20:4}	<i>cis</i> -5,8,11,14-eicosatetraenoico	-49,5
Eicosapentaenoico	C _{20:5}	<i>cis</i> -5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	-53,5
Docosahexaenoico	C _{22:6}	<i>cis</i> -4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	<< -75
Poli-insaturado (conjugado)			
Eloesteárico	C _{18:3}	<i>cis</i> -9, <i>trans</i> -11,13-octadecatrienoico	49,0
Calêndico	C _{18:3}	<i>trans</i> -9,10, <i>cis</i> -12-octadecatrienoico	-11
Oxigenado			
Ricinoleico	C _{18:1}	<i>cis</i> -12-hidróxi-9-octadecenoico	5,5
Vernólico	C _{18:1}	12S,13R-epóxi-9Z-octadecenoico	-

Segundo Gunstone (2004), os ácidos graxos de origem natural revelam muitas características comuns, que são uma consequência do padrão comum de toda a biossíntese dos reinos vegetal e animal. Pequenas variações resultam de alterações na síntese das enzimas que, em alguns casos, pode ser explicada em termos de sua sequência de aminoácidos. As seguintes generalizações são verdadeiras para a maioria dos ácidos graxos comuns, embora existam exceções que são algumas vezes importantes:

- Ácidos graxos naturais - saturados e insaturados - são de cadeias hidrocarbônicas lineares, compostas por um número par de átomos de carbono. Em óleos vegetais é mais comum encontrar ácidos na faixa de 12-22 átomos de carbono.
- Ácidos insaturados são frequentemente olefinicos, têm configuração *cis*, e as insaturações aparecem em certas posições preferidas.
- Ácidos poliinsaturados geralmente têm um grupo metileno separando as ligações duplas *cis*-olefinicas.
- Ácidos graxos raramente têm grupos funcionais além do grupo carboxila. No entanto, são conhecidos ácidos com outros grupos.

Com base nos valores relativos à produção para os principais óleos vegetais, calcula-se que oito ácidos respondem por aproximadamente 97% da produção total da natureza: láurico (C_{12:0}, 4%), mirístico (C_{14:0}, 2%), palmítico (C_{16:0}, 11%), esteárico (C_{18:0}, 4%), oleico (C_{18:1}, 34%), linoleico (C_{18:2}, 34%), α -linolênico (C_{18:3}, 5%) e erúcico (C_{22:1}, 3%) (Gunstone, 2004).

3.3.2.2 – Glicerídios (Acilgliceróis)

Os glicerídios são produtos da reação de esterificação entre a molécula de glicerol com uma, duas ou três moléculas de ácido graxo, resultando em mono, di ou triglicerídios (ou mono, di ou triacilgliceróis), respectivamente (Moretto e Fett, 1998).

Segundo Bockisch (2004), glicerol (1,2,3-propanotriol) é um triálcool (três hidroxilas) ao qual os ácidos graxos são esterificados para formar os glicerídios. A molécula de glicerol contém um átomo de carbono proquiral ligado a H, OH e dois grupos CH₂OH. Quando estes dois últimos grupos diferem, então, a molécula se torna quiral e pode existir em duas formas enantioméricas. Para designar a estereoquímica de derivados do glicerol, os três átomos de carbono são numerados estereoespecificamente (*sn*). Na figura 3.11 está representada a molécula de glicerol como uma projeção de Fischer, com R representando os diferentes grupos acil e os três átomos de carbono designados *sn*-1, *sn*-2 e *sn*-3 de cima para baixo (Gunstone, 2004).

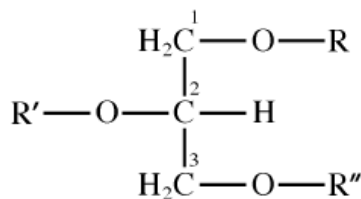


Figura 3.11 – Numeração estereoespecífica (*sn*-1, 2 e 3) do glicerol.

Os monoglicerídios existem em duas formas dependendo se a hidroxila primária (α) ou secundária (β) é acilada. A molécula assimétrica é quiral e há dois enantiômeros simétricos com o grupo acil na posição do *sn*-1 ou *sn*-3. Isômeros puros α e β mudam rapidamente para uma mistura de dois compostos 90:10 (α : β). Este rearranjo é promovido pela adição de ácidos, álcalis, de aquecimento e de solventes alcoólicas.

Monoglicerídios e seus derivados são usados extensivamente como emulsificantes de alimentos e são obtidos a partir de óleos e gorduras por glicerólise. A figura 3.12 mostra as estruturas dos isômeros (estereoisômeros) de monoglicerídio (Gunstone, 2004).

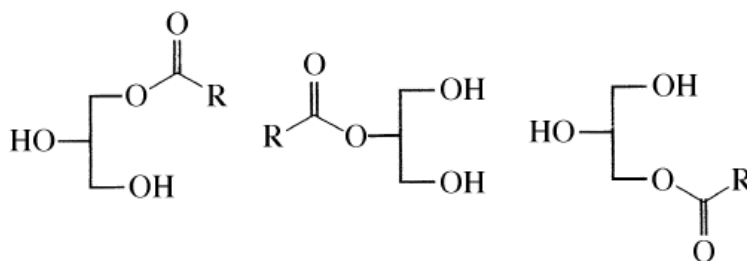


Figura 3.12 – Monoglicerídio: estereoisômeros *sn*-1, 2 e 3.

Os diglicerídios existem nas formas simétrica (*sn*-1,3) e assimétrica (*sn*-1,2 e 2,3) com o isômero *sn*-1,3 sendo o mais estável. Os 1,2-di-*sn*-glicerídios são importantes intermediários na biossíntese e no metabolismo dos triaglicerídios e fosfolipídios (Gunstone, 2004). Os isômeros do diglicerídios são mostrados na figura 3.13.

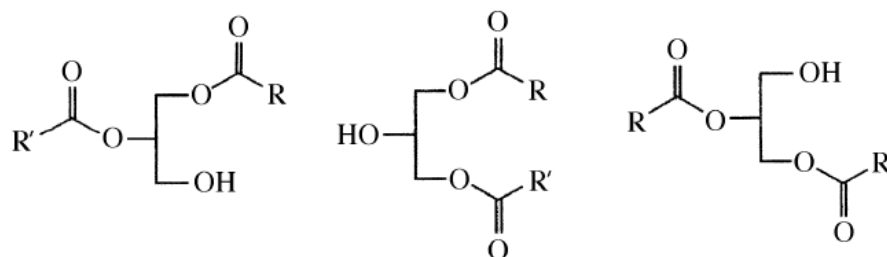


Figura 3.13 – Diglicerídio: isômeros *sn*-1,2, 1,3 e 2,3.

De acordo com Gunstone (2004) os triglicerídios são derivados de glicerol totalmente acilados sendo a forma mais comum de lipídios (figura 3.14). É incomum para triglicerídios naturais ter apenas um tipo de ácido graxo. Normalmente dois ou três estão presentes. O número de moléculas diferentes de triglicerídios presentes em uma gordura aumenta rapidamente com o número de ácidos graxos presentes.

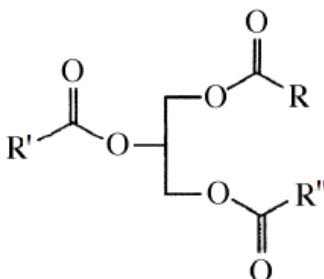


Figura 3.14 – Triglicerídio.

Quando um triglicerídio contém somente um tipo de ácido graxo, então há somente uma forma destes (por exemplo: tripalmitina, PPP). Com dois diferentes ácidos teria um isômero simétrico e um assimétrico, tal como POP e PPO, onde P e O representam os ácidos palmítico e oleico nas posições 1, 2 e 3, respectivamente. Se o óleo contém três diferentes ácidos graxos, então este pode, teoricamente, ser uma mistura de 18 diferentes triglicerídios contendo um ou mais desses ácidos apesar de, na prática, alguns estarem presentes somente em baixos teores (Gunstone, 2008).

O tipo de ácido graxo, bem como a distribuição destes nestas posições da molécula de glicerol, determina as características do triglicerídio. Em óleos vegetais, o grupo hidroxila na posição *sn*-2 é quase inteiramente esterificado com ácidos insaturados

enquanto ácidos saturados e ácidos insaturados remanescentes estão na posição *sn*-1 ou *sn*-3 (Bockisch, 2004).

Óleos e gorduras são predominantemente triglicerídios. Porém, monoglicerídios e diglicerídios podem estar presentes como componentes minoritários, quer como intermediários na rota biossintética ou como produtos da lipólise parcial. Os óleos vegetais brutos apresentam em torno de 95% de triglicerídios. Depois de refinado, este valor aumenta para 97-99%, dependendo principalmente da porcentagem de matéria insaponificável presente (Gunstone, 2004).

3.3.2.3 – Outros compostos

Os demais constituintes lipídicos (também denominados não glicerídios) dos óleos e gorduras apresentam-se em pequenas proporções, podendo atingir até 5% em óleos brutos. No entanto, muitas das características dos óleos são devidas a esses constituintes. Os mais comuns não glicerídios em óleos vegetais são fosfolipídios, esteróis, hidrocarbonetos, antioxidantes e ceras, além de outros em quantidades desprezíveis, que podem ser importantes somente sob o ponto de vista nutricional em óleos comestíveis.

3.3.2.3.1 – Fosfolipídios

Os fosfolipídios (frequentemente chamados de fosfatídios) são os lipídios complexos de maior ocorrência nos óleos brutos e caracterizam-se estruturalmente pela presença de um poliálcool esterificado com ácidos graxos e com ácido fosfórico. O óleo refinado praticamente não possui fosfolipídio (Caires, 1992; Moretto e Fett, 1998).

Os lipídios que contêm glicerol são estritamente glicerofosfolipídios para distinguir dos esfingolipídios que também possuem ácido fosfórico em sua molécula. No entanto, os glicerofosfolipídios geralmente são designados simplesmente como fosfolipídios. Estes ocorrem naturalmente em baixas concentrações, mas são importantes como intermediários na biossíntese e metabolismo de outros fosfolipídios (Gunstone, 2004).

Segundo Gunstone (2008), o fosfolípido mais comum é o ácido fosfatídico no qual o ácido fosfórico reage com outros hidroxicompostos, como álcool aminado (colina, etanolamina) ou um poliálcool cíclico (inositol), formando os fosfolípidos mais abundantes, que são fosfatidilcolinas (α -lecitina), fosfatidiletanolaminas (α -cefalina) e fosfatidilinositóis, mostrados na figura 3.15.

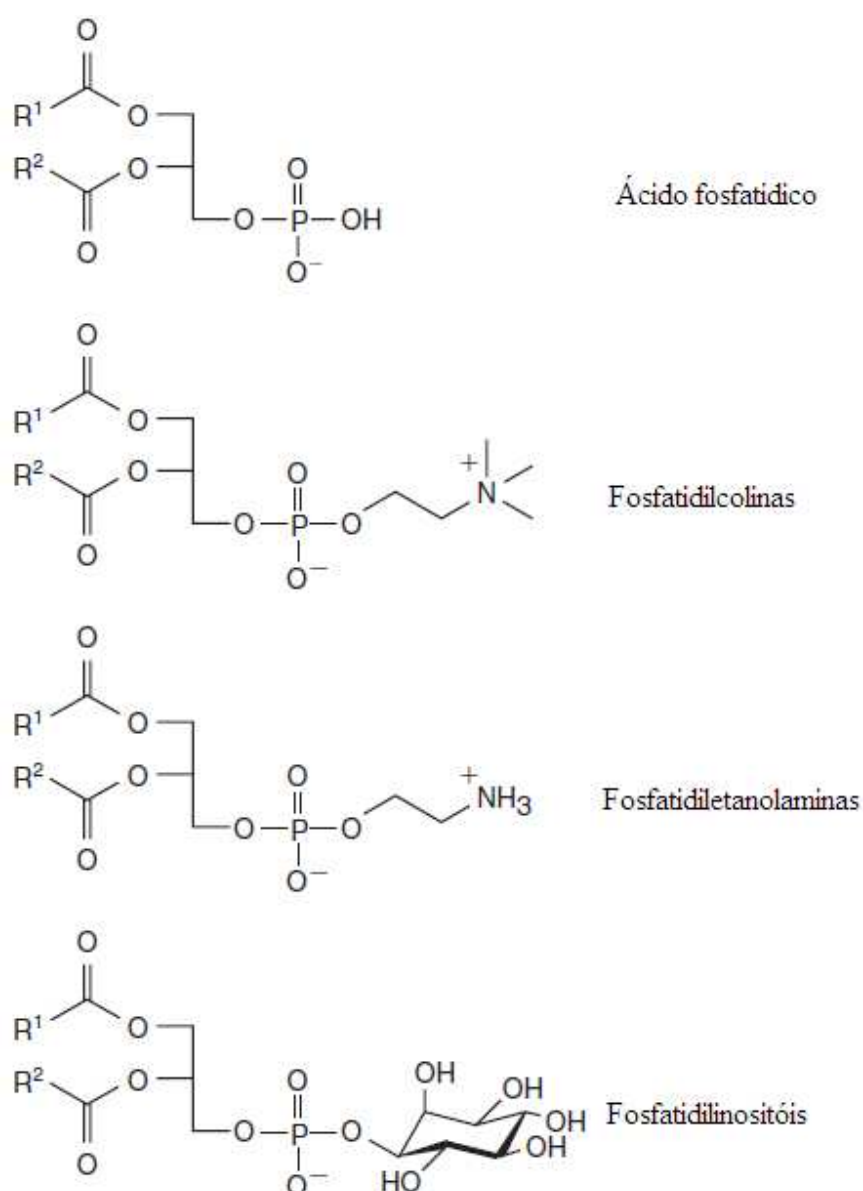


Figura 3.15 – Fosfolípidos mais abundantes em vegetais.

Nas moléculas dos fosfolipídios há uma região de grande afinidade pela água, hidrofílica, e outra, representada pelas cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos, hidrofóbica (natureza anfipática). Quando a região hidrofílica é hidratada, os fosfolipídios se tornam insolúveis no óleo e, nessa condição, são facilmente removidos através da degomagem.

3.3.2.3.2 – *Esterois*

Os esteróis são álcoois policíclicos derivados do esterano, de estrutura bastante complexa. Os esteróis obtidos a partir de fontes vegetais são coletivamente designados fitosteróis e compreendem, na maioria das vezes, a maior parte da chamada matéria insaponificável dos óleos (Moretto e Fett, 1998).

Embora não sejam considerados estritamente lipídios, muitos óleos vegetais brutos contêm de 1000 a 5000 mg/kg (0,1-0,5%) de fitosteróis, parte como esteróis livres e parte como esteróis esterificados com ácidos graxos, geralmente com esteróis livres predominando. Dos fitosteróis, o sitosterol, representado na figura 3.16, geralmente se encontra em maior quantidade (50-80% do esterol total), com campesterol e estigmaterol atingindo níveis significantes. O colesterol é considerado um zoosterol e está presente em vegetais em níveis insignificantes (Gunstone, 2004).

Na refinação dos óleos, essas substâncias são parcialmente removidas e, por isso, os resíduos da neutralização (borras) e da desodorização (destilado) são ricos em esteróis.

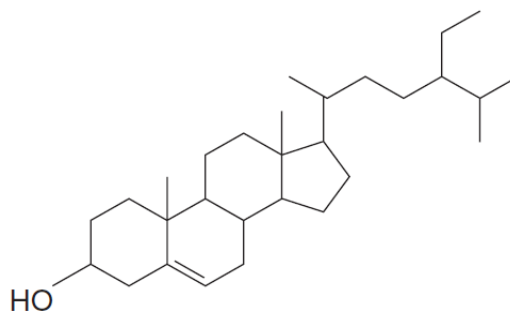


Figura 3.16 – Estrutura do sitosterol.

3.3.2.3.3 – Hidrocarbonetos

A maioria dos óleos e gorduras contém baixos teores de hidrocarbonetos, da classe dos alcanos, alcenos e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos. O teor de alcanos em óleos brutos está usualmente entre 40 e 100 mg/kg (ppm) com níveis insignificantes para óleos refinados. Da família dos alcenos, os hidrocarbonetos mais comuns em óleos vegetais são o esqualeno e o caroteno, mostrados nas figuras 3.17 e 3.18, respectivamente. O esqualeno consiste de seis unidades de isopreno e contém duplas ligações, sendo todas na configuração *trans* (Bockisch, 2004).

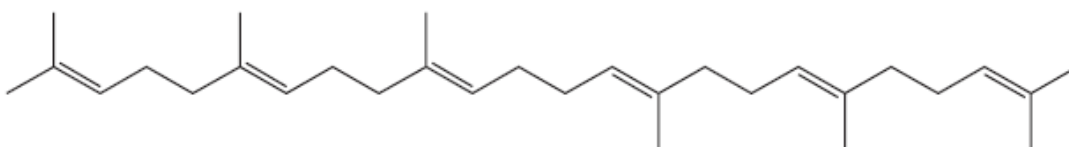


Figura 3.17 – Estrutura do esqualeno (C₃₀H₅₀).

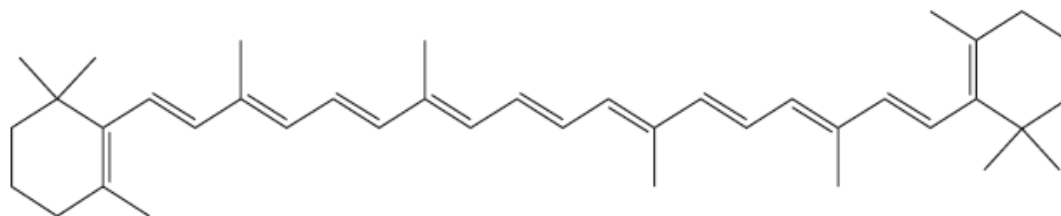


Figura 3.18 – Estrutura do β-caroteno (C₄₀H₅₆).

3.3.2.3.4 – Antioxidantes

Dos antioxidantes naturais, os mais conhecidos e mais difundidos são os tocoferóis, que constituem a vitamina E (Moretto e Fett, 1998).

A família dos tocois é constituída por compostos heterocíclicos fenólicos com cadeia lateral de três unidades de isoprenoides, constituída de ligações simples para os tocoferóis e de ligações duplas (indicado pelas setas da figura 3.19) para os tocotrienóis (Gunstone, 2008).

Os tocois totais (tocoferóis e tocotrienóis) em óleos vegetais brutos podem variar de 10 (óleo de coco) até 1370 ppm (óleo de soja). No entanto, na maioria dos óleos, os tocotrienóis estão em quantidades insignificantes.

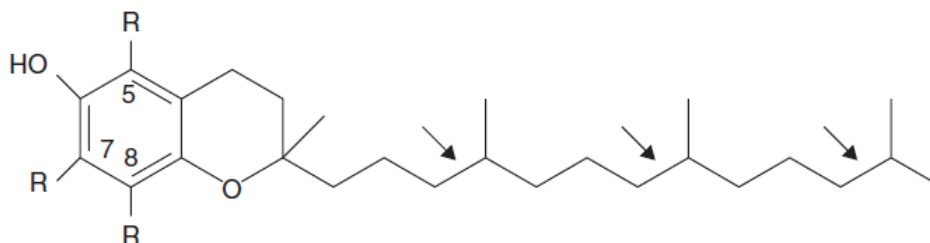


Figura 3.19 – Tocoferóis e tocotrienóis. R = H ou CH₃.

3.3.2.3.5 – Ceras

Embora o termo “cera” seja utilizado mais comumente para monoálcoois de cadeia longa, Gunstone (2008) afirma que o termo é usado também para descrever misturas de vários tipos de compostos de cadeias médias e longas incluindo hidrocarbonetos, aldeídos, ácidos e ésteres. Estes últimos possuem em torno de 40 átomos de carbono e cada molécula é formada principalmente por ácidos graxos de cadeia longa, saturados ou monoinsaturados, e álcoois graxos.

As ceras são macias e maleáveis quando levemente aquecidas, mas são duras quando frias. Têm alto ponto de fusão e são mais resistentes à hidrólise do que os glicerídios (Caires, 1992).

3.3.3 – Reações Químicas mais Comuns em Óleos Vegetais

Os ácidos graxos representam a parte reativa das moléculas dos glicerídios. Todos estes ácidos contêm o grupo carboxila e muitos também contêm uma ou mais dupla ligação e a química dessas moléculas envolve uma ou ambas dessas funcionalidades. A seguir são apresentadas as principais reações químicas em óleos vegetais, sendo que somente hidrólise e oxidação podem ocorrer naturalmente.

3.3.3.1 – Principais reações químicas relacionadas às insaturações

3.3.3.1.1 – Hidrogenação

A adição de hidrogênio (H₂) às duplas ligações dos ácidos graxos insaturados, livres ou combinados, presentes em óleos e gorduras é chamada reação de hidrogenação.

Um processo particular de hidrogenação, chamada de hidrogenação catalítica, consiste em colocar em contato, óleo e hidrogênio gasoso, na presença de um catalisador metálico, normalmente níquel (Ni), finamente dividido. O resultado é a saturação das duplas ligações presentes nas cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos constituintes, com a incorporação dos átomos de hidrogênio envolvidos. A velocidade da reação é dependente das características do material a ser hidrogenado, da natureza e concentração do catalisador, da temperatura, da pressão e do grau de agitação usado no processo (Solomons, 1996; Moretto e Fett, 1998).

A reação de hidrogenação possui grande importância industrial, porque permite a conversão de óleos em gorduras adequadas para a produção de margarinas e produtos de panificação. Geralmente a hidrogenação é conduzida de forma incompleta (hidrogenação parcial), visando à produção de gorduras parcialmente hidrogenadas, em que o processo é controlado pelo índice de iodo. A hidrogenação parcial com catalisador heterogêneo é reversível e as duplas ligações remanescentes podem ter mudanças de posição e de configuração (de *cis* para *trans*). Assim, o processo de hidrogenação afeta o ponto de fusão, a estabilidade oxidativa e tem consequências nutricionais (Gunstone, 2004).

O catalisador metálico adsorve os reagentes, rompendo parcialmente as ligações C = C e H – H, enquanto ligações secundárias se estabelecem. Forma-se transitoriamente nesta etapa um complexo organometálico instável e de vida curta que, por isso, não pode ser isolado. Em seguida, efetiva-se a adição e o produto é desorvido, deixando a superfície do catalisador livre para adsorver novas moléculas de reagentes. Um esquema da hidrogenação catalítica para um alceno está ilustrado na figura 3.20.

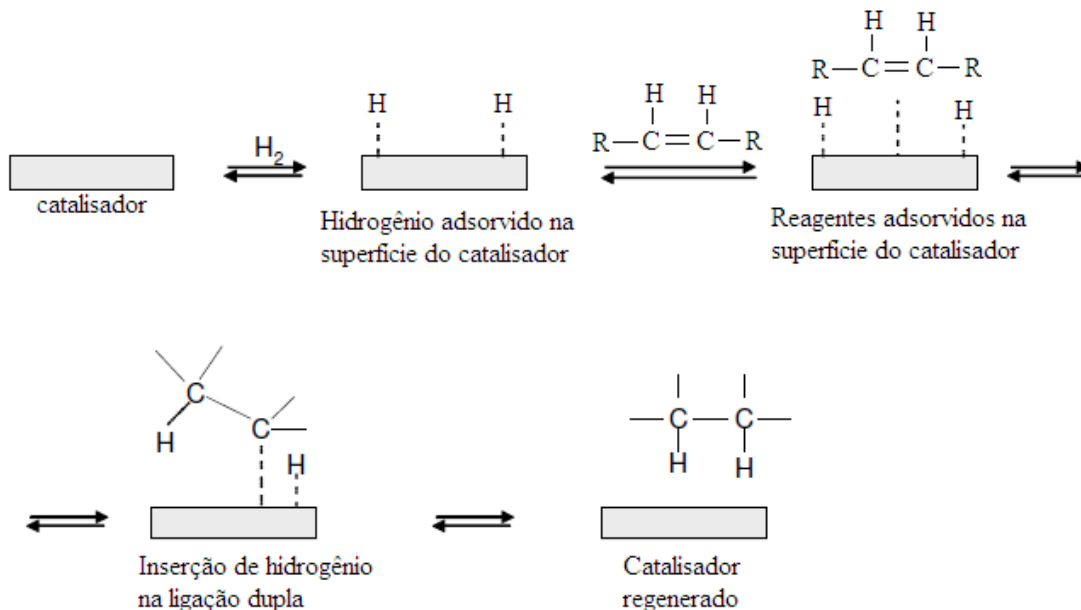


Figura 3.20 – Esquema da hidrogenação catalítica.

Duplas ligações estáveis, como as ligações $C = O$ das carbonilas, $C = C$ dos anéis aromáticos e $C = N$ das nitrilas, geralmente não são hidrogenadas.

De acordo com Gunstone (2004), hidrogenação não catalítica pode ser feita pela hidrazina (N_2H_4) na presença de oxigênio ou algum outro agente oxidante. A bio-hidrogenação é realizada pela bactéria *rumen* presente no sistema digestivo dos animais ruminantes.

3.3.3.1.2 – Oxidação

As insaturações dos ácidos graxos insaturados presentes em óleos vegetais representam um sítio ativo para a reação com o oxigênio do ar, denominada oxidação.

De acordo com Gunstone (2004), a oxidação de óleos pode ocorrer através de processos enzimáticos e não enzimáticos. O processo enzimático ocorre devido à ação de enzimas presentes nas sementes oleaginosas ou de origem microbiana (também denominado de rancidez hidrolítica). A oxidação por processo não enzimático pode ser promovida principalmente pelo oxigênio atmosférico (autooxidação), calor (termoxidação) e luz

(fotooxidação), também denominada de rancidez oxidativa. A oxidação pode ser inibida por antioxidantes.

Qualquer que seja o caminho da oxidação, essa reação gera indesejáveis produtos primários, secundários e terciários, com a resultante deterioração do odor e do sabor dos óleos e gorduras (Moretto e Fett, 1998).

A autooxidação ocorre devido a uma série de reações que ocorre entre o oxigênio e os ácidos graxos insaturados dos lipídios. Essas reações geralmente ocorrem em três etapas (iniciação, propagação e terminação).

Iniciação: formação de um radical livre a partir de uma fonte energética (calor, luz, metais ou outros radicais livres). A fonte energética quebra a ligação química do carbono com o hidrogênio adjacente à dupla ligação C = C, conforme o exemplo da figura 3.21 para o ácido oleico.

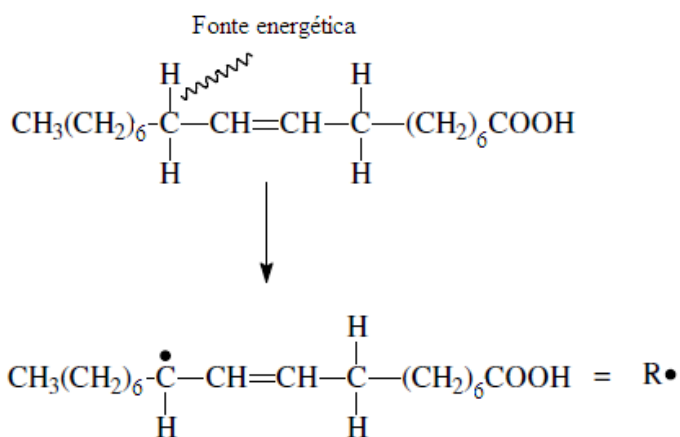


Figura 3.21 – Etapa de iniciação.

Propagação: o radical livre formado pela quebra homolítica da ligação é muito reativo, pois possui uma deficiência de elétrons na camada de valência e procura fazer novas ligações químicas para se estabilizar. Este radical pode reagir com o oxigênio atmosférico formando novos radicais livres, principalmente o radical peróxido.

A formação desses radicais pode ser repetida, em cadeia, por milhares de vezes. O radical peróxido livre é um forte iniciador de novos radicais livres com a formação de hidroperóxidos, que são considerados produtos primários da oxidação. Exemplos de alguns produtos dessas reações radicalares, incluindo o peróxido e o hidroperóxido, estão mostrados na figura 3.22.

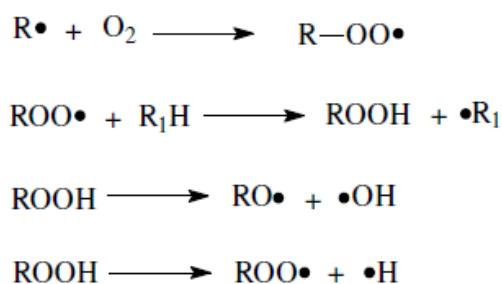


Figura 3.22 – Etapa de propagação.

Terminação: os radicais formados podem se ligar entre si, formando os mais diversos produtos inativos para a reação em cadeia (figura 3.23), como hidrocarbonetos, aldeídos, alcoois, ésteres, etc. Estes são denominados produtos secundários da oxidação.

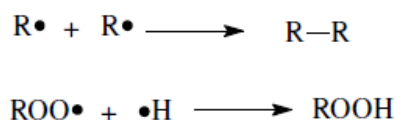


Figura 3.23 – Etapa de terminação.

Os aldeídos são também suscetíveis à oxidação e transformam-se em ácidos. Os ácidos livres formados a partir de produtos secundários são ditos produtos terciários da oxidação.

3.3.3.2 – Principais reações químicas relacionadas ao grupo carboxila

3.3.3.2.1 – Hidrólise

Hidrólise é um termo útil, oriundo da definição de Arrhenius de ácidos e bases, e significa "quebra pela água". A hidrólise é uma reação entre um ânion ou um cátion e a água, com fornecimento de íons OH^- ou H^+ para a solução (Larson e Weber, 1994).

Geralmente as reações de hidrólise requerem catalisadores ácidos ou básicos, mas há um crescente interesse no uso de enzimas (Gunstone, 2004).

Segundo O'Brien (2009), óleos e gorduras também podem ser hidrolisados somente pela água, sem catalisador, em um processo chamado *splitting* que tem como produto ácidos graxos livres. É uma reação homogênea, usualmente feita de forma contínua, com pequena quantidade de água, a alta pressão (20-60 bar) e temperatura de aproximadamente 250°C. Temperaturas mais baixas podem ser usadas para óleos com alto teor de ácidos insaturados.

A reação de hidrólise acontece em várias etapas, produzindo como intermediários mono e diglicerídios. A esterificação é a reação que acontece em sentido contrário ao da hidrólise do éster (Moretto e Fett, 1998)

- Hidrólise alcalina

Segundo Caires (1992), para óleos e gorduras, o processo de hidrólise que utiliza catalisador básico ou alcalino é mais conhecido como saponificação e consiste na hidrólise total ou parcial dos triglicerídios, geralmente em meio aquoso e sob aquecimento. Os produtos da reação são moléculas de glicerol e uma mistura de sais de ácidos graxos, de acordo com a figura 3.24.

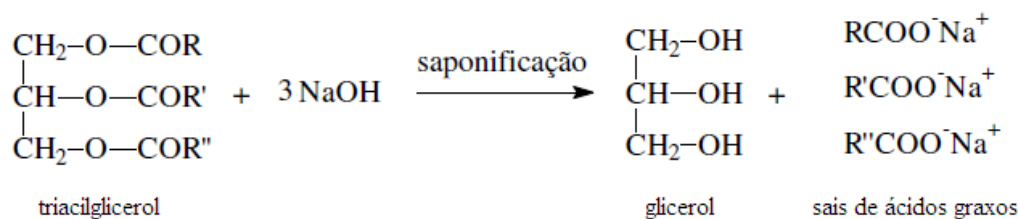


Figura 3.24 – Reação de saponificação.

Os ácidos graxos livres presentes nos óleos também reagem com álcalis, resultando em sabões. Neste caso a reação recebe o nome de neutralização. As reações de saponificação e de neutralização servem de base para importantes determinações analíticas como índice de saponificação e índice de acidez, respectivamente (Moretto e Fett, 1998).

O catalisador básico mais empregado na saponificação dos óleos vegetais (para saponificar os ácidos graxos esterificados ao glicerol e neutralizar os ácidos graxos livres) é o hidróxido de sódio. Entretanto, algumas reações podem ser catalisadas por qualquer base, sendo chamadas de catálise básica geral. Quando apenas certas bases são eficazes o fenômeno é denominado catálise básica específica (Castellan, 1973).

A catálise básica específica acontece porque o íon OH^- é um nucleófilo muito mais reativo do que a água. Assim uma reação de hidrólise que envolve um ataque nucleofílico por íons OH^- acontece a uma taxa maior do que o caminho que envolve o ataque nucleofílico somente pela água (Carey e Sundreger, 1993).

O íon carboxilato é pouco reativo para a substituição nucleofílica, pois é carregado negativamente. A hidrólise de um éster promovida por base é, portanto, uma reação essencialmente irreversível (Solomons, 1996).

- Mecanismo e velocidade da reação de hidrólise alcalina

O átomo de carbono do grupo carbonila tem hibridização sp^2 e forma três ligações σ . O quarto elétron de valência permanece em um orbital p do átomo de carbono formando uma ligação π pela sobreposição com um orbital p no átomo de oxigênio. O átomo de

oxigênio também tem dois pares de elétrons não ligantes, que ocupam os dois orbitais restantes. Os compostos carbonílicos são planares em torno da ligação dupla e apresentam ângulos de ligação de aproximadamente 120° . A ligação dupla carbono-oxigênio é polarizada em virtude da alta eletronegatividade do oxigênio em relação ao carbono. Assim, todos os tipos de compostos carbonílicos apresentam momento de dipolo considerável. O efeito mais importante da polaridade é sobre a reatividade química da ligação dupla $C=O$. Por causa do átomo de carbono do grupo carbonila possuir uma carga parcial positiva (δ^+), ele se comporta como um eletrófilo (ácido de Lewis) e reage com nucleófilo (base de Lewis) (Smith e March, 2001).

O mecanismo de reação proposto para a hidrólise alcalina de ésteres é do tipo adição-eliminação nucleofílica ou acil-substituição. É também denominado por Smith e March (2001) como mecanismo tetraédrico. A figura 3.25 mostra este mecanismo de reação.

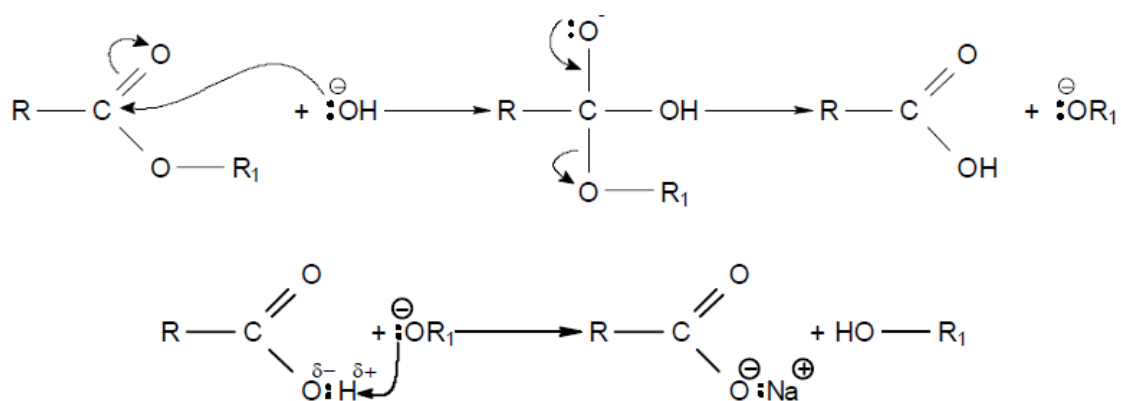


Figura 3.25 – Mecanismo de reação da hidrólise alcalina de um éster.

No mecanismo de reação mostrado na figura 3.25, primeiramente há um ataque nucleofílico pela hidroxila da base (nucleófilo) ao carbono do grupo carbonila (eletrófilo) com a formação de uma estrutura tetraédrica instável carregada negativamente. Neste tetraédrico intermediário, o nucleófilo e o grupo retirante alcóxido ($O - R_1$) são parcialmente ligados ao átomo de carbono que sofre o ataque. Isto só é possível, porque o carbono central libera um par de elétrons para o oxigênio (quebra da ligação π), podendo assim preservar o octeto (Smith e March, 2001).

À medida que a reação acontece, a ligação entre a hidroxila e o carbono se fortalece, enquanto ocorre o enfraquecimento da ligação deste com o grupo retirante até sua ruptura heterolítica, com a formação de ácido graxo (pela regeneração da ligação π entre carbono e oxigênio) e do íon alcóxido (Clayden *et al.*, 2001).

Na etapa seguinte, há a protonação do grupo alcóxi com o hidrogênio do grupo hidroxila do ácido graxo e sua consequente desprotonação, com a formação de álcool e sal metálico de ácido graxo (sabão), já que o grupo carboxilato formado pela quebra heterolítica reage com íon sódio em solução.

A figura 3.26 mostra o mesmo mecanismo (hidrólise alcalina) para o caso de um triglicerídio, onde o produto é glicerina (solução aquosa de glicerol) e sabão de ácidos graxos.

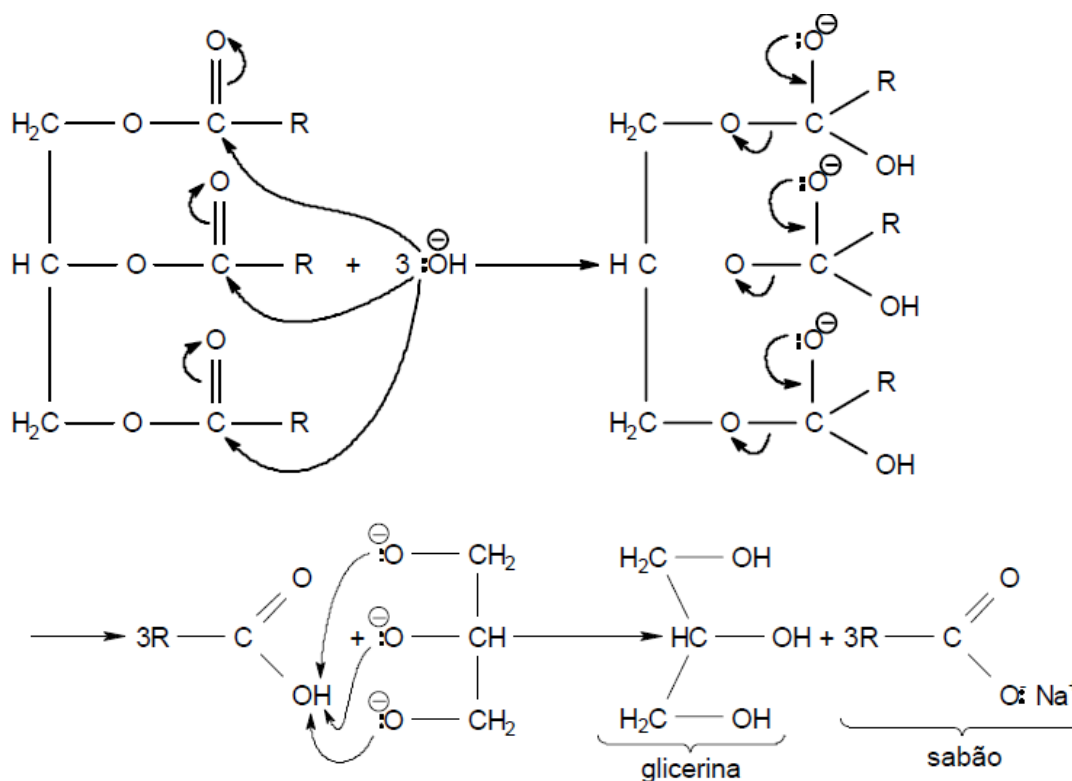


Figura 3.26 – Mecanismo de reação da hidrólise alcalina de triglicerídio.

De acordo com Oliveira (2005) e Caires (1992), o sabão que vai sendo formado age como catalisador da reação. No começo, a reação de saponificação é lenta pela presença

de pouca quantidade de sabão formado em solução. Com o aumento da concentração de sabão, a velocidade da reação cresce até que a maior parte do óleo seja consumida. A reação volta a ficar lenta no final, devido à baixa concentração de óleo. A velocidade de saponificação aumenta, com o aumento da temperatura.

3.3.3.2.2 – Transesterificação

Transesterificação ou alcoólise é a reação de transformação de um éster em outro éster através da reação com álcool, normalmente metanol ou etanol. Neste caso é denominada de metanólise ou etanólise, respectivamente.

A metanólise é feita em escala laboratorial (mg) para converter ésteres de glicerol em ésteres metílicos para análises cromatográficas. Pode ser feita com catalisadores ácidos ou básicos, conforme descrito na figura 3.27 (Gunstone, 2004). Reações de metanólise com catalisadores básicos ocorrem em poucos minutos, a aproximadamente 50°C.

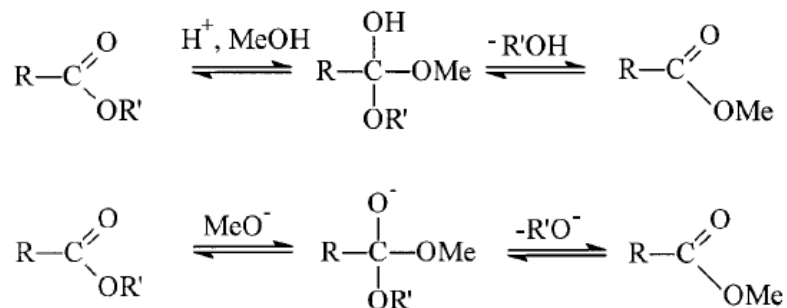


Figura 3.27 – Reação de metanólise com catalisador ácido e básico.

A conversão de óleos e gorduras para ésteres metílicos é também feita em escala industrial para produção de biodiesel e como intermediário na preparação de álcoois de cadeia longa (Gunstone, 2004). Além de metanol e etanol, outros álcoois como propanol e butanol também são usados na transesterificação de ésteres de glicerol.

3.4 – Planejamento Fatorial de Experimentos e Otimização de Processos

O planejamento de experimentos, em particular, o projeto fatorial completo ou fracionário, junto com os métodos da superfície de resposta e da análise canônica são ferramentas de auxílio na pesquisa que visam obtenção de resultados a partir de número reduzido de experimentos com conseqüente redução de custos, onde a redução na variabilidade e convergência dos resultados para resposta desejada aconteça mais rapidamente, aumentando, portanto, sensivelmente o grau de certeza das informações obtidas (Box *et al.*, 1978).

Para executar um planejamento fatorial precisa-se, em primeiro lugar, especificar os níveis (valores dos fatores) que serão empregados nos experimentos. Um planejamento fatorial requer a execução de experimentos para todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Cada um desses experimentos, em que o sistema é submetido a um conjunto de níveis definido, é um ensaio experimental. Havendo k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis irá requerer a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamados, por isso, de planejamento fatorial 2^k . A listagem dessas combinações de ensaios é chamada de matriz de planejamento (Barros Neto *et al.*, 2007).

Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é preciso fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Os experimentos fatoriais são especialmente utilizados quando se deseja verificar o efeito na variável de resposta. Isso implica na realização de ensaios em pelos menos dois níveis desse fator. Um planejamento fatorial em que todas as variáveis são estudadas em apenas dois níveis é, portanto, o mais simples de todos eles (Box *et al.*, 1978).

Planejamento deste tipo é de grande utilidade em pesquisas preliminares, quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta e não se está preocupado ainda com uma descrição muito rigorosa dessa influência.

A técnica estatística Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) é utilizada para a otimização de processos, baseada no emprego de planejamentos fatoriais, introduzida por Box na década de 1950 e que, desde então, tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos industriais. De fato, a Metodologia de Superfície de Resposta consiste em um grupo de técnicas utilizadas no estudo empírico das relações entre uma ou mais medidas de resposta (Box *et al.*, 1978).

Este conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas é útil para a modelagem de problemas nos quais a resposta a ser otimizada encontra-se influenciada por várias variáveis (Montgomery, 1991). A MSR é constituída de duas etapas distintas: modelagem e deslocamento. Estas podem ser repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir a região ótima (máxima ou mínima) da superfície investigada (Barros Neto *et al.*, 2007).

Sheridan *et al.* (2002) estudaram a aplicação do planejamento estatístico de experimentos para estudar os efeitos da concentração e comprimento da cadeia do coletor e tipo de espumante na flotação de minério de cobre. O coletor usado foi o tionocarbamato e o modelo quadrático obtido forneceu o melhor ajuste aos resultados da flotação.

Kelebek *et al.* (2008) estudaram o efeito da dodecilamina, querosene e pH na flotação de carvão. Usando projeto fatorial completo em dois níveis, com confiabilidade de 95%, verificou-se o efeito positivo dos três fatores na recuperação.

Nanthakumar e Kelebek (2007) utilizaram o projeto fatorial completo em dois níveis para avaliar a flotação de amostras de minério sulfetado de Ni-Cu da região de Sudbury, no Canadá. Eles avaliaram, em escala de bancada, a influência da adição do ácido etilenodiaminotetracético (EDTA) e do trietilenotetramina (TETA) ao coletor amil xantato de potássio na flotação dos minerais pentlandita e pirrotita.

Aslan e Fidan (2008), usando técnicas estatísticas, estudaram a flotação de minério de chumbo. Examinaram os efeitos da dosagem de coletor e pH na flotação usando a

Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). Usando Matlab foi obtido um modelo quadrático que representou adequadamente as variáveis de resposta teor e recuperação de Pb.

Para utilizar a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), de acordo com Khuri e Cornell citados por Faria (1998), o número total de ensaios é dado pela equação 3.1:

$$N_T = n_f + n_\alpha + n_c \quad (3.1)$$

onde n_c é o número de repetições no centro do planejamento, n_f e n_α são os números de experimentos referentes às porções fatorial e axial do planejamento, mostrados nas equações 3.2 e 3.3, respectivamente.

$$n_f = 2^k \quad (3.2)$$

$$n_\alpha = 2k \quad (3.3)$$

onde k é o número de variáveis de entrada.

Para que haja precisão uniforme¹ do planejamento fatorial, o número de repetições no ponto central deve ser estimado pela equação 3.4.

$$n_c = 0,7844 \left(\sqrt{n_f + 2} \right)^2 - n_f - n_\alpha \quad (3.4)$$

A propriedade de rotabilidade² em torno do ponto central pode ser estimada, calculando-se o espaço axial α pela equação 3.5.

¹ Quando a variância de \hat{Y} no centro do planejamento for igual a variância de \hat{Y} a uma distância unitária do centro do planejamento (Werkema e Aguiar citados por FÁRIA, 1998)

² Se o desvio padrão da resposta predita \hat{Y} for constante em todos os pontos que estiverem à mesma distância do centro do planejamento (Montgomery, 1991)

$$\alpha = n_f^{1/4} \quad (3.5)$$

Análise do Modelo de Segunda Ordem

Quando se está relativamente próximo do ponto ótimo de operação, um modelo de segunda ordem para a resposta é adequado para uma estimativa mais precisa da condição de operação do processo.

Os níveis do ponto para otimizar a resposta predita são obtidos matematicamente de suas derivadas parciais em função de cada variável independente x_1, x_2, \dots, x_k , através da equação 3.6,

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_k} = 0 \quad (3.6)$$

a qual fornece um sistema de k equações, cuja solução fornece um ponto de coordenadas $x_{1s}, x_{2s}, \dots, x_{ks}$ chamado de ponto estacionário.

Uma vez encontradas as coordenadas do ponto estacionário, é necessário caracterizar a superfície de resposta nas vizinhanças imediatas deste ponto, para verificar se esta região corresponde a um máximo, mínimo, minimax (ponto de sela) ou, ainda, se a região representa um “cume” crescente (Montgomery, 1991). É necessário verificar também a relativa sensibilidade da resposta às variáveis x_1, x_2, \dots, x_k . Isso pode ser feito analisando-se as superfícies de resposta e as curvas de níveis, como também transformando o modelo proposto para um novo sistema de coordenadas com a origem no ponto estacionário, efetuando-se uma rotação dos eixos deste sistema até torná-los paralelos (coincidentes) com os eixos principais da superfície de resposta proposta com base nos dados experimentais, resultando numa expressão do tipo da equação 3.7,

$$\hat{Y} = \hat{Y}_s + \lambda_1 W_1^2 + \lambda_2 W_2^2 + \dots + \lambda_k W_k^2 \quad (3.7)$$

onde $W_i (i = 1, 2, \dots, k)$ correspondem às variáveis independentes transformadas e $\lambda_i (i = 1, 2, \dots, k)$ são constantes conhecidas como autovalores ou raízes características da matriz simétrica $(k \times k)$ de diagonal principal formada pelos coeficientes quadráticos puros e os demais elementos pela metade dos valores dos outros coeficientes do modelo proposto (Montgomery, 1991).

A equação 3.7 é uma forma canônica do modelo. A natureza da superfície de resposta pode ser determinada a partir do ponto estacionário e do sinal e magnitude dos autovalores λ_i . Se todos forem negativos, então a superfície corresponde a um máximo; se os autovalores no ponto estacionário forem todos positivos, a superfície é um mínimo. Se todos os λ_i não possuírem o mesmo sinal, então o ponto estacionário caracteriza um ponto de sela na superfície de resposta ajustada pelo modelo. Se o ponto estacionário estiver fora da região de exploração pelo modelo de segunda ordem proposto e uma (ou mais) λ_i for próximo de zero e os outros valores de λ_i negativos, então a superfície é um sistema de “cume” crescente (Montgomery, 1991).

A distância do ponto estacionário ao centro do experimento (ponto central), em unidades de projeto, pode ser estimada pela equação 3.8:

$$D_s = \left(\sum_{i=1}^k x_{is}^2 \right)^{1/2} \quad (3.8)$$

onde $x_{is} (i = 1, 2, \dots, k)$ representa as coordenadas do ponto estacionário. Se as coordenadas do ponto estacionário estiverem próximas do ponto central, o qual acarreta valores de D_s próximos da unidade, uma forma canônica do tipo indicado pela equação 3.7, onde são eliminados os termos lineares e cruzados do modelo quadrático, torna-se adequada para a compreensão da superfície de resposta.

4 – METODOLOGIA

Neste capítulo é feito um detalhamento dos procedimentos experimentais utilizados neste trabalho, que incluem caracterização do minério, caracterização e hidrólise alcalina (saponificação) dos óleos vegetais, testes de microflotação e potencial zeta de minerais e flotação em escala de bancada do minério fosfático.

4.1 – Caracterização do Minério

O minério fosfático usado neste trabalho é proveniente da jazida de Itataia-CE e foi fornecido pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN). O processo de preparação da amostra para a flotação consistiu basicamente em cominuição e deslamagem. Esta etapa foi realizada no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte-MG.

A massa específica foi determinada por um picnômetro de hélio marca *Quantachrome Stereopycnometer*.

Análises granulométricas foram feitas por peneiramento até 38 μ m e, abaixo deste valor, por granulômetro *Sympatec Helos 12A*. Na análise por peneiramento, foi feito um corte a úmido na peneira de 38 μ m e, na fração retida, peneiramento a seco em peneirador vibratório suspenso durante 15 minutos. As peneiras utilizadas foram da série Tyler com aberturas de 3350 a 38 μ m. Na análise em granulômetro, foi utilizado o agente dispersante hexametáfosfato de sódio (NaPO₃)₆, com concentração de 0,05% v/v na solução e lente apropriada (25mm). Para obter uma melhor dispersão foi realizada a homogeneização da amostra com ultrassom por cerca de 5 minutos. A obtenção das massas necessárias para as análises granulométricas foi feita com o uso de quarteador Jones.

A área superficial específica (ASE) foi determinada utilizando o método BET (multipontos) de adsorção de gás nitrogênio e foram realizadas em um equipamento da

marca Quantachrome, modelo NOVA-1000. Antes da análise, foi feita a desgaseificação da amostra para eliminação de possíveis contaminantes presentes.

O diâmetro médio de poros foi calculado a partir da isoterma de dessorção do nitrogênio, no mesmo equipamento de determinação da área superficial específica. Nesta determinação foi usado o método BJH (Barrett-Joyner-Halenda).

A caracterização química do minério foi feita em espectrômetro de raios-X, modelo EDX-720, Shimadzu, pertencente ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte. A determinação de CaCO_3 foi feita através da calcinação da amostra na temperatura de 950°C .

A caracterização mineralógica (qualitativa) foi feita em difratômetro de raios-X, marca *Philips (Panalytical)*, com tubo de cobre e monocromador de cristal (curvo) de grafita, sistema X'Pert-APD, controlador PW 3710/31, gerador PW 1830/40 e goniômetro PW 3020/00. A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

4.2 – Óleos Vegetais Amazônicos

Foram avaliados seis óleos vegetais oriundos da floresta amazônica extraídos da polpa de buriti (*Mauritia flexuosa*), da semente de maracujá (*Passiflora edulis*), da polpa de inajá (*Attalea maripa*), da castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), da semente de andiroba (*Carapa guianensis*) e da polpa de açaí (*Euterpe oleracea*).

Os óleos vegetais, obtidos por prensagem mecânica, foram cedidos pela empresa AMAZON VELAS INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA, localizada no município de Ananindeua-PA e não foram submetidos a nenhum processo de beneficiamento.

4.2.1 – Caracterização dos Óleos

A caracterização dos óleos vegetais foi efetuada de acordo com os procedimentos estabelecidos pelos métodos do Instituto Adolf Lutz, que por sua vez são baseados nos métodos da AMERICAN OIL CHEMISTS' SOCIETY (AOCS). Foram avaliadas as seguintes propriedades: composição em ácidos graxos, índice de acidez (via úmida), índice de iodo (método indireto) e índice de saponificação (método indireto). Todas as análises foram feitas no departamento de química da UFMG e estão descritas a seguir.

4.2.1.1 – Composição em ácidos graxos

Hidrólise de lipídeos

Dissolveu-se, em tubo criogênico de capacidade de 2mL, ~5mg do óleo em 100µL de uma solução de etanol (95%)/ hidróxido de potássio 1mol/L (5%). Após agitação em vórtex por 10s, o óleo foi hidrolisado em um forno de microondas doméstico (Panasonic Piccolo), à potência de 80W (Potencia 2), durante 5 minutos. Após resfriamento, adicionou-se 300µL de água. A fase aquosa foi então acidificada com 100 µL de ácido clorídrico concentrado e os ácidos graxos livres extraídos com 600 µL de acetato de etila. Após agitação em vórtex por 10s e repouso por 1min, uma alíquota de 300µL da camada orgânica foi retirada, colocada em tubos de microcentrífuga e seco por evaporação, obtendo-se assim os ácidos graxos livres.

Metilação dos ácidos graxos

Os ácidos graxos livres foram metiladas com 100µL de BF₃/metanol (14%) e aquecidas durante 10 minutos em banho de água a 80°C.

Cromatografia Gasosa

As análises foram realizadas em um cromatógrafo a gás Varian CP-3380 equipado com detector por ionização de chamas. Utilizou-se uma coluna DB-wax (J%W Scientif)

30m X 0,25mm com gradiente de temperatura: 120°C, 1min, 7°C/min até 240°C; injetor (split de 1/100) e detector a 260°C. Hidrogênio como gás de arraste (2mL/min) e volume de injeção de 1µL. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados SUPELCO37.

4.2.1.2 – Índice de acidez

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos em 1,0g de amostra. Para amostras que não contenham outro tipo de acidez livre, a não ser aquela proveniente dos ácidos graxos, o índice de acidez pode ser convertido diretamente para porcentagem de ácidos graxos livres, por meio de um fator conveniente.

Aparelhos

1. Erlenmeyer de 250mL
2. Bureta de 50mL
3. Proveta de 50mL
4. Balança

Reagentes

1. Solução padrão de hidróxido de potássio 0,1N: adicionar 6,0g de KOH em 1,0L de água, ferver por 10 minutos com agitação, adicionar 2,0g de hidróxido de bário, ferver novamente por 5 minutos, esfriar, fechar o frasco e deixar em repouso por várias horas, filtrar através de papel de filtro e guardar num frasco de polietileno, protegido de CO₂. Padronizar com titulação do padrão primário ftalato ácido de potássio, usando fenolftaleína como indicador.
2. Mistura de solventes: misturar partes iguais de álcool etílico e éter etílico.
3. Solução indicadora de fenolftaleína, 1% em álcool etílico.

Procedimento

1. Pesar 2g da amostra a partir de uma amostra líquida homogênea, num erlenmeyer.
2. Adicionar 125mL da mistura de solvente e dissolver a amostra. Aquecer se for necessário.
3. Titular com solução padrão de KOH 0,1N, agitando vigorosamente até a viragem para um rosa fraco persistente por, no mínimo, 30 segundos.

Cálculos

Índice de Acidez (mg KOH / g) = ml de KOH . N . 56,1 / peso da amostra

Para expressar o resultado em termos de ácidos graxos livres, como porcentagem de ácido oléico, láurico ou palmítico, dividir o índice de acidez por 1,99, 2,81 ou 2,19, respectivamente.

4.2.1.3 – Índice de iodo (método indireto)

Este método determina o índice de iodo de óleos (medida do grau de insaturação) diretamente da composição em ácidos graxos insaturados obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa.

Procedimento

Determinar a composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa da amostra a ser analisada.

Cálculos

Índice de iodo = (% ácido palmitoleico x 0,950) + (% ácido oleico x 0,860) + (% ácido linoleico x 1,732) + (% ácido linolênico x 2,616) + (% ácido gadoleico x 0,785) + (% ácido erúxico x 0,723)

4.2.1.4 – Índice de saponificação (método indireto)

Este método determina o índice de saponificação de óleos vegetais diretamente da composição em ácidos graxos obtidos a partir da análise por cromatografia em fase gasosa.

Procedimento

Determinar a composição em ácidos graxos por cromatografia em fase gasosa da amostra e determinar o peso molecular médio dos ácidos graxos (multiplicar a porcentagem de cada ácido graxo por seu peso molecular).

Cálculos

$$I.S = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{(PM \times 3) + 92,09 - (3 \times 18)}$$

Onde:

PM → peso molecular (ou massa molar) médio dos ácidos graxos (g/mol)

3 → número de ácidos graxos por triacilglicerol

56,1 → peso molecular do KOH (g/mol)

1000 → conversão de g para mg

92,09 → peso molecular do glicerol (g/mol)

18 → peso molecular da água

4.2.2 – Hidrólise Alcalina dos Óleos

Para serem usados como coletores aniônicos na flotação de minérios, os óleos requerem saponificação, pois essa hidrólise alcalina irá torná-las solúveis em água, facilitando a sua ação coletora.

As espécies vegetais foram hidrolisadas (saponificadas) a quente (aproximadamente 90°C) usando chapa aquecedora e refluxo. Colocaram-se 5g da espécie vegetal e 100mL de solução alcoólica de NaOH 2% (m/v) em um balão e a saponificação ocorreu durante 2 horas para garantir a reação completa.

Neste trabalho utilizou-se o método de saponificação que emprega álcool etílico e NaOH sob refluxo (saponificação homogênea) por este requerer menor tempo de conversão, já que o álcool proporciona um contato maior do óleo vegetal com o NaOH (Wang *et al.*, 2009). Posteriormente o álcool foi extraído através de aquecimento por aproximadamente 30 minutos. O glicerol formado não foi extraído.

A eficiência da reação de hidrólise foi verificada através da inspeção visual do material obtido na presença de água. Se houvesse completa solubilização, considerava-se como saponificado, caso contrário, a espécie era descartada.

A figura 4.1 mostra o sistema utilizado para saponificar os óleos vegetais amazônicos.



Figura 4.1 – Sistema montado para a reação de saponificação.

4.2.3 – Determinação da Concentração Micelar Crítica (CMC)

Após a saponificação dos óleos, determinou-se a Concentração Micelar Crítica (CMC) de cada coletor através de medidas de tensão superficial, usando o método do desprendimento do anel em tensiômetro KRÜSS, modelo K10ST (figura 4.2). O anel foi flambado em bico de bunsen após cada medida a fim de evitar contaminação. As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próxima à da água (72,7mN/m). A temperatura e o pH das medidas foram mantidas em, aproximadamente, 22°C e 9,0, respectivamente. A CMC foi determinada levando em consideração o ponto de descontinuidade (ponto a partir do qual a tensão superficial permanece constante) da curva da tensão superficial (mN/m) em função da concentração de coletor (mg/L). O ponto de descontinuidade (ponto de interseção entre duas retas) foi determinado usando o ajuste de modelos lineares aos dados experimentais pelo método dos mínimos quadrados.

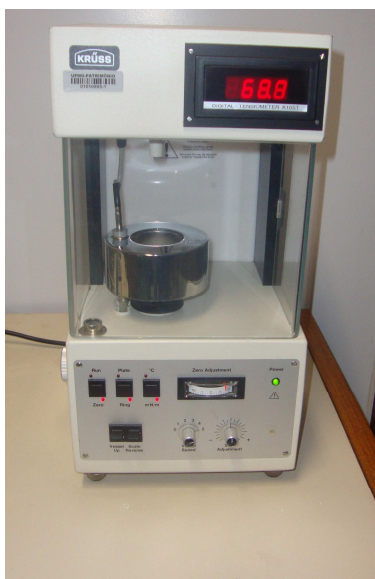


Figura 4.2 – Tensiômetro modelo K10ST usado na determinação da CMC.

4.3 – Testes de Microflotação

Os testes de microflotação foram feitos com os minerais puros apatita, calcita e quartzo, variando a concentração de coletor e o pH de flotação. Os testes foram feitos em

duplicata e foram efetuados em tubo de Hallimond modificado, com emprego de extensor da altura (figura 4.3) para evitar arraste hidrodinâmico.



Figura 4.3 – Tubo de Hallimond.

Foram realizados testes preliminares para definir as condições dos ensaios, como vazão de gás, tempo de condicionamento e de flotação, massa e granulometria do mineral e agitação (anexo IV). Após esses testes foram definidas as condições sumariadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Condições dos testes de microflotação

Condições	Valores
Vazão de N ₂ (cm ³ /min)	40
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-300+106
Concentração de coletor (mg/L)	Variável
pH	Variável

A agitação usada foi determinada por observação visual e foi aquela na qual todo o material ficasse em suspensão sem haver arraste hidrodinâmico. A recuperação (em %) foi determinada a partir da relação entre a massa flotada e a massa total da amostra, descontando o arraste (se houvesse).

O procedimento detalhado empregado está descrito a seguir:

- pesagem de 1 g de mineral puro com tamanho entre $-300+106 \mu\text{m}$;
- pesagem do papel de filtro e sua identificação com as condições do teste;
- ajuste da concentração e do pH do coletor no valor desejado em béquer de 600 mL;
- introdução do mineral e da barra magnética na parte inferior do tubo;
- colocação do extensor e da parte superior do tubo;
- adição de 180 mL da solução pela parte superior do tubo;
- condicionamento da suspensão pelo tempo pré-estabelecido (7 min);
- início da flotação introduzindo o gás N_2 durante o tempo pré-estabelecido (1 min);
- coleta do material flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtragem do mesmo;
- retirada e lavagem da barra magnética e coleta do material afundado para filtragem;
- secagem dos papéis de filtro em estufa a 70°C (aproximadamente) por 15 horas;
- após 15 horas (aproximadamente) retirada dos papéis de filtro da estufa;
- após atingir a temperatura ambiente (3 horas após sua retirada), pesagem dos papéis de filtro;
- cálculo da recuperação.

O pH considerado nos testes foi o pH da solução coletora, visto que, em experimentos prévios, verificou-se que não havia mudança significativa entre o pH da solução e o pH após o condicionamento e/ou a flotação dos minerais.

4.4 – Medidas de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram feitas usando um medidor modelo $\text{ZM}_3\text{-D-G}$, *Zeta Meter system 3.0+*, com imagem direta por vídeo da *Zeta Meter, Inc, USA* (figura 4.4).

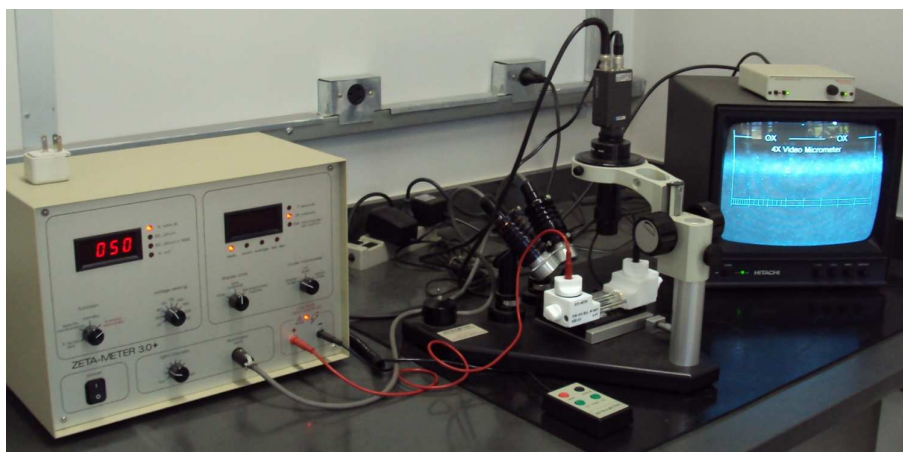


Figura 4.4 – Medidor de potencial zeta.

As suspensões contendo os minerais foram preparadas em provetas de 250 mL e deixadas em repouso por, aproximadamente, 3h à temperatura ambiente para garantir que somente partículas abaixo de $10\mu\text{m}$ estivessem no sobrenadante. A granulometria dos minerais puros apatita, calcita e quartzo usados nos ensaios de potencial zeta, obtida por granulômetro *Sympatec Helos 12A* (anexo VI), foram:

- apatita: 90% abaixo de $59,37\mu\text{m}$ e 50% abaixo de $30,82\mu\text{m}$;
- calcita: 90% abaixo de $46,41\mu\text{m}$ e 50% abaixo de $20,12\mu\text{m}$;
- quartzo: 90% abaixo de $40,14\mu\text{m}$ e 50% abaixo de $19,04\mu\text{m}$.

Foram feitas medidas de potencial zeta dos minerais em função do pH em água destilada e na presença dos coletores (buriti, maracujá, injá, castanha do Pará, andiroba e açaí), todos na concentração de 1mg/L . O eletrólito indiferente utilizado foi o cloreto de potássio (KCl) na concentração de 10^{-3}M . O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH), 1% (m/v) e ácido clorídrico (HCl), 1% (m/v). Para cada coletor foram feitas, em média, 20 medidas com o desvio padrão sempre inferior a 5% do valor médio obtido.

As seguintes etapas foram seguidas para a realização das medidas:

- preparo de solução de eletrólito indiferente (KCl);
- pesagem do mineral (aproximadamente $0,025\text{ g}$);

- colocar o mineral na proveta contendo 250 mL de solução de eletrólito indiferente e/ou solução coletora;
- ajuste do pH da solução com NaOH 1% (m/v) ou HCl 1% (m/V);
- agitação da suspensão com bastão de vidro;
- após o tempo de repouso (aproximadamente 3h), retirada da suspensão da proveta com pipeta;
- ambientação e enchimento da célula do *Zeta Meter* com a suspensão;
- contagem de partículas (média de 20 partículas para cada medida de potencial zeta).

Antes de cada teste, a célula do *Zeta Meter*, completamente aberta, foi lavada intensamente com água de torneira e posteriormente com água destilada. O eletrodo de platina foi adequadamente limpo e a voltagem usada nos testes foi sempre a maior possível, de forma que não comprometesse as medidas devido ao aquecimento da suspensão.

O pH foi medido antes e após o condicionamento, no entanto, para as medidas foi considerado o pH final (após o condicionamento).

4.5 – Flotação em Escala de Bancada

Os testes de flotação em escala de bancada foram divididos em três etapas, conforme descrito a seguir.

4.5.1 – Primeira Etapa de Experimentos: Seleção de Coletores

A primeira etapa de experimentos, mantendo-se as mesmas condições para todos os testes, teve o intuito de selecionar o(s) coletor(es) amazônico(s) que obtivesse(m) desempenho(s) similar(es) a um coletor consolidado industrialmente na flotação de minério fosfático (óleo de soja). O óleo de soja foi o coletor escolhido para servir como referência em relação aos resultados de teor e recuperação de P_2O_5 , já que com os coletores usados neste trabalho não existem pesquisas publicadas.

Foi usada uma célula de fabricação DENVER com remoção manual de espuma e controle da velocidade de rotação do rotor e da vazão de ar, mostrada na figura 4.5.



Figura 4.5 – Célula de flotação em bancada.

Os testes consistiram em uma única etapa de flotação (*etapa rougher*) do minério fosfático de Itataia. Os coletores utilizados foram os óleos vegetais amazônicos saponificados, testados individualmente (um de cada vez). O depressor foi a fécula de mandioca gelatinizada com NaOH e o espumante usado foi o Flotanol D25 (eterpolialquilenoglicol) da Clariant, ambos fornecidos pelo Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN).

As condições dos testes de flotação em bancada da primeira etapa de experimentos estão mostradas na tabela 4.2. Nessa tabela, o tempo de condicionamento I refere-se ao condicionamento com depressor (fécula de mandioca gelatinizada com hidróxido de sódio) e o tempo de condicionamento II refere-se ao condicionamento com coletor (óleos amazônicos) e espumante (Flotanol D25).

Tabela 4.2 – Condições dos testes para a primeira etapa de flotação em bancada

Condições	Valores
Vazão de ar (NL/min)	2
Tempo de condicionamento I (min)	5
Tempo de condicionamento II (min)	5
Tempo de flotação (min)	4
Dosagem de coletor (g/t)	1000
Dosagem de depressor (g/t)	140
Dosagem de espumante (g/t)	12,0
% sólidos nos condicionamentos	50
% sólidos na flotação	25
Volume da cuba (L)	1,5
Agitação (RPM)	1000
pH	10

Após cada ensaio, os produtos (flotado e afundado) foram coletados, secados em estufa, homogeneizados e quarteados, pulverizados em moinho de panela e posteriormente enviados para análise química.

Com base nos resultados da primeira etapa de experimentos, o coletor de óleo vegetal amazônico selecionado para a etapa seguinte foi o da semente de maracujá. Optou-se pelo coletor de maracujá, pela sua maior disponibilidade e por ser a espécie que apresentou alta recuperação de P_2O_5 . Além disso, dos coletores de óleos amazônicos, foi o que apresentou resultados mais próximos aos apresentados pelo coletor de óleo de soja.

4.5.2 – Segunda Etapa de Experimentos: Projeto Fatorial Completo

Para realizar um estudo mais criterioso usando o coletor de maracujá, na segunda etapa de experimentos, optou-se pelo Projeto Fatorial Completo em dois níveis com repetições no ponto central para estimativa do erro experimental e para verificar o efeito

de curvatura quando um modelo empírico linear é ajustado aos resultados experimentais. Através deste planejamento é possível quantificar o efeito das variáveis controláveis (variáveis de entrada ou fatores), bem como as possíveis interações entre elas.

As variáveis controláveis escolhidas foram dosagem de coletor e pH da polpa. As outras variáveis foram mantidas como parâmetros (valores fixos). As variáveis de resposta foram o teor e recuperação de P_2O_5 , sobre as quais foram avaliadas as influências isoladas e/ou combinadas das variáveis controláveis que mostraram significância estatística para estas respostas. Para verificação das influências sofridas pelas variáveis de resposta foram utilizados pacotes estatísticos disponíveis no mercado.

Nesta etapa, os resultados dos experimentos foram analisados através das técnicas estatísticas efeitos estimados e análise da variância. Em todas as análises estatísticas foi considerada confiabilidade de 95%.

Na tabela 4.3 estão apresentadas as variáveis de entrada originais e codificadas e seus respectivos níveis utilizadas no Projeto Fatorial Completo 2^2 .

Tabela 4.3 – Variáveis de entrada e seus respectivos níveis

Variáveis	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
x_1 – Dosagem (g/t)	750,0	1000,0	1250,0
x_2 – pH	9,0	10,0	11,0

Esta etapa foi composta de 7 experimentos, sendo 4 da combinação dos níveis alto (+1) e baixo (-1) e 3 experimentos no ponto central (0), os quais estão mostrados na tabela 4.4 na forma de matriz de planejamento com as variáveis de entrada e os valores das variáveis de resposta codificados.

Os experimentos foram sorteados (aleatorizados), com o intuito de minimizar os erros experimentais.

Tabela 4.4 – Matriz de experimentos para o projeto fatorial

Teste	x₁	x₂	t	R
T-8	-1	-1	t ₁	R ₁
T-9	+1	-1	t ₂	R ₂
T-10	-1	+1	t ₃	R ₃
T-11	+1	+1	t ₄	R ₄
T-12	0	0	t ₅	R ₅
T-13	0	0	t ₆	R ₆
T-14	0	0	t ₇	R ₇

x₁ – Dosagem de coletor (g/t)

x₂ – pH da polpa

t – teor de P₂O₅ (%)

R – Recuperação de P₂O₅ (%)

4.5.3 – Terceira Etapa de Experimentos: Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Após análise dos resultados da segunda etapa de experimentos verificou-se que o efeito de curvatura foi significativo, evidenciando, portanto, que o modelo linear não é adequado para representar o teor e a recuperação de P₂O₅ na faixa de dosagem de coletor e pH da polpa estudadas neste trabalho.

Visto que o modelo linear não é adequado, para a terceira etapa de experimentos optou-se pelo Planejamento Composto Central (PCC) ou Metodologia de Superfície de Resposta (MSR), que gera modelos de segunda ordem. Desta forma, adicionaram-se mais 4 pontos axiais ao planejamento tornando o Projeto Fatorial Completo (usado na segunda etapa de experimentos) em um Projeto Composto Central (Metodologia de Superfície de Resposta).

A tabela 4.5 mostra as variáveis de entrada e os respectivos níveis utilizados para verificar a influência da dosagem de coletor e do pH da polpa na flotação do minério

fosfático usando coletores amazônicos. Os pontos extremos (+ 1,41, + 1, 0, -1, - 1,41) foram calculados conforme Khuri e Cornell (1987), citados por Faria (1998).

Tabela 4.5 – Variáveis de entrada e seus níveis para o projeto utilizando MSR

Variáveis	Níveis				
	- 1,41	- 1	0	+ 1	+ 1,41
x_1 – Dosagem (g/t)	647,5	750,0	1000,0	1250,0	1352,5
x_2 – pH	8,6	9,0	10,0	11,0	11,4

A matriz de planejamento da tabela 4.6 representa os novos ensaios experimentais, com os quais foi aplicada a Metodologia de Superfície de Resposta (MSR). O objetivo principal destes novos experimentos é ajustar aos dados obtidos uma equação empírica de segunda ordem capaz de descrever (predizer ou prever) satisfatoriamente o teor e a recuperação de P_2O_5 do concentrado da flotação em bancada do minério fosfático de Itataia, nas faixas de dosagem de coletor e pH da polpa estudadas neste trabalho.

Tabela 4.6 – Matriz de experimentos para a MSR

Teste	x_1	x_2	t	R
T-8	-1	-1	t_1	R_1
T-9	+1	-1	t_2	R_2
T-10	-1	+1	t_3	R_3
T-11	+1	+1	t_4	R_4
T-12	0	0	t_5	R_5
T-13	0	0	t_6	R_6
T-14	0	0	t_7	R_7
T-15	-1,41	0	t_8	R_8
T-16	+1,41	0	t_9	R_9
T-17	0	-1,41	t_{10}	R_{10}
T-18	0	+1,41	t_{11}	R_{11}

Nesta etapa de experimentos, os resultados foram analisados através das técnicas estatísticas efeitos estimados, análise da variância e diagrama de Pareto. Em todas as análises estatísticas foi considerada confiabilidade de 95%.

A equação empírica polinomial de segunda ordem obtida nesta etapa de experimentos foi avaliada através do coeficiente de regressão, do teste estatístico F de falta de ajuste e do gráfico de resíduos, para verificar se realmente reproduzia satisfatoriamente os dados experimentalmente obtidos, na faixa estudada.

Uma vez que o modelo empírico descreve satisfatoriamente os dados experimentais, analisou-se a influência isolada e/ou combinada das variáveis de entrada dosagem de coletor e pH da polpa no teor e recuperação de P_2O_5 do concentrado da flotação aniônica direta (etapa *rougher*) do minério de Itataia. Para isto, utilizaram-se gráficos de superfície de respostas e curvas de níveis.

Outra maneira mais formal de caracterizar a equação empírica obtida é transformar o modelo proposto em uma equação canônica. Assim, a partir do modelo polinomial, determinou-se o ponto estacionário através das derivadas parciais em função de cada variável independente, e, de posse deste, caracterizou-se a superfície de resposta matematicamente, transformando o modelo proposto em uma equação canônica.

Os cálculos necessários à localização do ponto estacionário, determinação dos autovalores (λ_i) e seus correspondentes autovetores foram efetuados com auxílio de programas computacionais.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados e a discussão do estudo feito para avaliar a possibilidade de utilização de óleos vegetais da Amazônia como coletores na flotação de minérios fosfáticos.

5.1 – Preparação e Caracterização do Minério

A preparação da amostra de minério para a flotação consistiu basicamente em etapas de cominuição, deslamagem, homogeneização e quarteamento, realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN), em Belo Horizonte.

A distribuição granulométrica do minério fosfático de Itataia usado nos testes de flotação está mostrada na tabela 5.1 e no gráfico da figura 5.1.

Tabela 5.1 – Distribuição granulométrica do minério de Itataia

Abertura (μm)	% Passante Acumulada	Abertura (μm)	% Passante Acumulada
3350	100,00	36	29,38
1700	100,00	32	27,07
1180	100,00	30	25,78
850	100,00	25	22,30
600	100,00	21	19,34
500	99,96	18	17,08
425	99,93	15	14,74
300	99,65	12	12,28
212	97,24	9	9,64
150	87,19	6	6,93
106	70,02	4	5,00
75	58,67	2	2,76
53	50,92	1	1,58
38	38,76	0,1	0,26

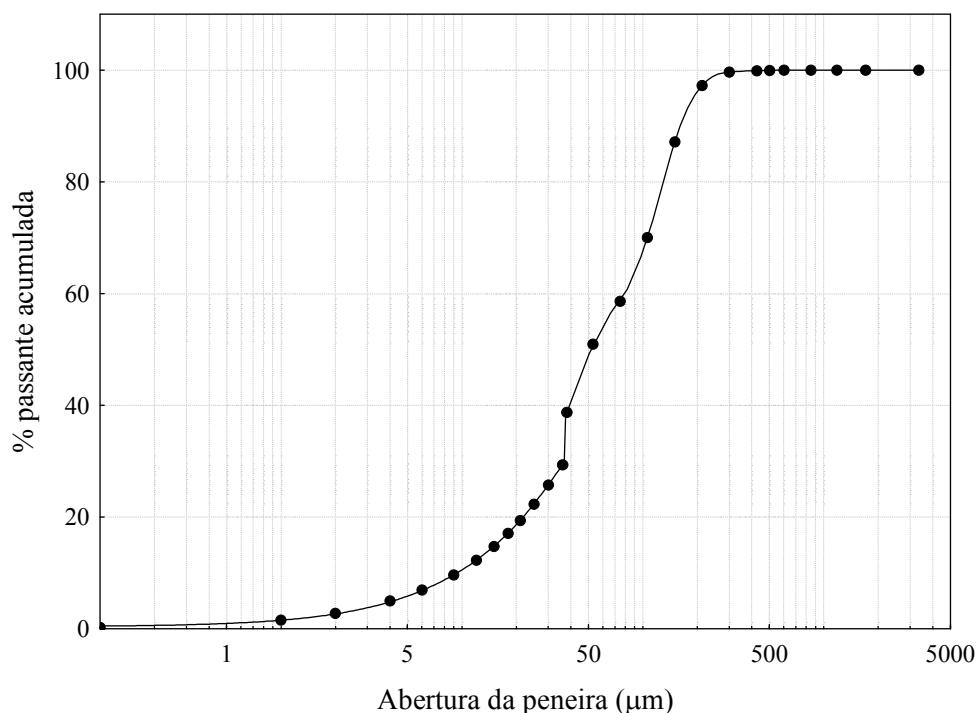


Figura 5.1 – Distribuição granulométrica do minério fosfático de Itataia.

A tabela 5.1 e o gráfico da figura 5.1 mostram que o minério proveniente de Itataia apresenta, aproximadamente, 38% de material abaixo de 38µm e somente 2,5% (aproximadamente) acima de 212µm. Este minério de Itataia já foi alvo de vários estudos desde a década de 80 e é consenso entre os pesquisadores como sendo esta a granulometria adequada para a flotação (Albuquerque, 2010).

Rodrigues (2001), na flotação aniônica direta da apatita, sugeriu que partículas com diâmetro maior que 209µm se reportam preferencialmente ao produto afundado, independente da dosagem do coletor, ângulo de contato etc. Este comportamento é responsável por baixas recuperações de P_2O_5 .

Dantas (1986) estudou a influência do tamanho de partícula na flotação do minério de Itataia e constatou que as partículas maiores que 37µm apresentaram uma recuperação em torno de 98,9%. Por outro lado, as partículas menores que 37µm apresentaram uma recuperação de 82,2%.

Valores da massa específica, área superficial específica e diâmetro médio de poros estão mostrados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Características do minério fosfático de Itataia

Minério	Característica		
	Massa específica (g/cm³)	Área superficial específica (m²/g)	Diâmetro médio dos poros (nm)
Itataia	3,0	5,0	12,2

Na tabela 5.2 observa-se que a amostra de minério fosfático de Itataia-CE apresenta área superficial específica relativamente baixa e predominantemente mesoporos (segundo a classificação IUPAC) na faixa granulométrica usada neste estudo.

A tabela 5.3 mostra a composição química média do minério fosfático identificado através da fluorescência de raios-X.

Tabela 5.3 – Composição química do minério de Itataia

Minério	Teor (%)		
	P₂O₅	CaCO₃	SiO₂
Itataia	17,0	20,0	23,0

A tabela 5.3 mostra que o minério usado neste estudo apresenta como principais contaminantes o mineral calcita e minerais silicatados. Este resultado está muito próximo do obtido por Albuquerque (2010) para o mesmo minério fosfático utilizado neste trabalho.

Na figura 5.2 pode-se visualizar os principais minerais presentes na amostra do minério fosfático de Itataia detectados em análise qualitativa por difração de raios-X.

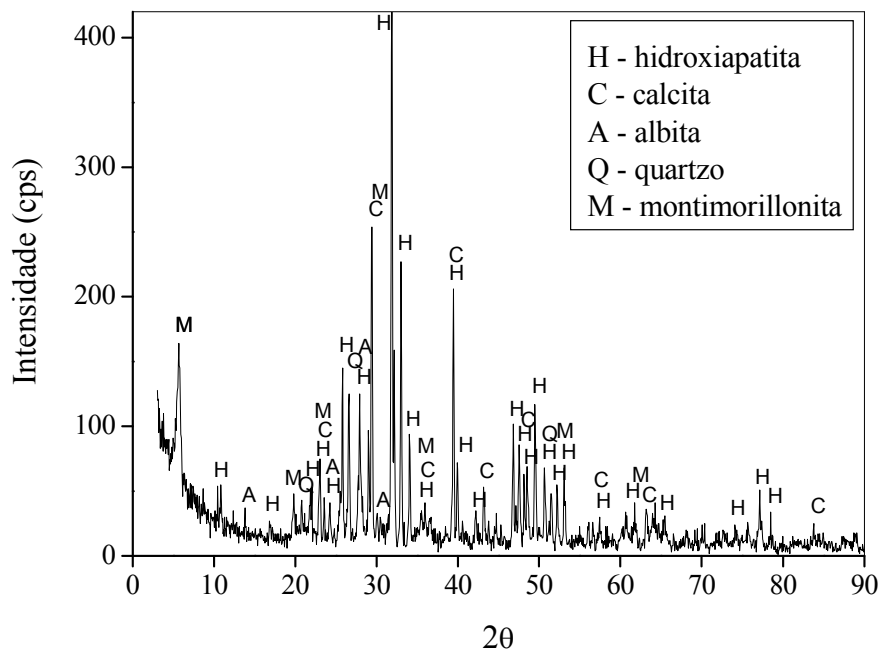


Figura 5.2 – Difratoograma da amostra de minério.

Na figura 5.2 observa-se, pela intensidade dos picos, que o minério de Itataia é constituído principalmente pelos minerais apatita (hidroxiapatita) e calcita e, em menor quantidade, por feldspato (albita), quartzo e montmorillonita.

Albuquerque (2010), usando análise semiquantitativa do minério britado de Itataia, encontrou como mineral predominante a apatita (>30%), calcita e albita (<30%) e quartzo e outros minerais (montmorillonita, flogopita, vermiculita, dolomita e anfibólio) (<10%).

5.2 – Caracterização dos Óleos Vegetais

O objetivo desta caracterização é correlacionar as características dos óleos vegetais amazônicos com seu desempenho como reagentes coletores na flotação de minério fosfático de Itataia.

A tabela 5.4 mostra os ácidos graxos predominantes nos óleos vegetais da Amazônia usados neste trabalho. A composição completa em ácidos graxos e os cromatogramas obtidos para cada óleo estão mostrados no anexo I.

Tabela 5.4 – Composição em ácidos graxos (%) dos óleos vegetais

Óleos Vegetais	Ácidos Graxos (%)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Buriti	-	-	17,44	2,17	70,55	7,03	1,08
Maracujá	-	0,19	12,56	5,04	28,94	48,82	0,19
Inajá	4,46	8,26	21,27	3,19	49,90	9,40	1,44
Castanha	-	-	18,13	13,17	47,02	15,20	-
Andiroba	-	-	31,28	10,27	51,47	5,40	-
Açaí	-	0,26	21,75	2,07	61,55	7,58	0,22

De acordo com a tabela 5.4, verifica-se que todos os óleos estudados apresentaram altos teores de ácido oleico, com destaque para os óleos de buriti, açaí e andiroba em que o teor deste ácido está acima de 50% (70,55%; 61,55% e 51,47%, respectivamente). Outras espécies também apresentaram quantidades significativas de ácido oleico, como os óleos da polpa de inajá (49,90%) e da castanha do Pará (47,02%).

A espécie vegetal que apresentou maior quantidade de ácido linoleico em sua composição foi o óleo extraído da semente de maracujá, com um teor de aproximadamente 49%, seguido do óleo extraído da castanha do Pará, que apresentou um teor de 15,20% deste ácido. Nenhuma das espécies investigadas apresentou alto teor de ácido linolênico.

O inajá foi o único, dentre todos os óleos estudados, que apresentou quantidades significativas de ácido láurico e ácido mirístico (4,46 e 8,26%, respectivamente).

A composição em ácidos graxos das espécies amazônicas investigadas neste trabalho está muito próxima à encontrada para alguns óleos já investigados na flotação de minérios fosfáticos, conforme tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Composição em ácidos graxos de óleos usados em flotação de minérios

Óleos Vegetais	Ácidos						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Esteárico	Oleico	Linoleico	Linolênico
Milho	-	-	11,50	2,20	26,00	58,70	1,00
Oliva	-	-	16,90	2,70	61,00	14,80	0,60
Arroz	-	-	17,50	1,30	39,90	39,10	0,30
Soja	-	0,10	10,50	3,20	22,80	54,50	8,30
Tall oil	-	-	0,20	2,20	59,30	36,80	-

Fonte: Guimarães *et al.*, 2005.

Comparando os resultados de composição dos óleos vegetais das tabelas 5.4 e 5.5, observa-se que a composição em ácidos graxos dos óleos de maracujá (tabela 5.4) e de soja (tabela 5.5) é similar.

Os resultados dos principais índices dos óleos vegetais amazônicos estão apresentados na tabela 5.6. O índice de éster, calculado a partir da diferença entre o índice de saponificação e o índice de acidez, indica a quantidade de triacilgliceróis (triglicerídeos) presentes na amostra (Silva, 2005).

Analisando a tabela 5.6, depreende-se que o óleo de andiroba é o que apresenta a maior quantidade de ácidos graxos livres. Já os óleos de maracujá e castanha do Pará apresentaram os menores valores do índice de acidez (ambos 1,0mg KOH/g óleo), sugerindo-se que nestes óleos praticamente todos os ácidos graxos estão esterificados ao glicerol, sendo necessário, portanto, a reação de saponificação.

Tabela 5.6 – Características dos óleos vegetais

Óleos Vegetais	Índice			
	Acidez (mg KOH/g óleo)	Iodo (mg iodo/g óleo)	Saponificação (mg KOH/g óleo)	Éster (%)
Buriti	6,5	75	196	93,5
Maracujá	1,0	110	198	99,0
Inajá	2,8	63	212	97,4
Castanha	1,0	67	205	99,0
Andiroba	15,0	54	197	85,8
Açaí	10,2	70	198	90,2

O índice de iodo indica a extensão das insaturações (ligações duplas e/ou triplas) nos óleos vegetais. O óleo que apresentou o maior índice de iodo foi o extraído da semente de maracujá e o de menor valor foi extraído da semente de andiroba. Isto é devido ao fato do óleo de maracujá apresentar um alto teor de ácidos insaturados em sua cadeia com predominância do ácido linoleico (duas ligações duplas). Por outro lado, o óleo de andiroba foi o que apresentou maior teor total de ácidos graxos saturados (31,28% de ácido palmítico e 10,27% de ácido esteárico).

Os resultados do índice de éster mostram que o óleo de andiroba apresenta uma qualidade relativamente inferior aos outros óleos, concordando com o índice de acidez.

5.3 – Hidrólise Alcalina dos Óleos Vegetais

O grau de conversão da reação de hidrólise alcalina (saponificação) foi considerado satisfatório, visto que, após a reação, o produto obtido era totalmente solúvel em água, detectado através de observação visual a olho nu.

Azevedo *et al.* (1994), citados por Oliveira (2005), realizaram estudo do desempenho dos processos de saponificação do óleo de arroz e do óleo de rícino, utilizando seis

maneiras de desenvolver a reação: 1 – com água e NaOH a 65 °C; 2 – com álcool etílico, NaOH e temperatura elevada sob refluxo; 3 – com água, NaOH e sabão a 90 °C; 4 – com água, excesso de NaOH e sabão a 90 °C; 5 – com álcool, água e NaOH a 90 °C; 6 – com água e NaOH em temperatura elevada sob refluxo. Eles concluíram que o método de saponificação (2) apresentou melhor desempenho.

5.4 – Concentração Micelar Crítica (CMC) dos Coletores Amazônicos

Em flotação, a CMC dos coletores é um parâmetro importante para se definir a concentração de coletor a ser utilizada nos ensaios, visto que o emprego de reagentes em concentrações acima da CMC causaria um gasto desnecessário para obter a mesma recuperação.

As medidas de tensão superficial (γ) em função da concentração para cada coletor (óleo vegetal saponificado) e suas respectivas CMC's, determinadas através do ajuste linear pelo método dos mínimos quadrados, estão mostradas nas figuras 5.3 a 5.8.

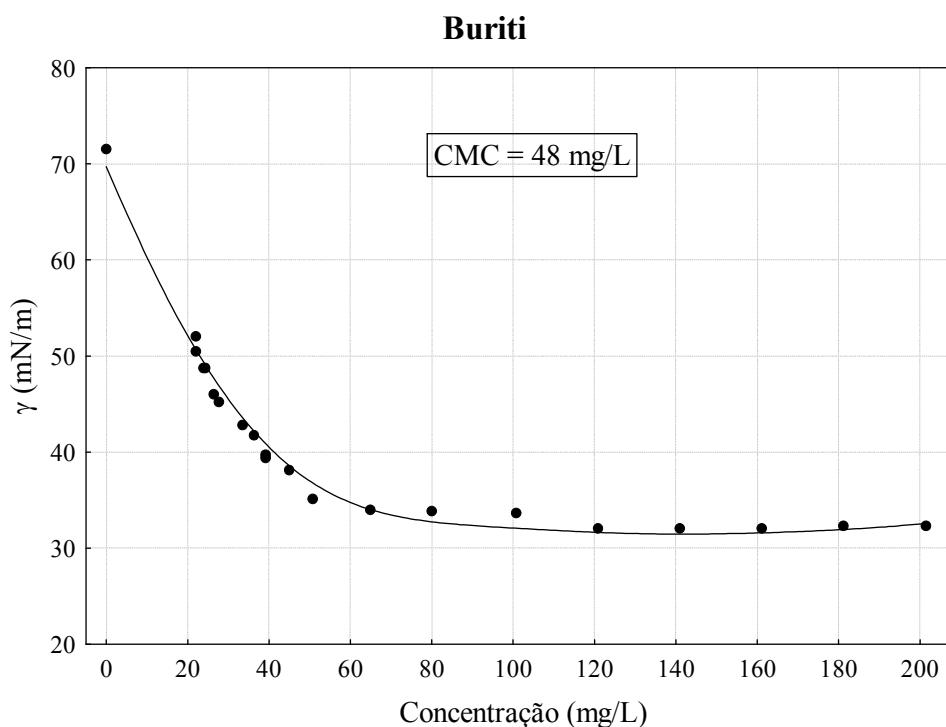


Figura 5.3 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de buriti.

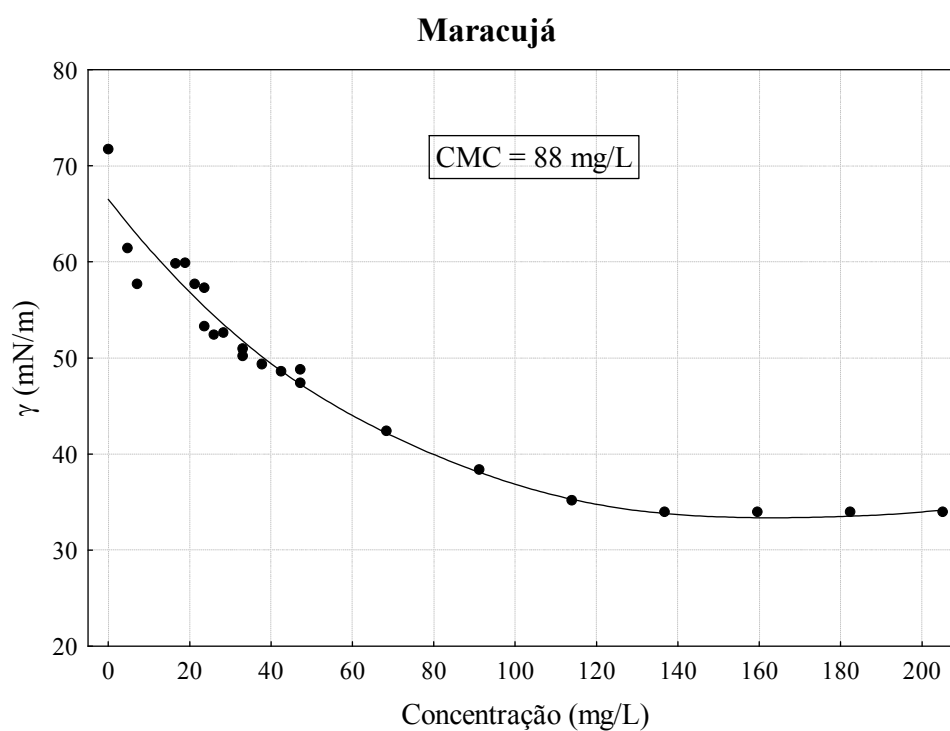


Figura 5.4 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de maracujá.

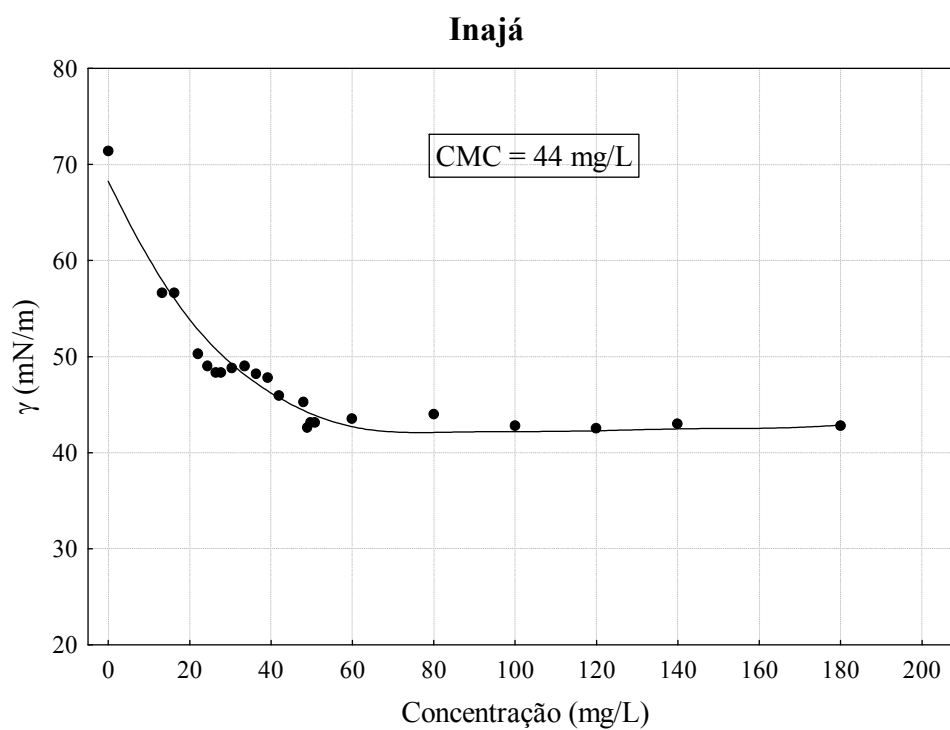


Figura 5.5 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de inajá.

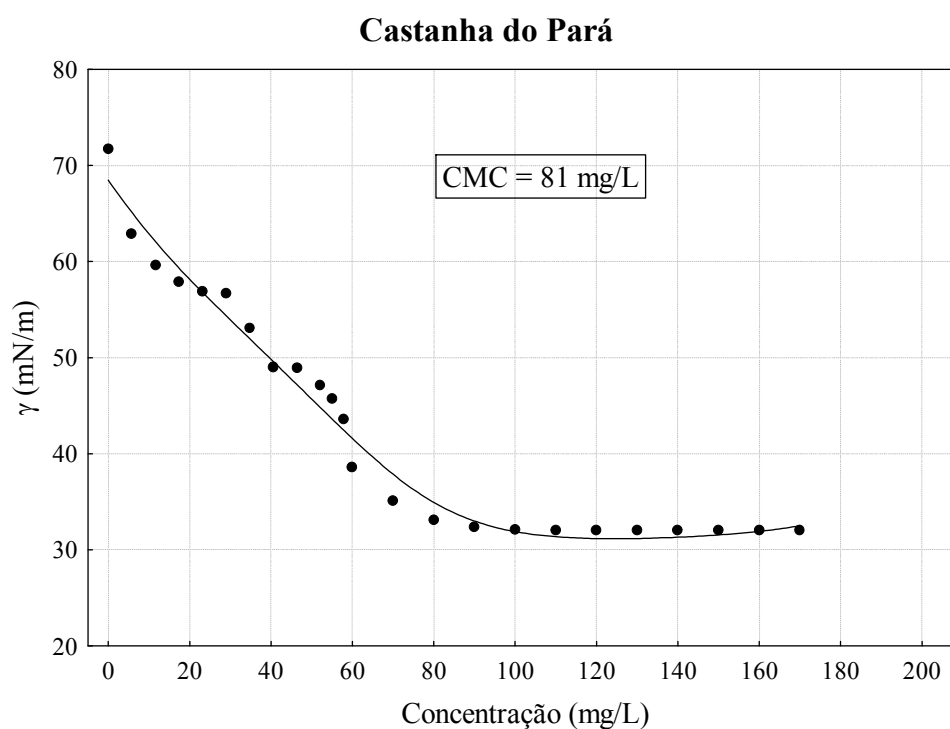


Figura 5.6 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de castanha do Pará.

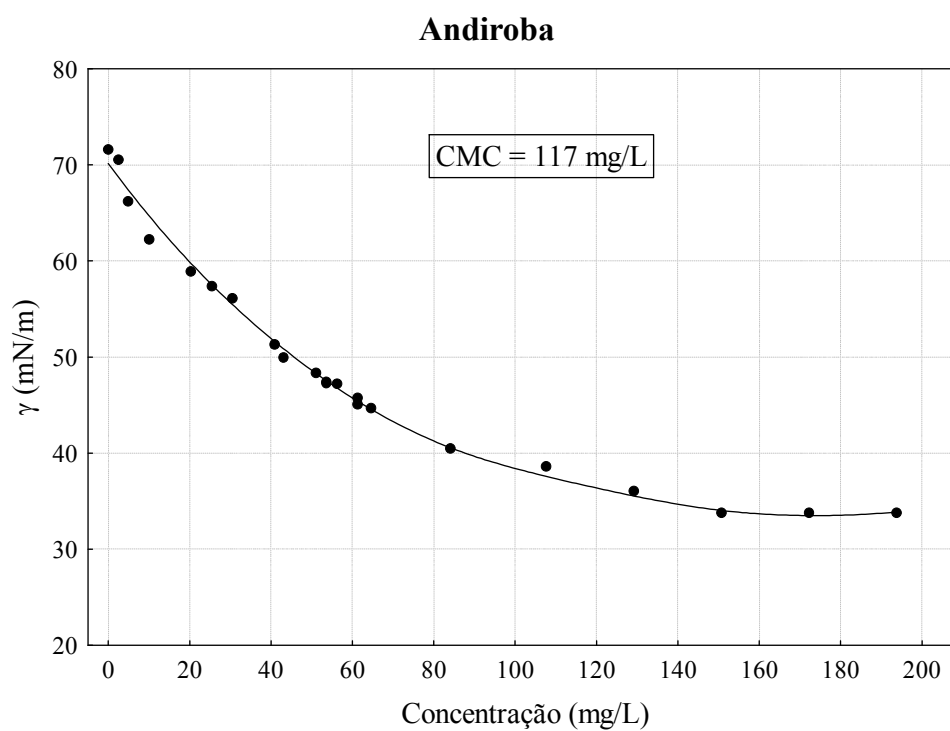


Figura 5.7 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de andiroba.

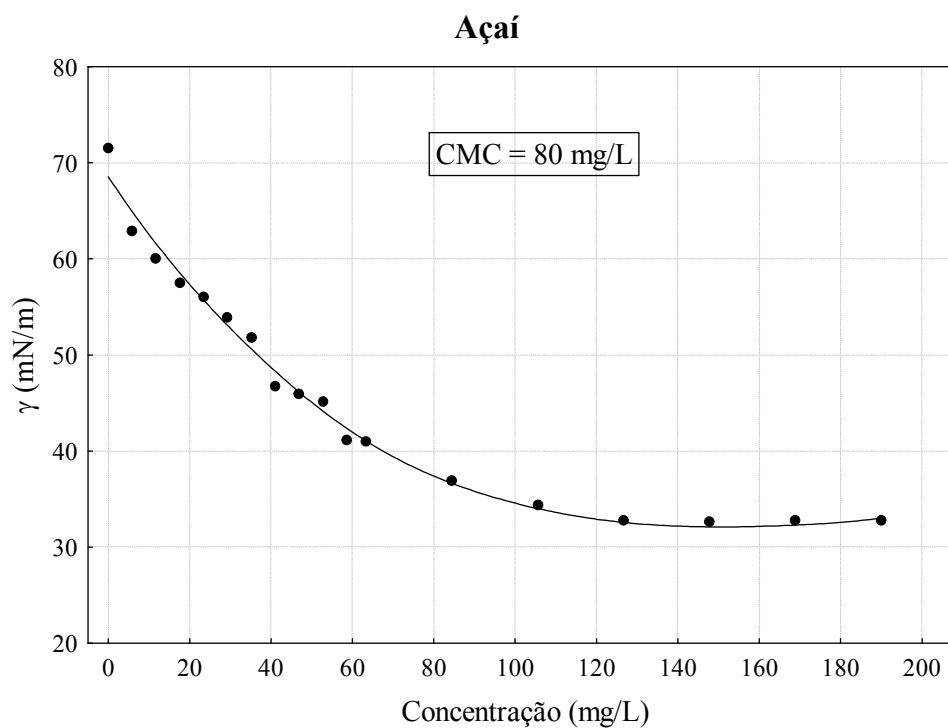


Figura 5.8 – Tensão superficial em função da concentração do coletor de açaí.

A tabela 5.7 sumaria os resultados das CMC's dos coletores obtidos de óleos vegetais amazônicos.

Tabela 5.7 – CMC dos coletores amazônicos

Óleos Vegetais	CMC (mg/L)
Buriti	48
Maracujá	88
Inajá	44
Castanha	81
Andiroba	117
Açaí	80

Pelas figuras, pode-se inferir que todos os coletores possuem ação tensoativa, já que todos diminuíram a tensão superficial da água (72,7mN/m). Observa-se também que o inajá foi o coletor que menos diminuiu a tensão superficial, talvez por essa ser a única espécie que contém, em quantidade significativa, os ácidos láurico (12C) e mirístico (14C), que, por possuírem cadeias hidrocarbônicas relativamente curtas, não influenciam significativamente no abaixamento da tensão superficial.

Na tabela 5.7 observa-se que as similaridades de CMC's ficaram entre os coletores dos óleos de buriti e inajá (48 e 44mg/L, respectivamente) e entre os coletores de maracujá, castanha e açai (88, 81 e 80mg/L, respectivamente).

Não foi encontrada correlação entre as características dos óleos e os valores das CMC's obtidas.

Nos ensaios de microflotação e flotação deste trabalho não foram usadas concentrações de coletores acima das CMC's obtidas.

5.5 – Testes de Microflotação

De acordo com os resultados da análise química e mineralógica do minério fosfático de Itataia, os principais contaminantes são calcita e quartzo. Portanto, para verificar o comportamento dos minerais predominantes no minério em estudo frente aos coletores amazônicos, foram feitos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, utilizando minerais puros apatita, calcita e quartzo.

Para confirmar a pureza desses minerais, análise mineralógica qualitativa foi realizada em difratômetro de raios-X e a identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação dos valores da distância interplanar e da intensidade dos picos do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Pelo difratograma obtido (Anexo III) concluiu-se que os minerais usados neste estudo estão com pureza aceitável para a realização dos ensaios de microflotação. Esta pureza foi confirmada pela fluorescência de raios-X (Anexo III). Nos minerais apatita e calcita, encontrou-se pequena quantidade de quartzo.

Para o estudo de flotabilidade dos minerais apatita, calcita e quartzo, primeiramente fixou-se o valor de pH em 9,5, variando-se somente a concentração de coletor. Este valor de pH e o tempo de condicionamento utilizado (7 min) foram baseados em experimentos prévios e no trabalho realizado por Oliveira (2007). Uma vez definida a concentração, variou-se o pH de flotação para verificar sua influência.

A discussão dos resultados apresentada neste trabalho sobre a utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação de minérios foi feita baseando-se principalmente na comparação com resultados de estudos de flotação usando oleato de sódio como coletor, visto que todos os óleos estudados possuem alto teor de ácido oleico e pelo fato de serem muito escassos na literatura estudos de flotação usando óleos vegetais (mistura de ácidos graxos) como coletores.

5.5.1 – Microflotação Variando a Concentração de Coletor

Sis e Chander (2003a) realizaram um estudo de ângulo de contato da apatita em função da concentração de oleato de sódio e verificaram que o ângulo de contato máximo (aproximadamente 95°) foi obtido na concentração de 10mg/L (aproximadamente) de oleato de sódio e que, a partir deste valor, houve uma diminuição do ângulo de contato, conforme ilustra a figura 5.9. Eles sugeriram que, em baixas concentrações, o oleato de sódio adsorve na superfície da apatita como uma monocamada e a superfície é saturada a 10mg/L (aproximadamente). Em concentrações acima de 10mg/L, o oleato adsorve em multicamadas resultando na diminuição do ângulo de contato.

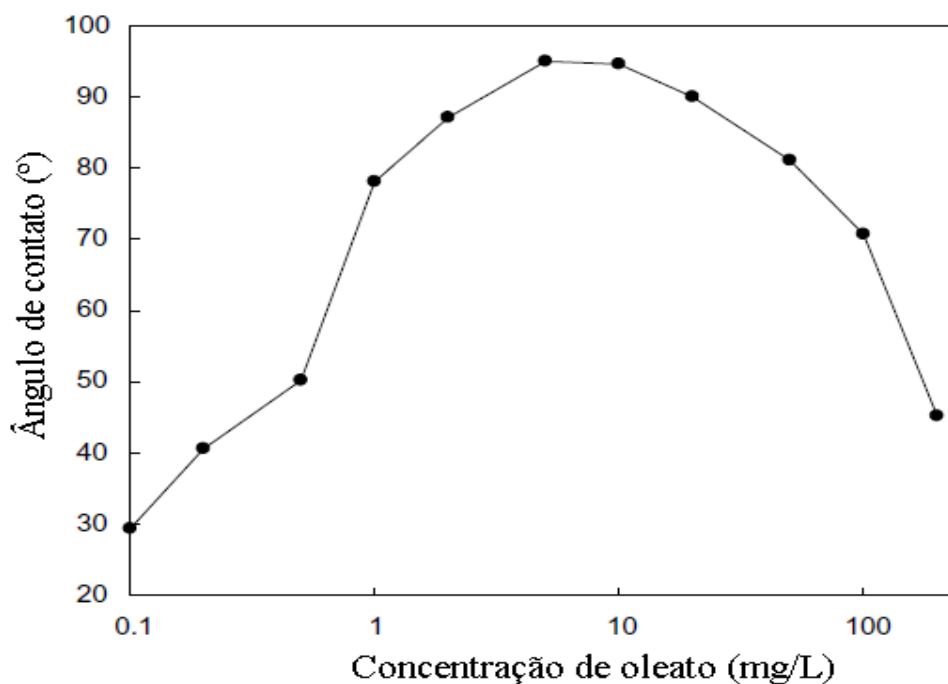


Figura 5.9 – Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato (Sis e Chander, 2003a).

Em virtude dos resultados apresentados por Sis e Chander (2003a), neste estudo optou-se por variar a concentração de coletor somente até 5,0mg/L. As figuras 5.10 a 5.15 mostram os resultados da recuperação da apatita, calcita e quartzo em função da concentração de coletor.

Verifica-se nas figuras 5.10 a 5.15 que os coletores de buriti, inajá, andiroba e açaí apresentaram curvas semelhantes de recuperação da apatita em função da concentração de coletor. Esses coletores atingiram a máxima recuperação de apatita (próximo de 100%) na concentração de 2,5mg/L. Já os coletores do maracujá e da castanha do Pará, para atingirem essa mesma recuperação, requereram uma concentração de 5mg/L. Nesta concentração (5mg/L), o maracujá foi o coletor que teve maior recuperação de calcita (em torno de 50%), talvez pelo fato deste óleo possuir alto teor de ácido linoleico (48,82%). Na concentração de 2,5mg/L o açaí foi o coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e calcita. Nenhum dos coletores apresentou recuperação significativa de quartzo.

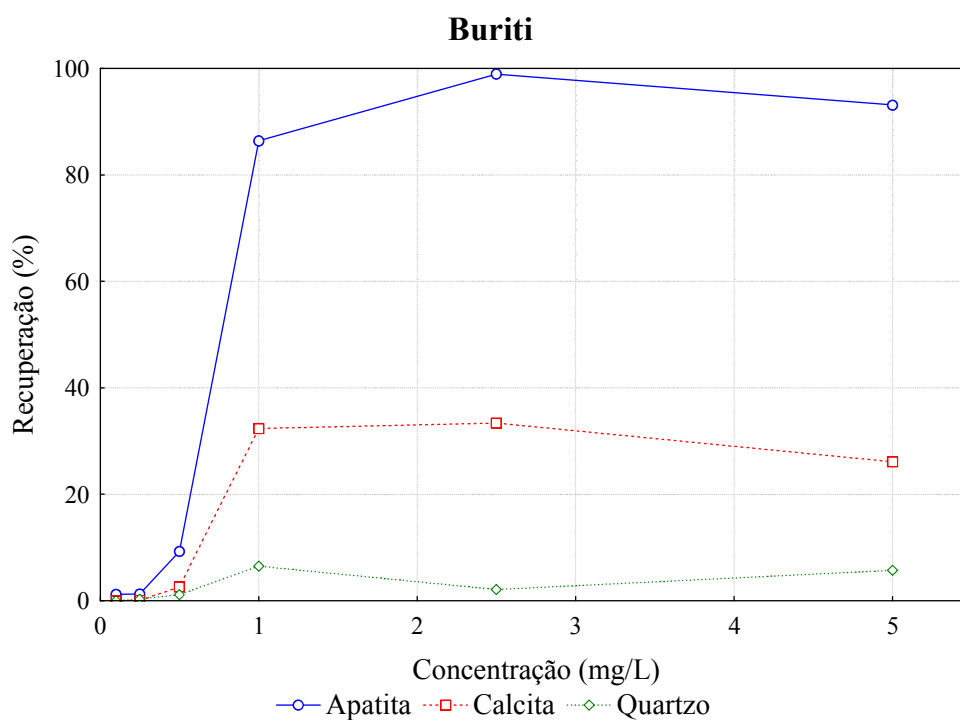


Figura 5.10 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de buriti.

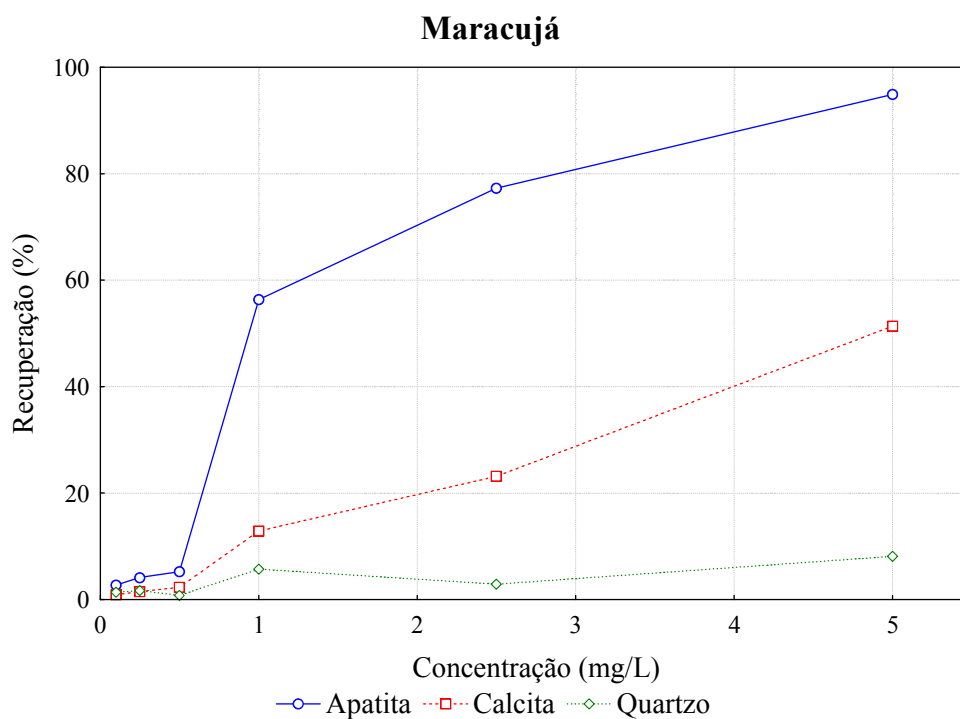


Figura 5.11 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de maracujá.

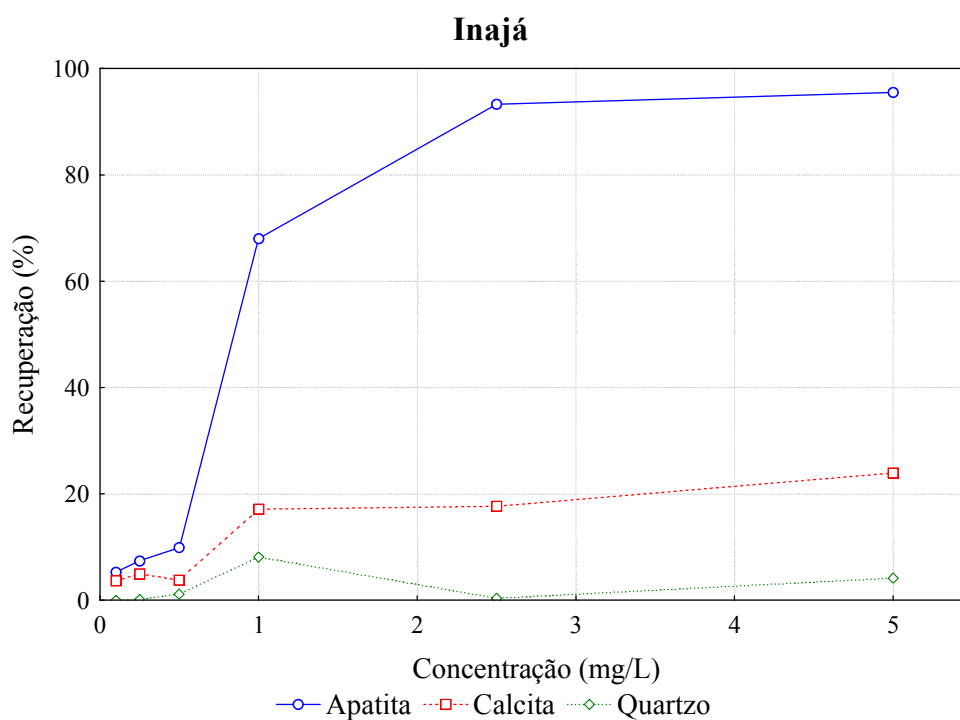


Figura 5.12 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de inajá.

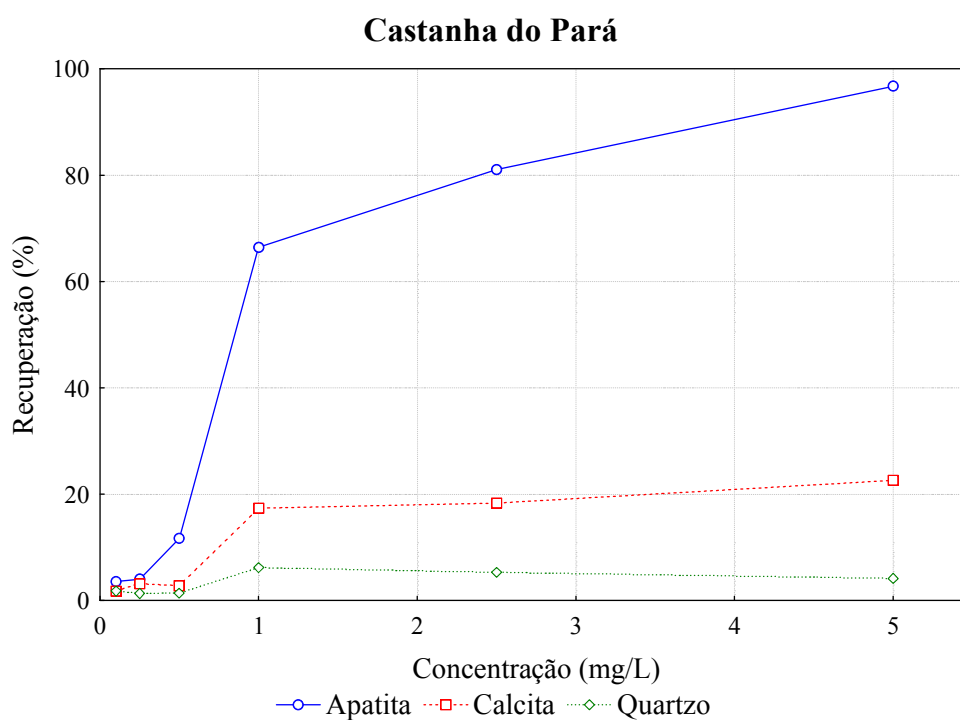


Figura 5.13 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de castanha do Pará.

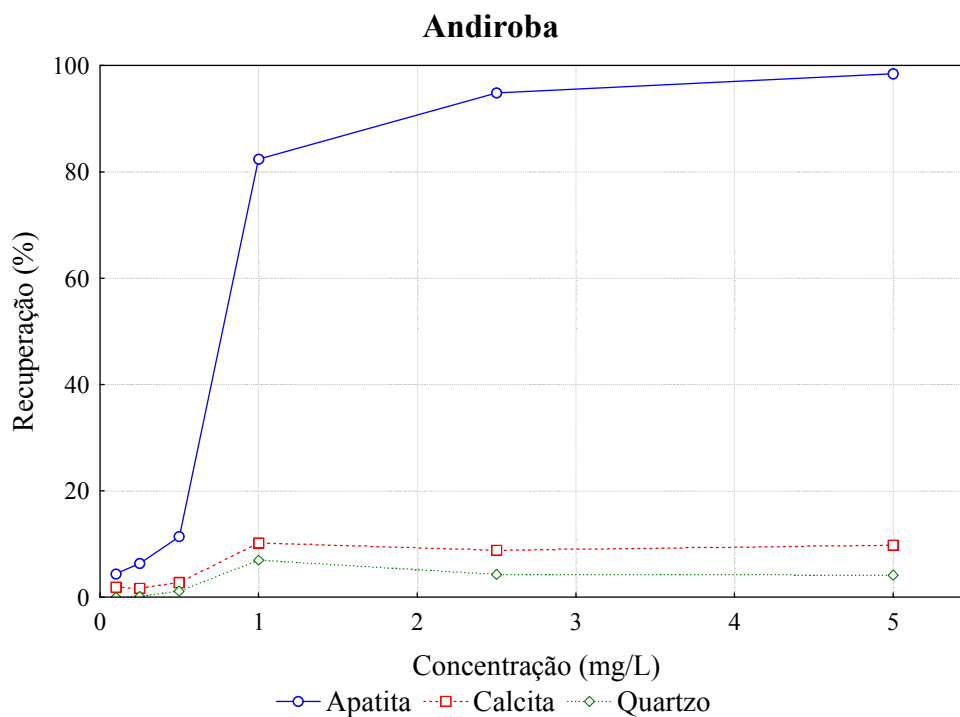


Figura 5.14 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de andiroba.

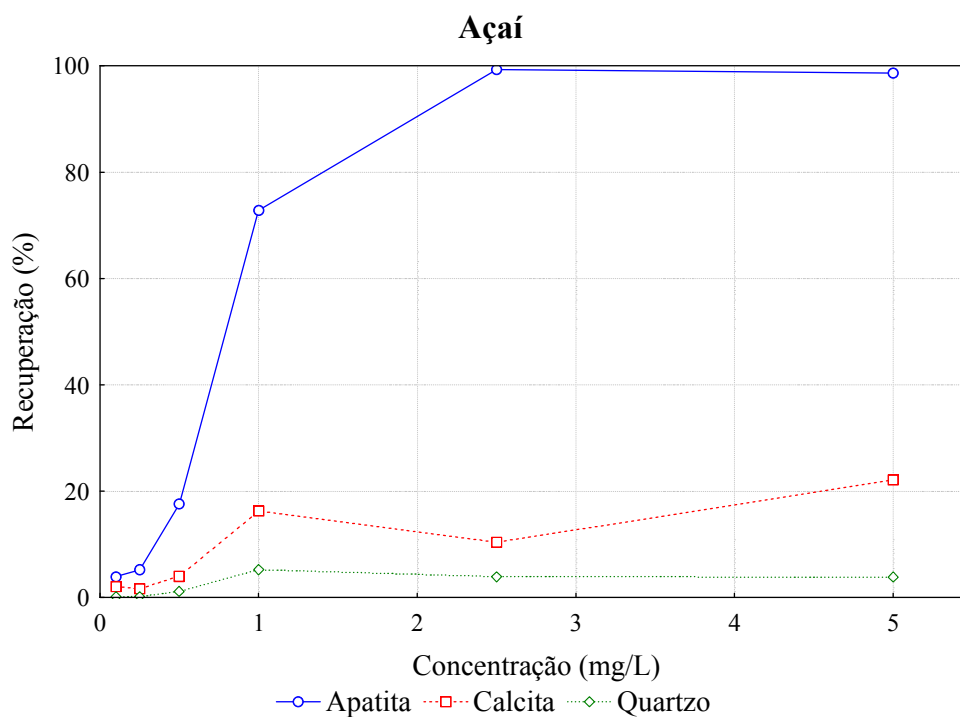


Figura 5.15 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo variando a concentração do coletor de açaí.

Pugh e Stenius (1985) obtiveram recuperação máxima de apatita primária de Gotemburgo (Suécia), na faixa intermediária de pH (aproximadamente entre 6,0 e 10,0), usando oleato de sódio na concentração de 21,28mg/L, obtido a partir da neutralização do ácido oleico puro. Para a calcita, altas concentrações de oleato foram requeridas (91,2mg/L) para obter aproximadamente a mesma recuperação da apatita. Barros *et al.* (2008) estudaram a recuperação de apatitas primárias e secundárias do depósito de Salitre, Patrocínio-MG (Brasil), em função da concentração de oleato de sódio, em tubo de Hallimond, em pH 10 e obtiveram recuperação máxima de apatita primária na concentração de 25mg/L de oleato de sódio.

Apesar dos estudos apresentados terem sido feitos em décadas distintas, com minerais de origens diferentes e possivelmente com diferentes comportamentos em solução aquosa (diferente química de superfície), a concentração de oleato para obter a máxima recuperação de apatita primária foi praticamente a mesma. No entanto, comparando-se os resultados obtidos por Pugh e Stenius (1985) e Barros *et al.* (2008) com os resultados obtidos no presente estudo, verifica-se que há diferença significativa na concentração de coletor para obter a máxima recuperação de apatita. Esta discrepância pode ser atribuída à diferença na química de solução dos coletores (composição química diferente). Enquanto oleato de sódio é praticamente puro, coletores de óleos vegetais são uma mistura de sais de ácidos graxos saturados e insaturados com diferentes teores. Portanto, provavelmente está havendo uma ação individual e/ou combinada de cada sal de ácido graxo presente nos coletores de óleos vegetais amazônicos.

A partir desses resultados, nos ensaios de microflotação variando o pH, optou-se por usar a concentração de 1,0mg/L para todos os coletores. Apesar desta concentração não ser a que apresentou máxima recuperação, optou-se por ela com o intuito de não ofuscar a verdadeira influência do pH.

5.5.2 – Microflotação Variando o pH

As figuras 5.16 a 5.21 mostram os resultados da recuperação da apatita, calcita e quartzo em função do pH.

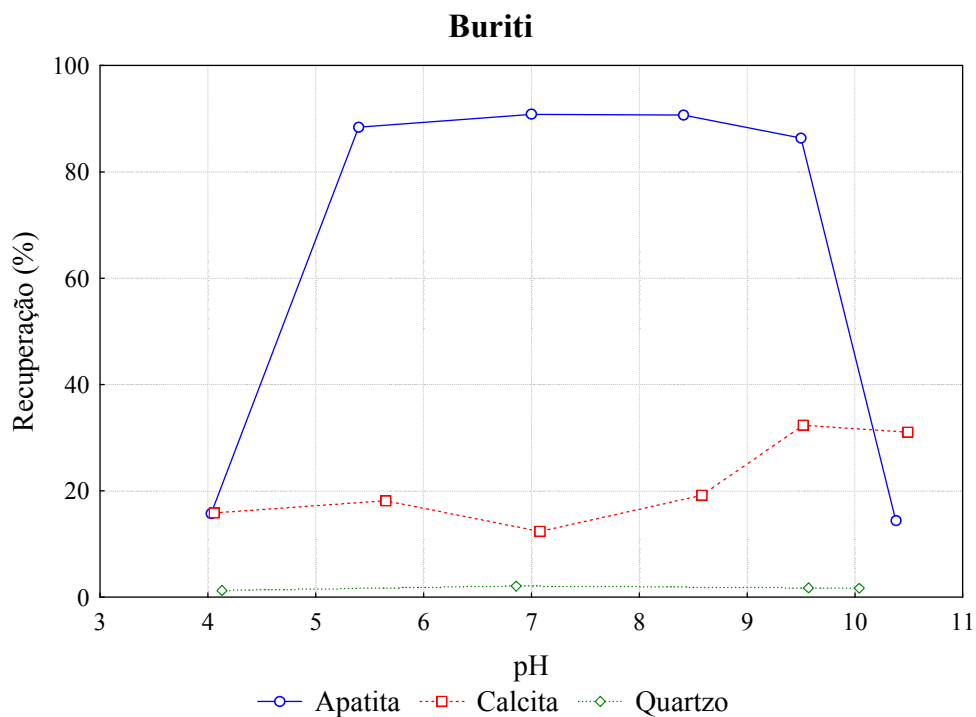


Figura 5.16 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de buriti (1,0mg/L) em função do pH.

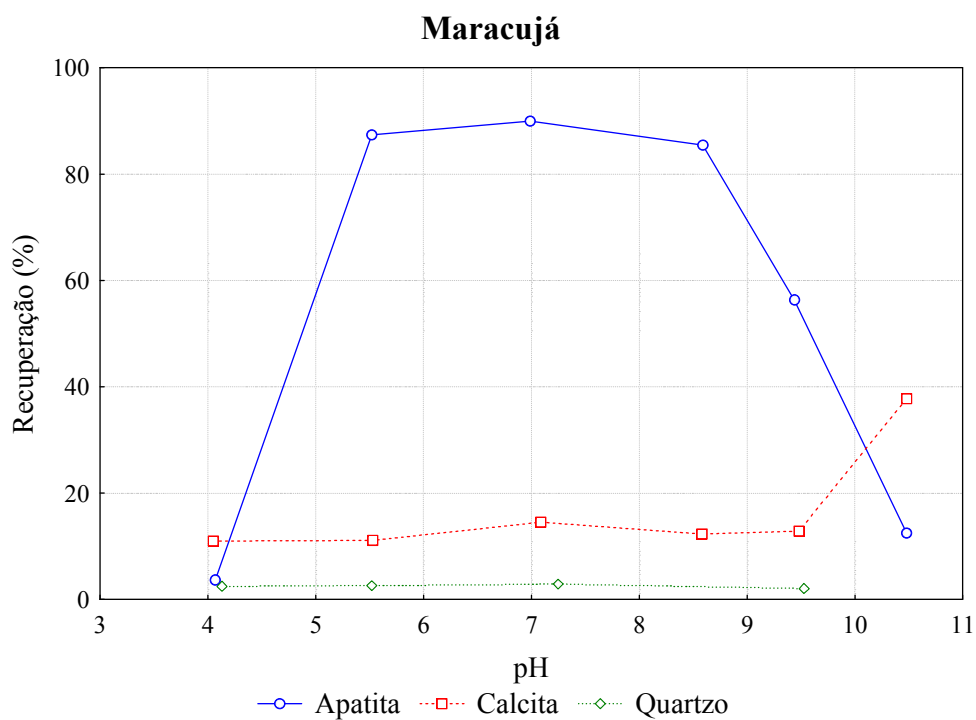


Figura 5.17 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de maracujá (1,0mg/L) em função do pH.

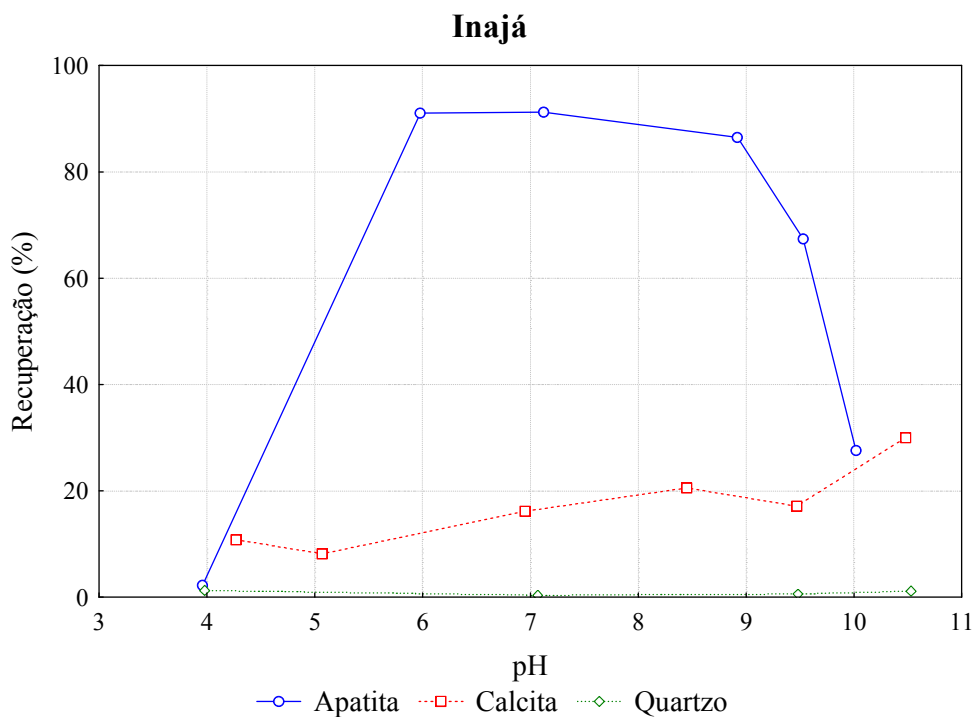


Figura 5.18 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de inajá (1,0mg/L) em função do pH.

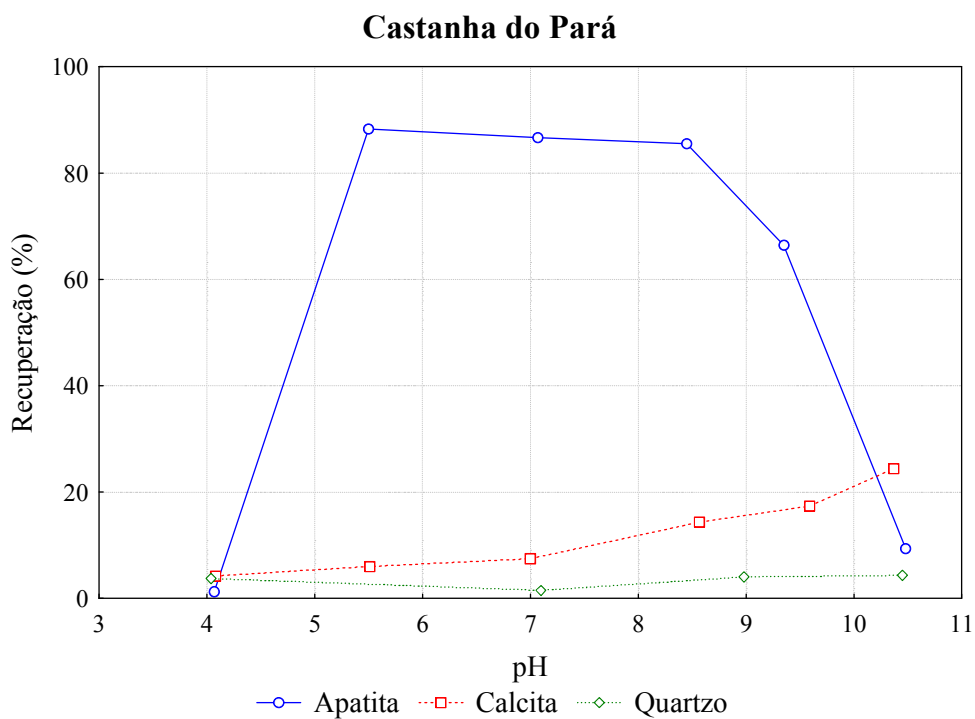


Figura 5.19 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de castanha do Pará (1,0mg/L) em função do pH.

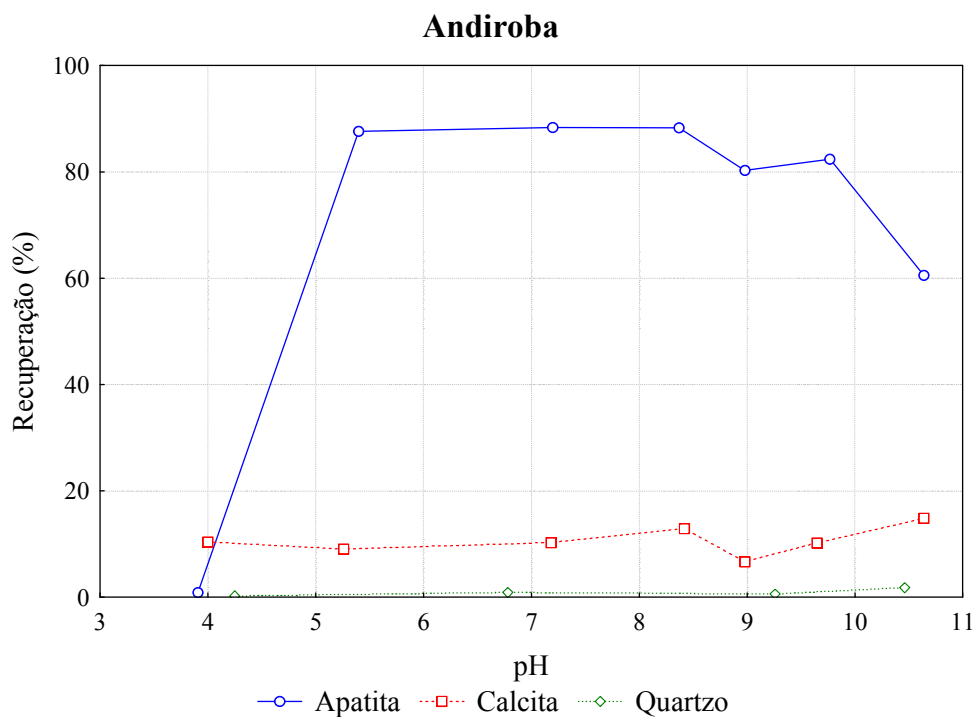


Figura 5.20 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de andiroba (1,0mg/L) em função do pH.

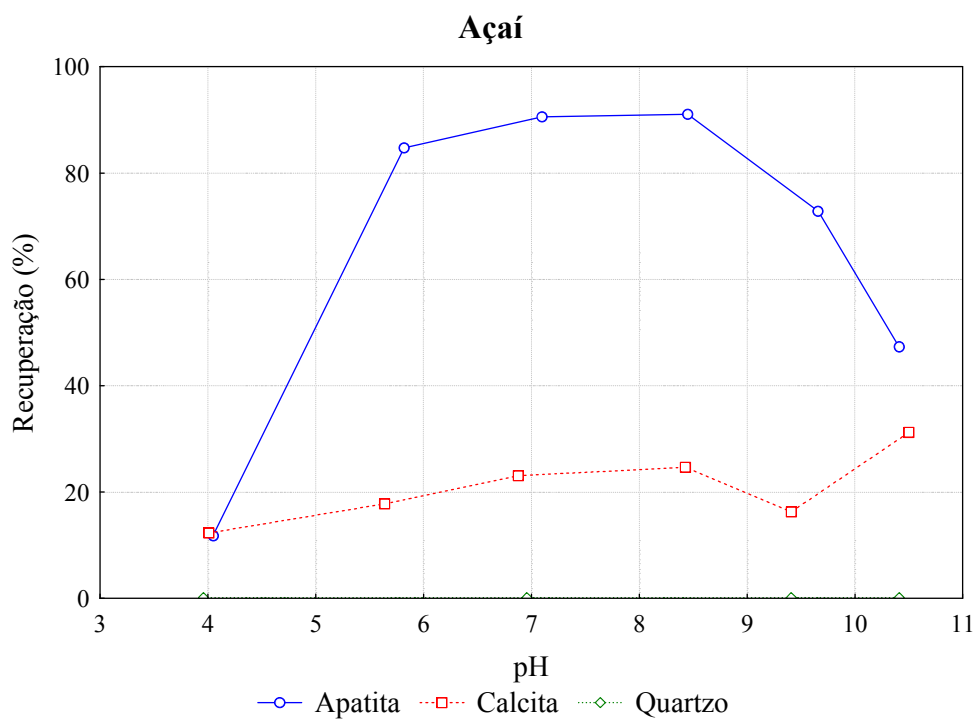


Figura 5.21 – Microflotação de apatita, calcita e quartzo com coletor de açai (1,0mg/L) em função do pH.

De acordo com os gráficos das figuras 5.16 a 5.21, observa-se uma similaridade de desempenho dos coletores amazônicos na recuperação da apatita, calcita e quartzo. Observa-se pelas figuras que, para todos os coletores, o aumento de recuperação da apatita iniciou-se em torno de pH 5,5, diminuindo a partir de pH 9,0, com exceção do coletor de andiroba, cuja ação se estendeu até pH 10,0. A baixa recuperação da apatita para valores de pH menores que 5,5 pode ser ocasionada pela pequena dissociação dos ácidos graxos nessa região de pH.

Resultados muito próximos aos encontrados neste trabalho foram obtidos por Brandão *et al.* (1994). Com apatita pura, os pesquisadores realizaram testes de microflotação em tubo de Hallimond usando como coletores sais de sódio (15,2mg/L) de ácidos graxos puros (palmítico, esteárico, oléico, linoleico e linolênico) em função do pH, conforme figura 5.22.

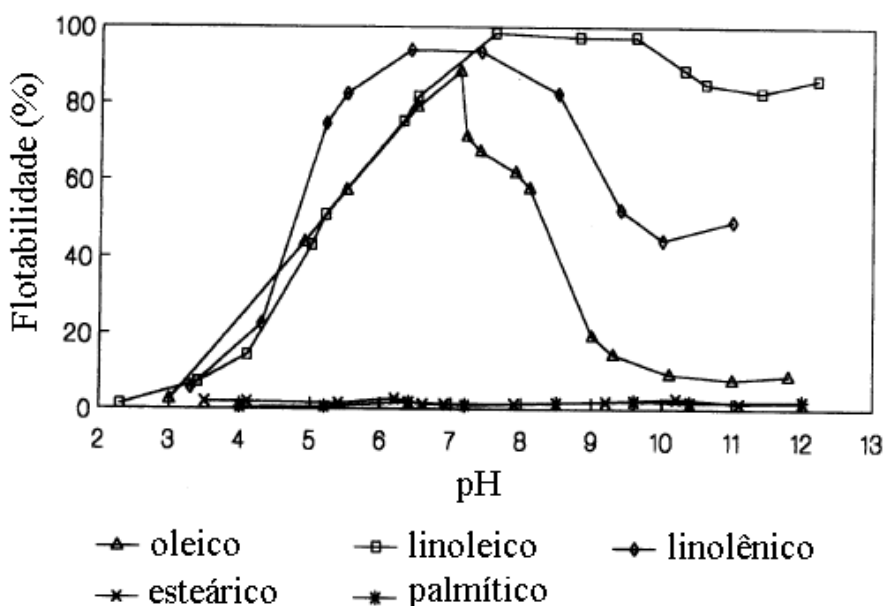


Figura 5.22 – Microflotação do mineral apatita com sais de sódio de ácidos graxos puros (15,2mg/L) em função do pH.

Na figura 5.22 observa-se que os sais de ácidos graxos insaturados tiveram desempenho muito superior em relação aos saturados. Dentre os insaturados, o que apresentou alta flotabilidade (recuperação), em ampla faixa básica de pH, foi o sal obtido do ácido linoleico. O coletor de ácido oleico apresentou alta flotabilidade (recuperação) em uma

faixa mais estreita de pH e o obtido do ácido linolênico apresentou comportamento intermediário aos anteriores. Portanto, conforme discutido anteriormente, no presente estudo pode estar havendo uma ação conjunta dos ácidos insaturados presentes na molécula do óleo, os quais predominam nas espécies amazônicas.

Para Somasundaran e Ananthapadmanabhan (1979) a alta recuperação entre pH 8,0 e 9,0 se deve à formação do complexo ionomolecular sabão-ácido, $[(RCOO)_2H^-]$, conforme figura 3.5. No entanto, como esse complexo contribui somente com 0,2% da concentração total da espécie coletora, Pugh e Stenius (1985) acreditam que é improvável que o sabão-ácido sozinho tenha uma contribuição tão significativa para a alta resposta da flotação nessa faixa de pH. Eles sugeriram que poderia ser devido à formação de um filme interfacial altamente hidrofóbico por um efeito sinérgico de várias espécies iônicas, pré-micelares e moleculares em solução.

Antti e Forssberg (1989) e Hanumantha Rao e Forssberg (1991) verificaram que até pH 8,0 as isotermas de adsorção do oleato na superfície da apatita correspondem a uma monocamada seguida por precipitação do oleato de cálcio na solução, enquanto que para pH entre 9,0 e 11,0 as isotermas indicaram a formação de uma bicamada de oleato na superfície da apatita antes da precipitação do oleato de cálcio na solução. A formação da bicamada reduz a recuperação da apatita, visto que a segunda camada é formada pela ligação entre as duas cadeias hidrocarbônicas do coletor, deixando o lado polar do reagente em contato com a solução, tornando a superfície mineral novamente hidrofílica.

Barros *et al.* (2008), usando apatita primária (foscorito intemperizado), verificaram que a recuperação diminuiu significativamente a partir do pH 9,0, apesar do potencial zeta ser altamente negativo neste valor de pH. Eles atribuíram este comportamento ao menor grau de cristalinidade da amostra mineral.

Para todos os coletores houve um aumento de recuperação da calcita com o aumento do pH. Este aumento ficou mais evidente a partir do pH 9,5. De acordo com Mishra (1980), hidroxicomplexos de cálcio ($CaOH^+$) formados a partir do pH 10,0, adsorvem na

superfície da calcita carregada negativamente formando um filme na superfície com sítios reativos para a adsorção do coletor aniônico, permitindo o aumento da recuperação. Oliveira (2007), usando oleato de sódio como coletor, obteve a máxima recuperação da calcita em pH 12.

Isotermas de adsorção obtidas por Hanumantha Rao e Forssberg (1991) para a calcita indicam a formação da monocamada superficial de reagente para pH entre 9,0 e 11,0, antes da precipitação do oleato de cálcio na solução. Portanto, os hidroxicomplexos podem estar favorecendo o aumento da flotabilidade em faixa alcalina.

Pugh e Stenius (1985) usando oleato de sódio verificaram que a recuperação da calcita aumentou com o aumento do pH e para valores de pH abaixo de 8,0 a recuperação foi relativamente baixa.

5.6 – Medidas de Potencial Zeta

Os gráficos das figuras 5.23, 5.24 e 5.25 mostram os resultados das medidas de potencial zeta da apatita, calcita e quartzo, respectivamente, em água destilada (sem coletor usando somente eletrólito indiferente) e na presença dos coletores amazônicos.

As concentrações de coletor usadas nas medidas foram as mesmas dos ensaios de microflotação variando o pH (1,0mg/L). Devido à liberação de quantidade significativa de íons em solução dos minerais apatita e calcita, dificultando as medidas, optou-se por usar pH acima de 7,0.

Pode-se visualizar na figura 5.23 que a superfície da apatita se tornou mais negativa após o contato com os coletores (com destaque para o coletor de andiroba), evidenciando a adsorção do coletor na superfície mineral. Como a adsorção acontece com a carga de superfície da apatita negativa, semelhante à carga do reagente, sugere-se adsorção química.

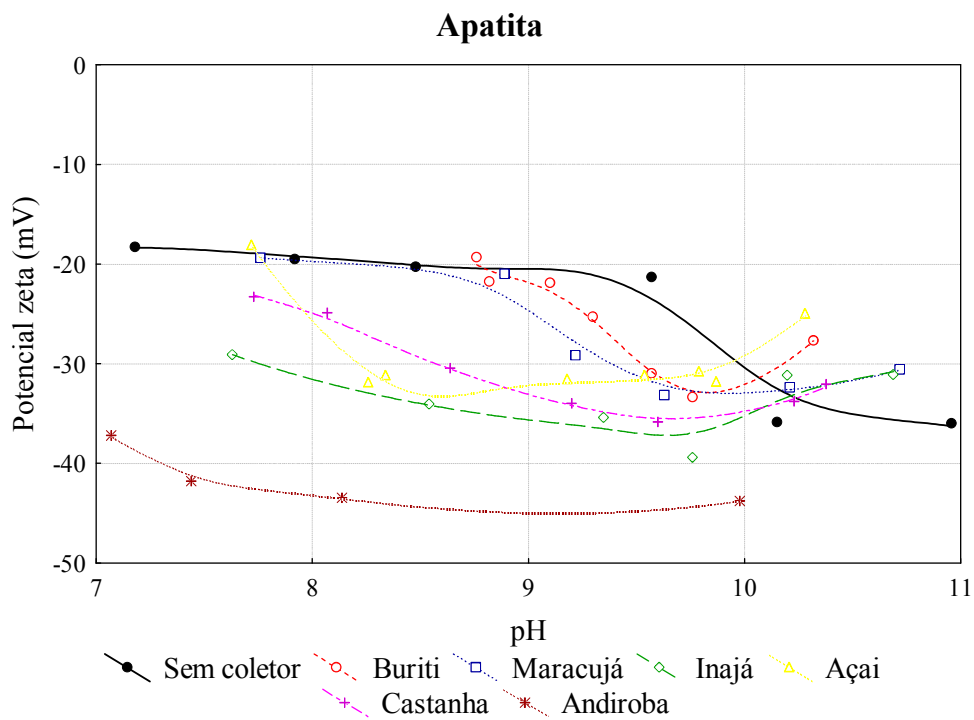


Figura 5.23 – Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.

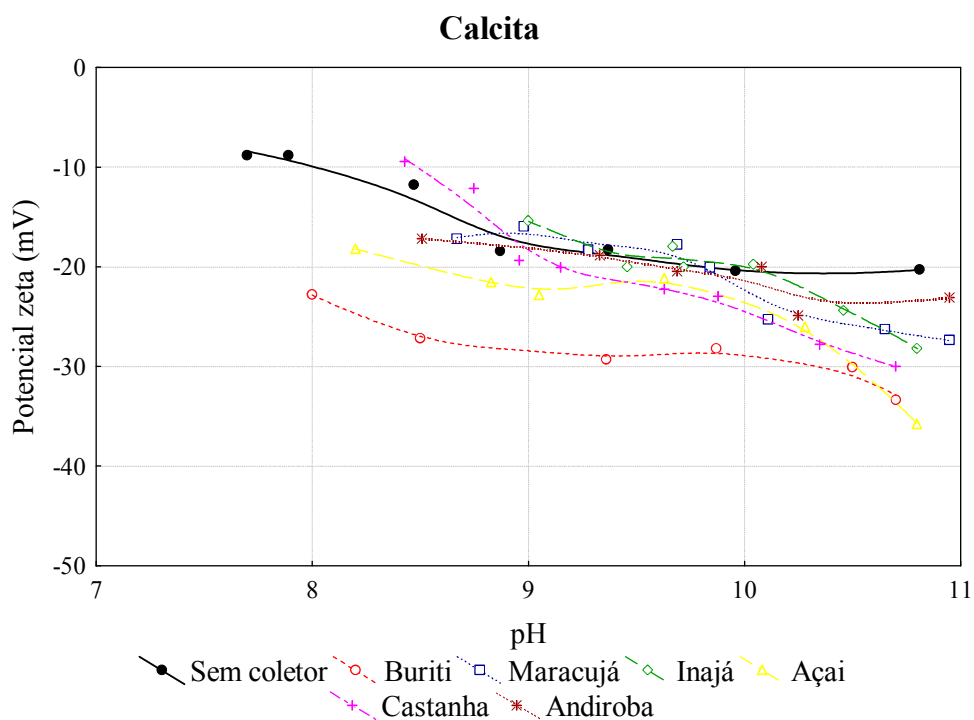


Figura 5.24 – Potencial zeta da calcita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.

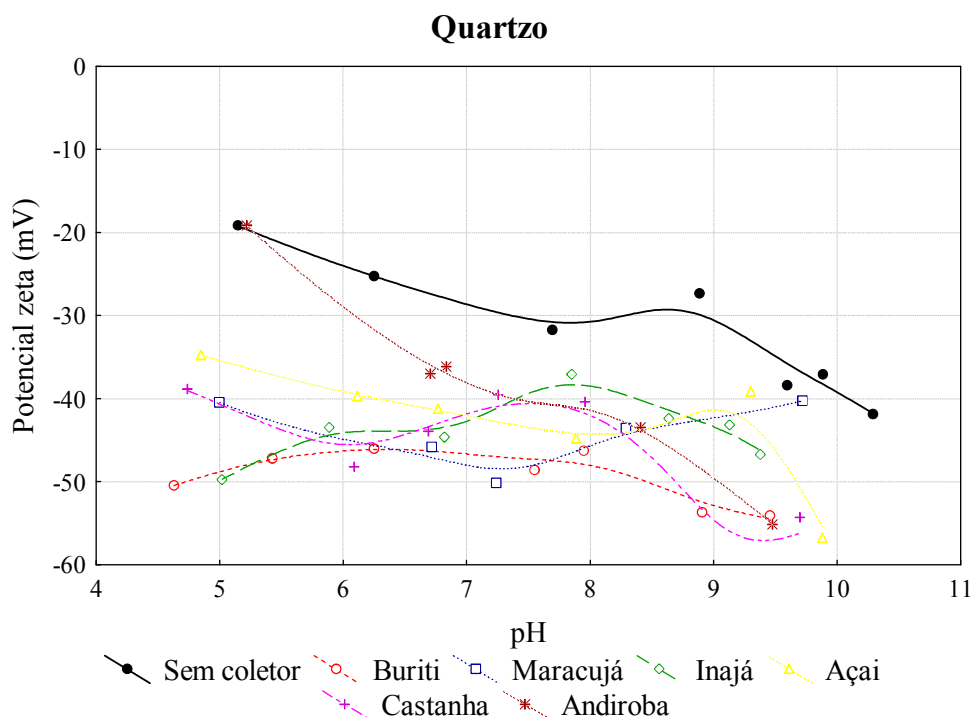


Figura 5.25 – Potencial zeta do quartzo na ausência e na presença dos coletores amazônicos.

Em geral, quimissorção, precipitação superficial e precipitação *bulk* são os mecanismos propostos envolvidos nesses sistemas. No entanto, não existe um entendimento claro sobre as interações químicas dos ácidos graxos (Hanumantha Rao *et al.*, 1989). Kou *et al.*, (2010), usando FTIR e medição de QCM-D, demonstraram ser quimissorção e precipitação superficial os mecanismos que prevalecem na adsorção do coletor de *tall oil* na superfície da hidroxiapatita. Fuerstenau e Han (2002) afirmaram que surfatantes adsorvem como íons individuais, moléculas neutras, hemimicelas ou como precipitado de surfatante-metal.

Sis e Chander (2003a) usando apatita mexicana e oleato de sódio, através de experimentos de ângulo de contato e adsorção, concluíram que quando íons de Ca^{2+} do retículo são dissolvidos em solução, íons oleato (carboxilato) se ligam a este, formando oleato de cálcio. Quando oleato de cálcio precipita na superfície sólida, ele adsorve fracamente. O lado positivo da molécula precipitada pode ser preferencialmente ligado ao ânion fosfato da superfície da apatita pela interação íon-dipolo entre os íons do retículo da apatita e o dipolo do oleato de cálcio. As extremidades apolares podem ser

ligadas pela associação das cadeias hidrocarbônicas com as extremidades apolares do oleato de cálcio já quimissorvido. Quando mais e mais oleato de cálcio é adsorvido, multicamadas são formadas na superfície. Finkelstein (1989), citado por Sis e Chander (2003a), afirmou que o oleato de cálcio precipitado é hidrofóbico e aumenta a hidrofobicidade, mas foi considerado fraco ou menos eficiente como coletor.

Na figura 5.24 verifica-se que, para o mineral calcita, não houve mudança significativa no valor do potencial zeta. Este comportamento está de acordo com os resultados de microflotação obtidos, visto que não houve alta recuperação deste mineral.

Neste estudo não foi detectado o ponto isoelétrico (PIE) da apatita, devido ao fato das medidas terem sido feitas em pH acima de 7,0, pois segundo Pugh e Stenius (1985) e Oliveira (2007) o PIE da apatita está entre pH 3,0 e 4,0 (aproximadamente).

Barros *et al.*(2008) também não encontraram o PIE da apatita primária oriunda de rochas de foscorito intemperizado em pH acima de 6,5. Eles sugeriram que o potencial zeta da apatita primária é mais negativo do que da secundária, já que as primeiras não estão impregnadas com óxidos de ferro.

O potencial zeta da calcita foi predominantemente negativo, não sendo detectado seu PIE na faixa de pH utilizada nas medidas. No entanto, segundo Pugh e Stenius (1985) e Oliveira (2007) o PIE da calcita está próximo do pH 9,5. Esta discrepância nos resultados pode ser devido à presença de quartzo neste mineral, conforme difratograma (anexo III), que faz com que o PIE seja menor do que da calcita totalmente pura.

O gráfico da figura 5.25 evidencia que os coletores amazônicos tornaram a superfície do mineral quartzo mais negativa. No entanto, não houve recuperação significativa deste mineral nos ensaios de microflotação, conforme descrito anteriormente.

Os gráficos das figuras 5.26 a 5.43 foram construídos na tentativa de evidenciar a correlação entre a recuperação dos minerais apatita, calcita e quartzo e seu potencial zeta na presença dos coletores amazônicos.

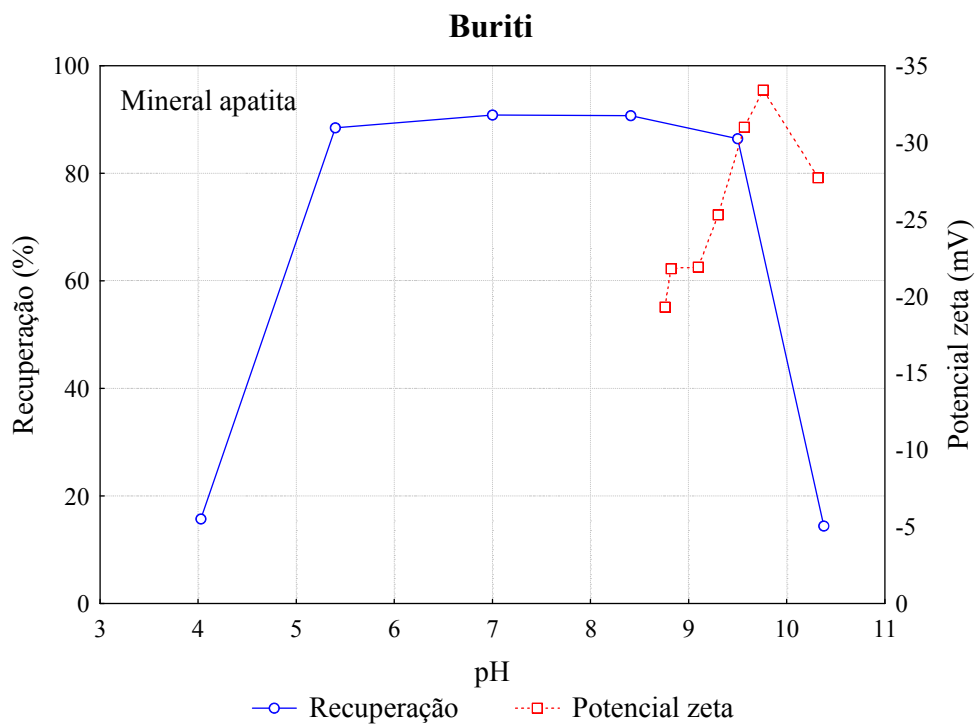


Figura 5.26 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).

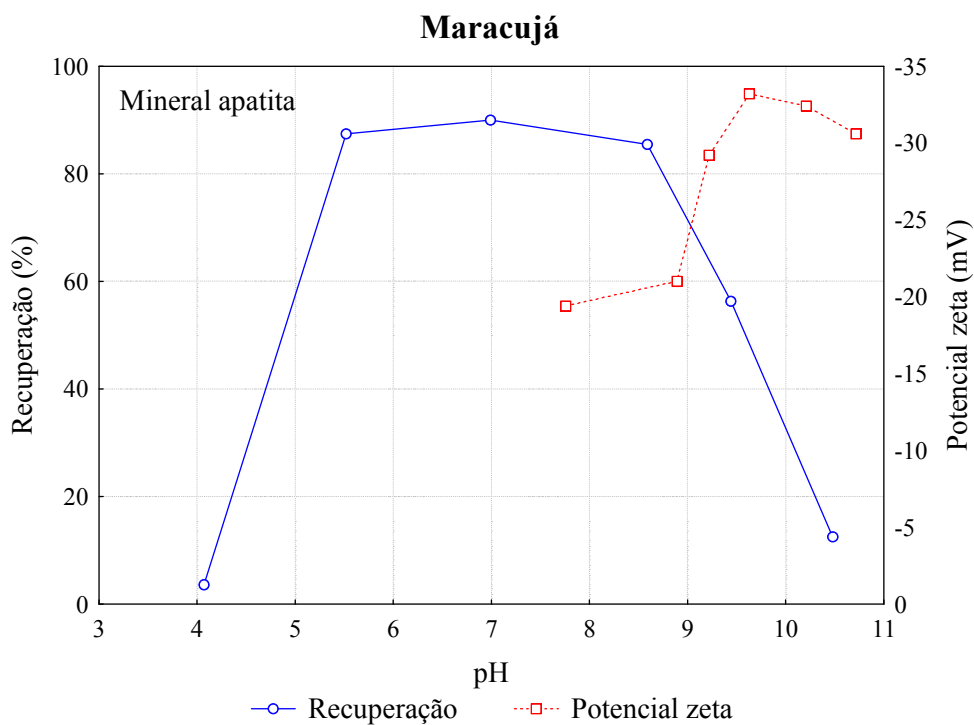


Figura 5.27 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).

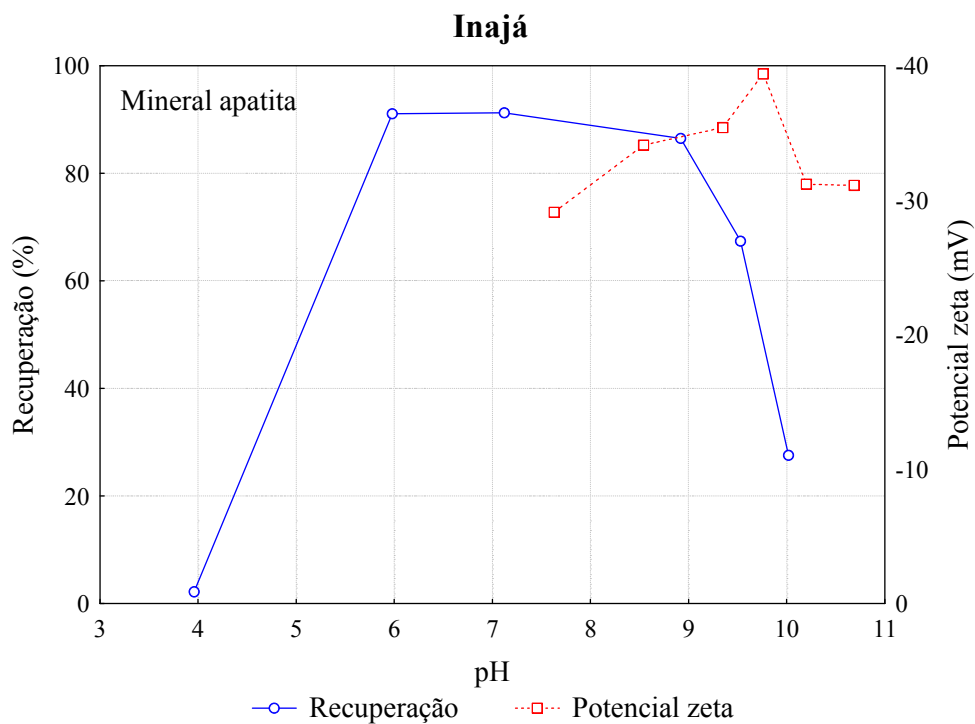


Figura 5.28 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).

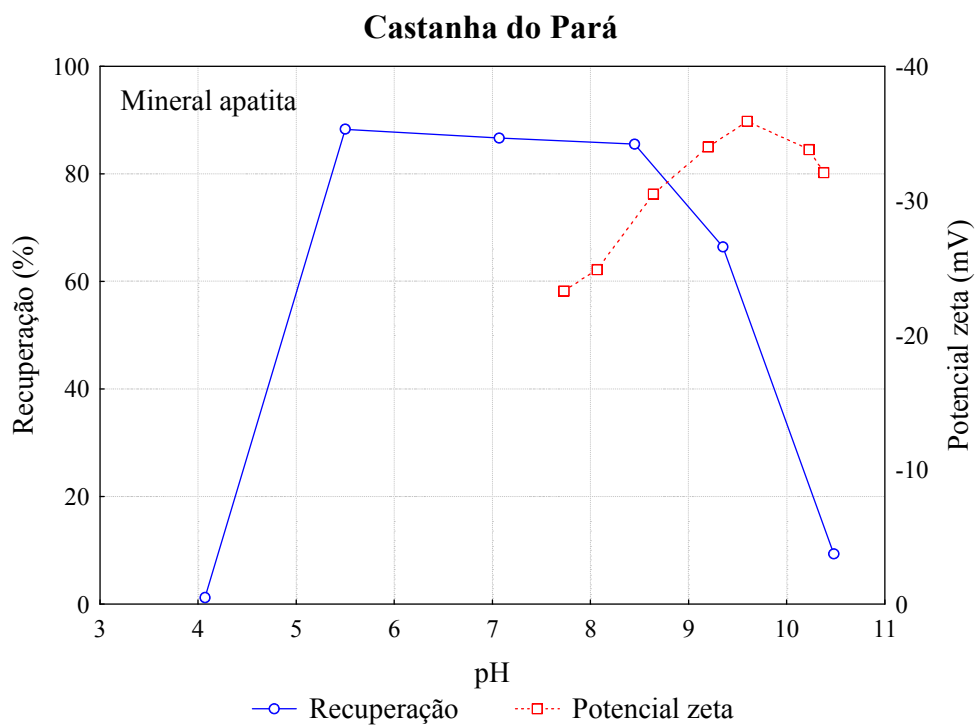


Figura 5.29 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).

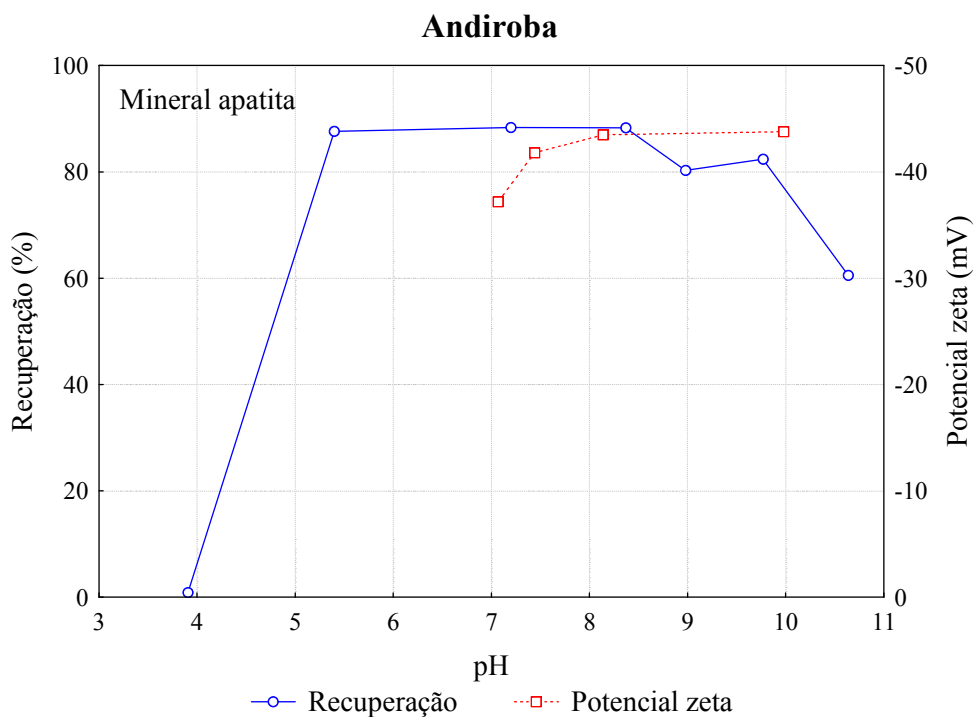


Figura 5.30 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).

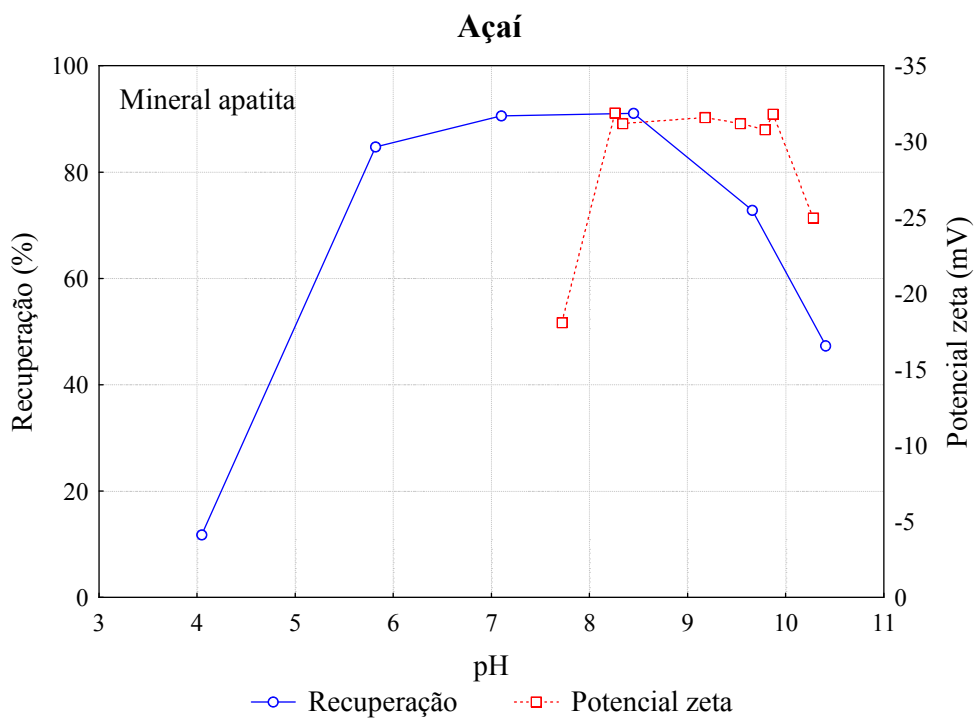


Figura 5.31 – Correlação entre potencial zeta da apatita e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0mg/L).

Através das curvas das figuras 5.26 a 5.31 observa-se que, a partir do pH 9,5, houve uma tendência de todos os coletores tornarem o potencial zeta da apatita menos negativo, provavelmente pela formação de hidroxicomplexos e/ou devido ao aumento da força iônica. Isto está de acordo com os resultados de microflotação obtidos, nos quais, a partir do pH 9,0, houve uma diminuição na recuperação da apatita. O coletor de andiroba apresentou uma faixa mais ampla de máxima recuperação da apatita, diminuindo somente a partir do pH 10,0. Este fato está evidenciado pelo comportamento da curva de potencial zeta mostrado na figura 5.30.

Isotermas de adsorção em diferentes pH's, obtidas por Hanumantha Rao *et al.* (1989), indicam que, para obter a mesma fração de cobertura da apatita, uma quantidade crescente de oleato é necessária com um aumento do pH de 8 para 11. Portanto, os valores obtidos no presente estudo sugerem que, aumentando a concentração de coletor, a faixa de máxima recuperação se estenderia até valores mais básicos de pH.

Os gráficos das figuras 5.32 a 5.37 mostram a correlação entre a recuperação da calcita e seu potencial zeta na presença dos coletores amazônicos.

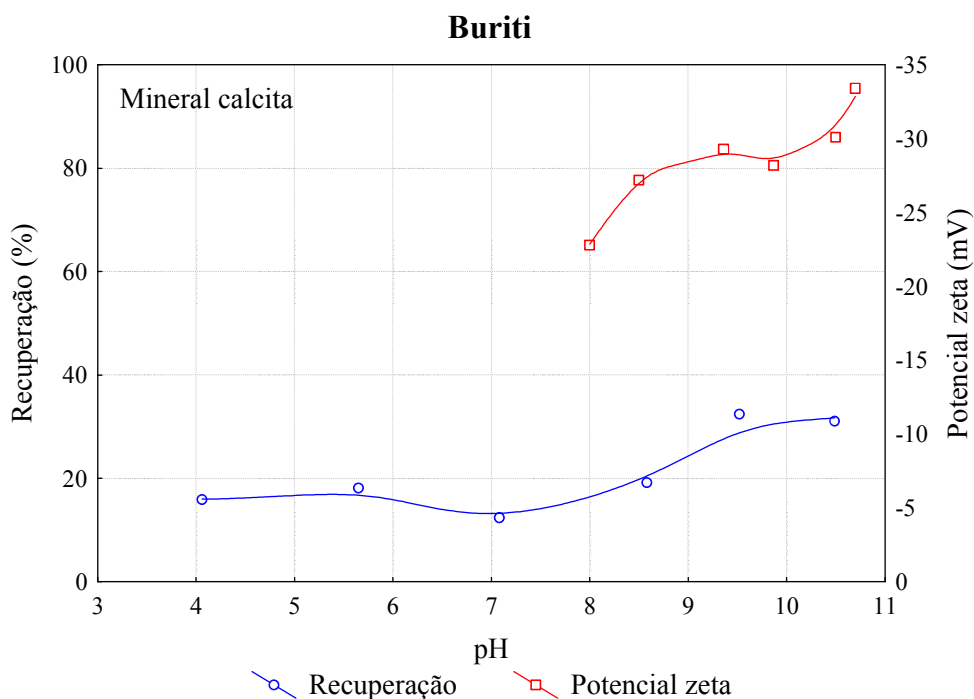


Figura 5.32 – Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).

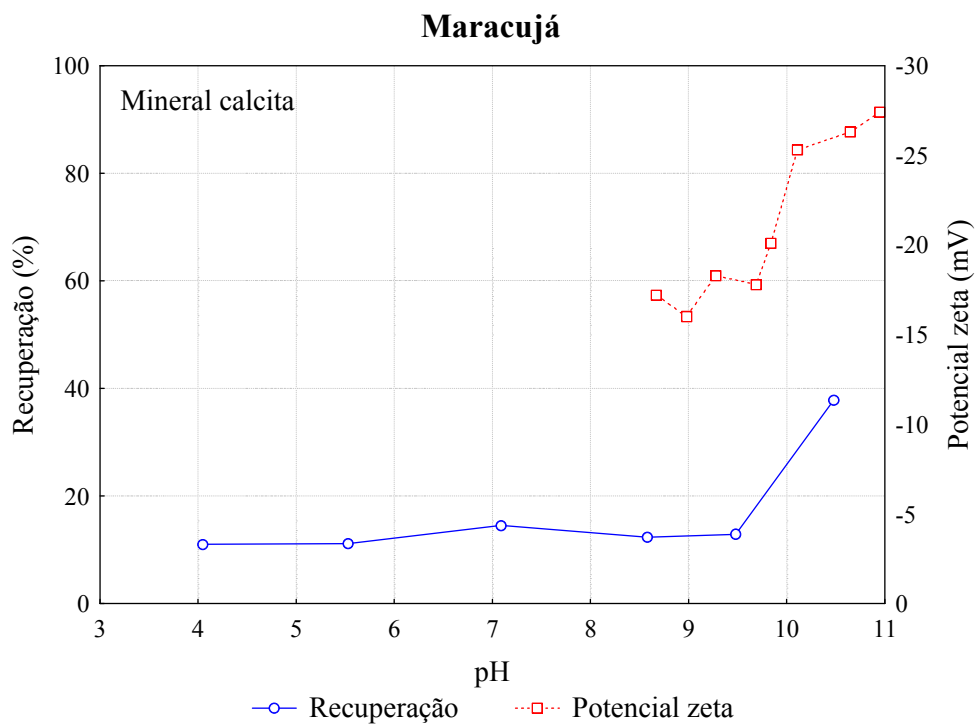


Figura 5.33 – Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).

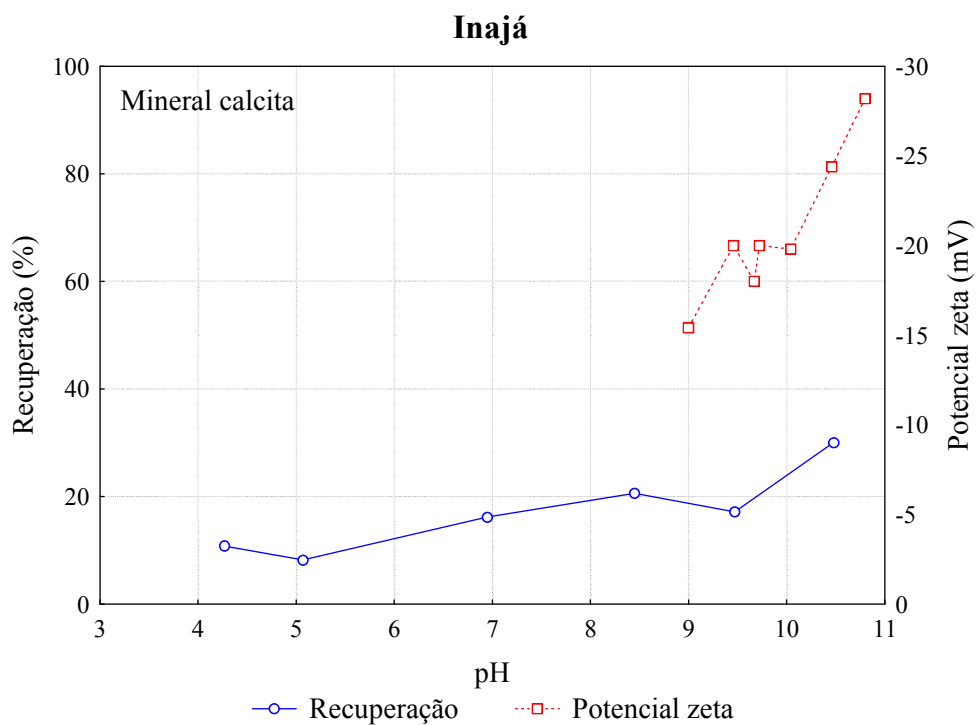


Figura 5.34 – Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).

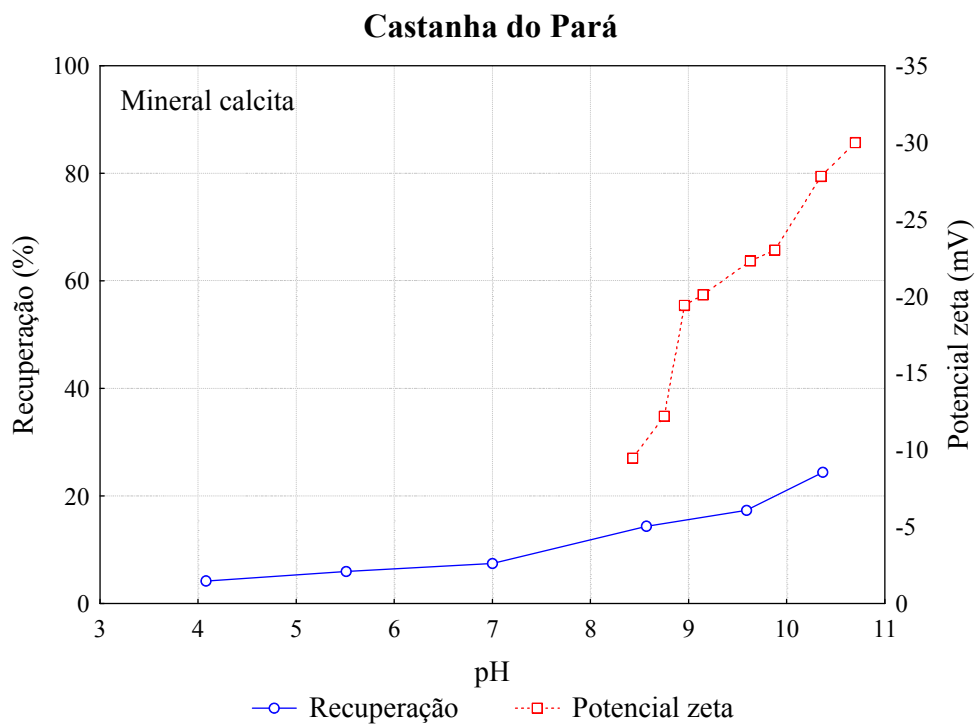


Figura 5.35 – Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).

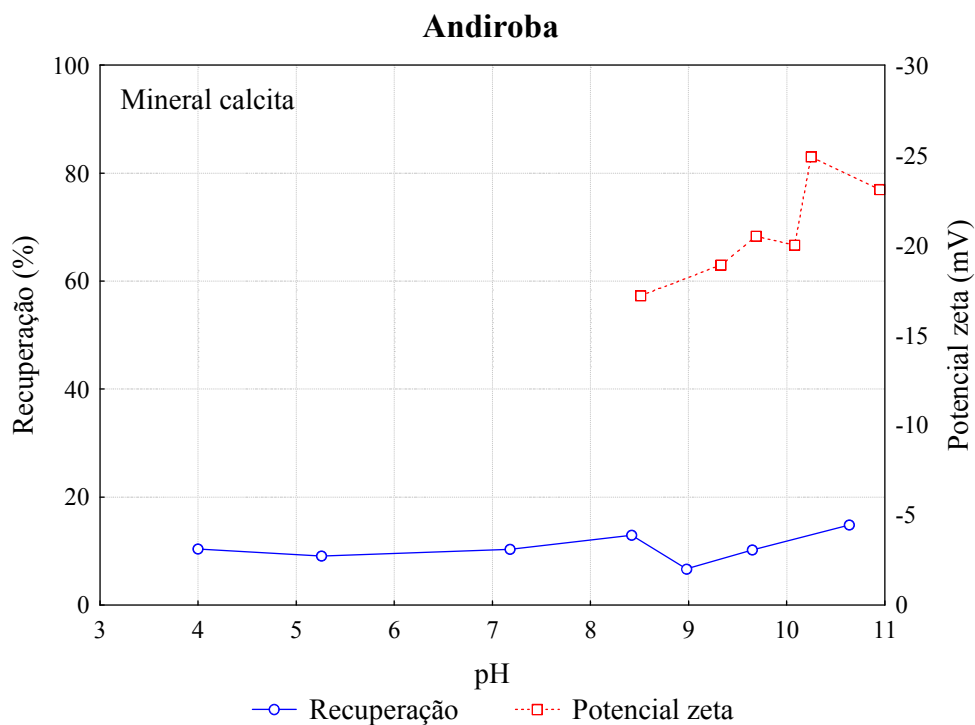


Figura 5.36– Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).

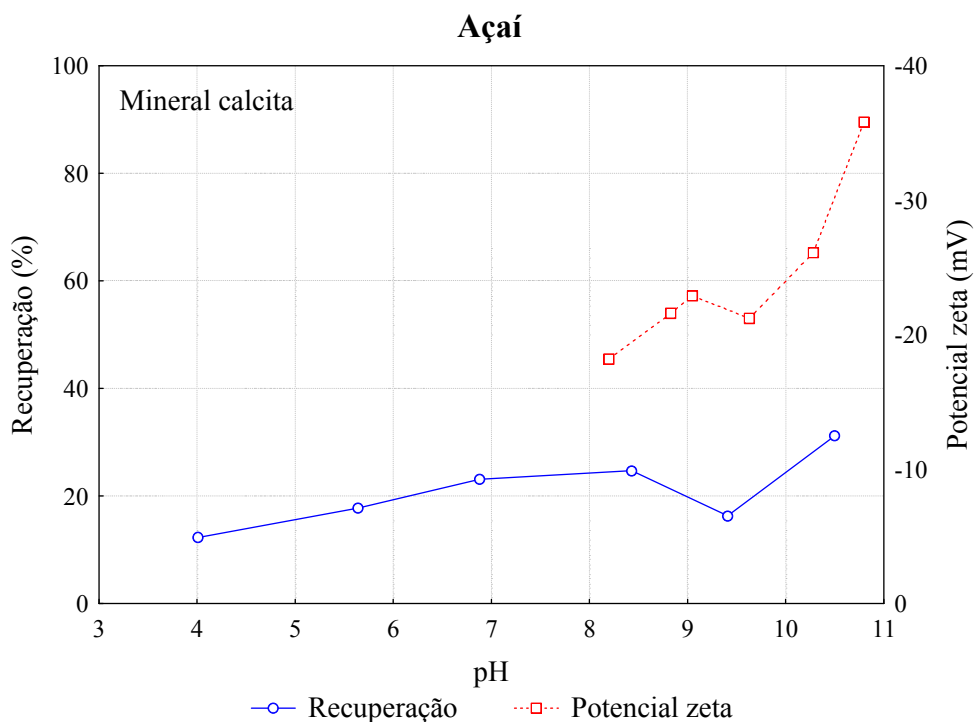


Figura 5.37 – Correlação entre potencial zeta da calcita e sua recuperação na presença do coletor de açaí (1,0mg/L).

Nos gráficos das figuras 5.32 a 5.37 nota-se claramente que houve maior recuperação da calcita na faixa de pH em que o potencial zeta apresentou valores mais negativos. Até pH 10,0 (aproximadamente) não houve mudança significativa no valor do potencial zeta da calcita na presença de coletores, comparado-se com as medidas do mineral em água destilada. Após isso, houve uma discreta diminuição do potencial zeta, evidenciando maior adsorção dos coletores na superfície da calcita. Isto pode ser devido à formação de hidroxicomplexos, que apresentam sítios reativos para a adsorção física do coletor aniônico, tornando a superfície da calcita ligeiramente mais negativa.

O andiroba foi o coletor que provocou menor diminuição do potencial zeta e, conseqüentemente, apresentou menor recuperação de calcita em pH básico.

Os gráficos das figuras 5.38 a 5.43 mostram a correlação entre a recuperação de quartzo e seu potencial zeta na presença dos coletores amazônicos.

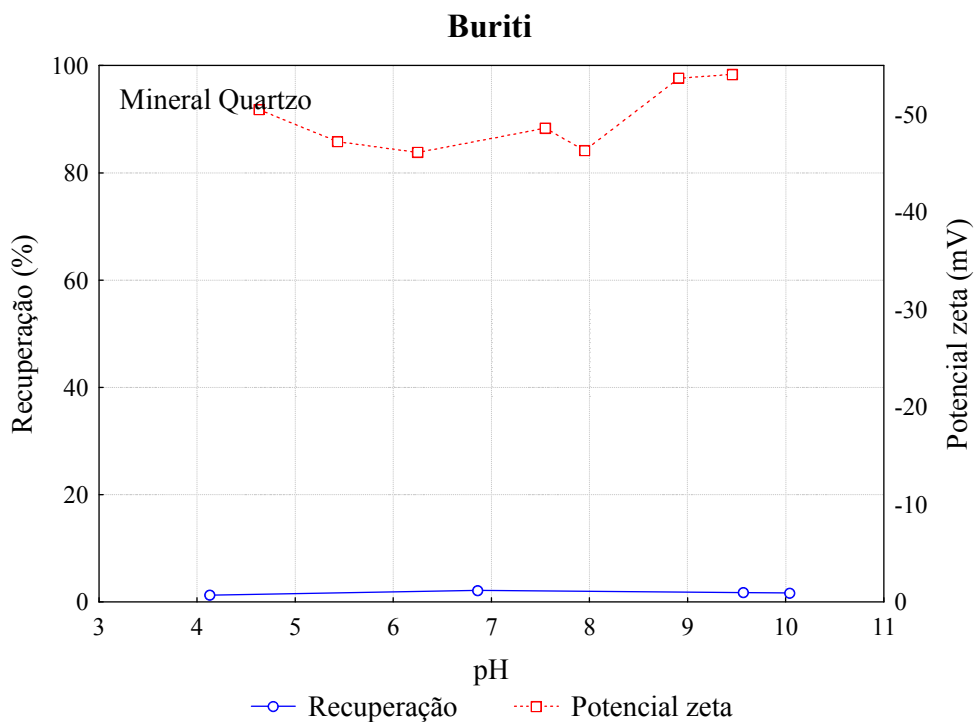


Figura 5.38 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de buriti (1,0mg/L).

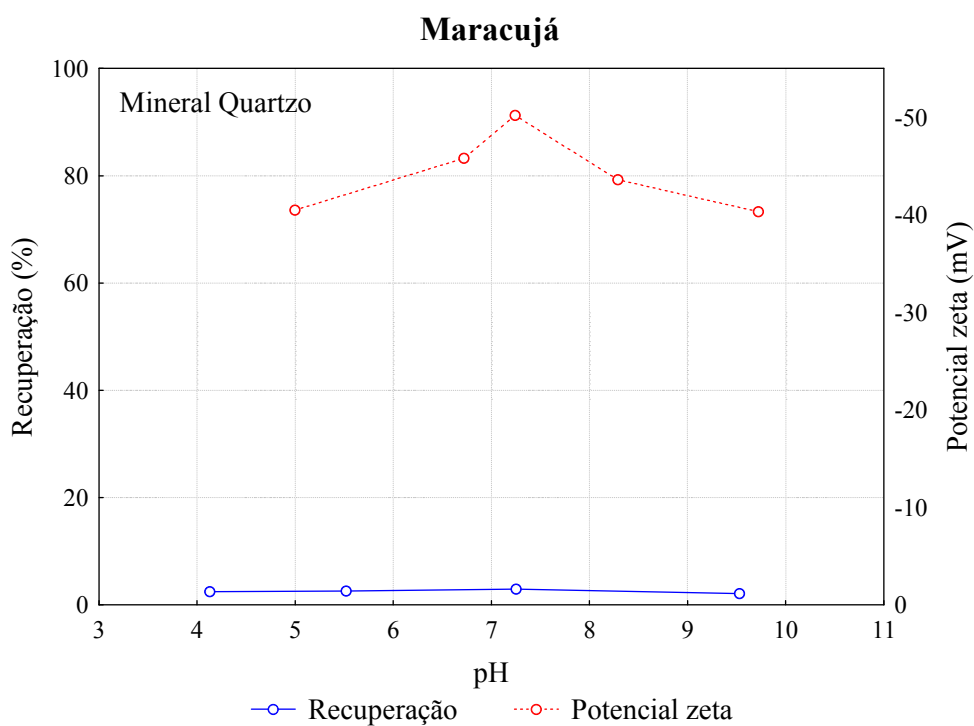


Figura 5.39 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de maracujá (1,0mg/L).

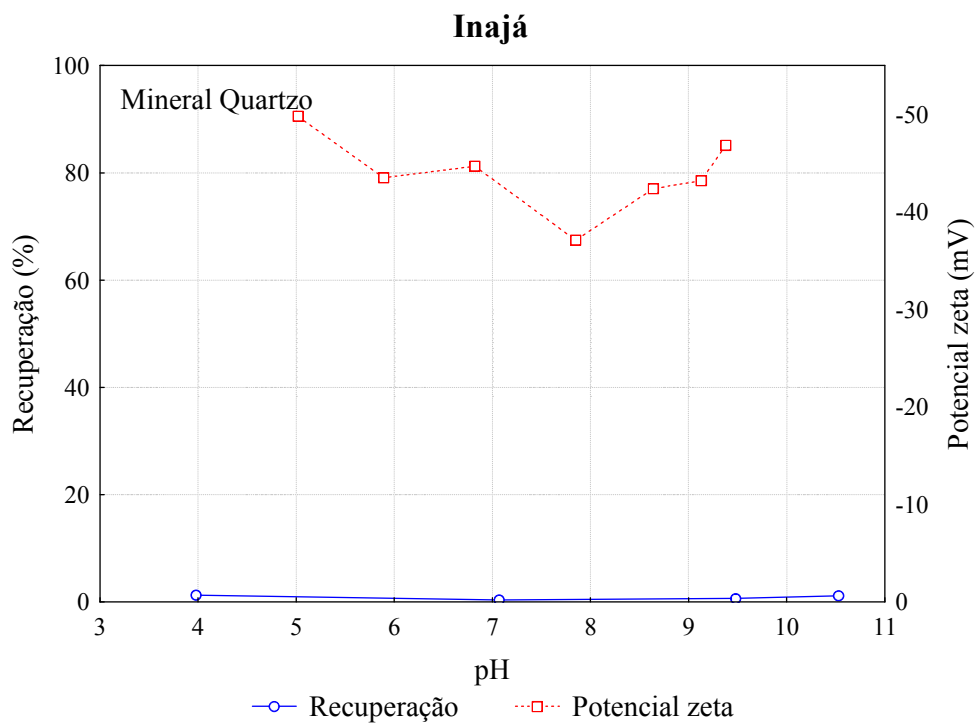


Figura 5.40 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de inajá (1,0mg/L).

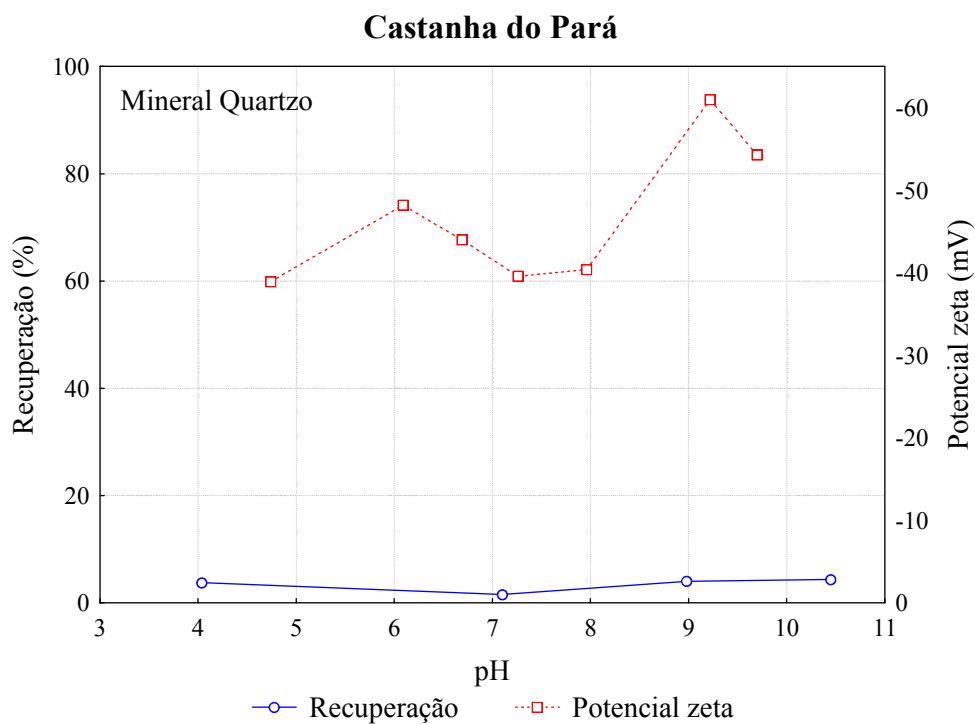


Figura 5.41 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de castanha do Pará (1,0mg/L).

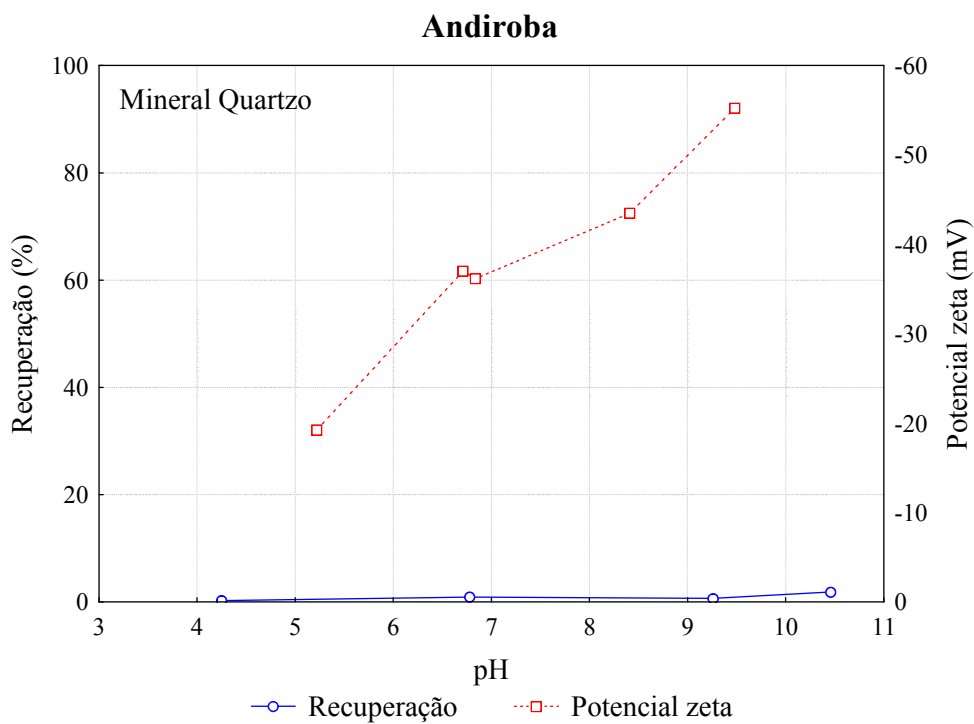


Figura 5.42 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de andiroba (1,0mg/L).

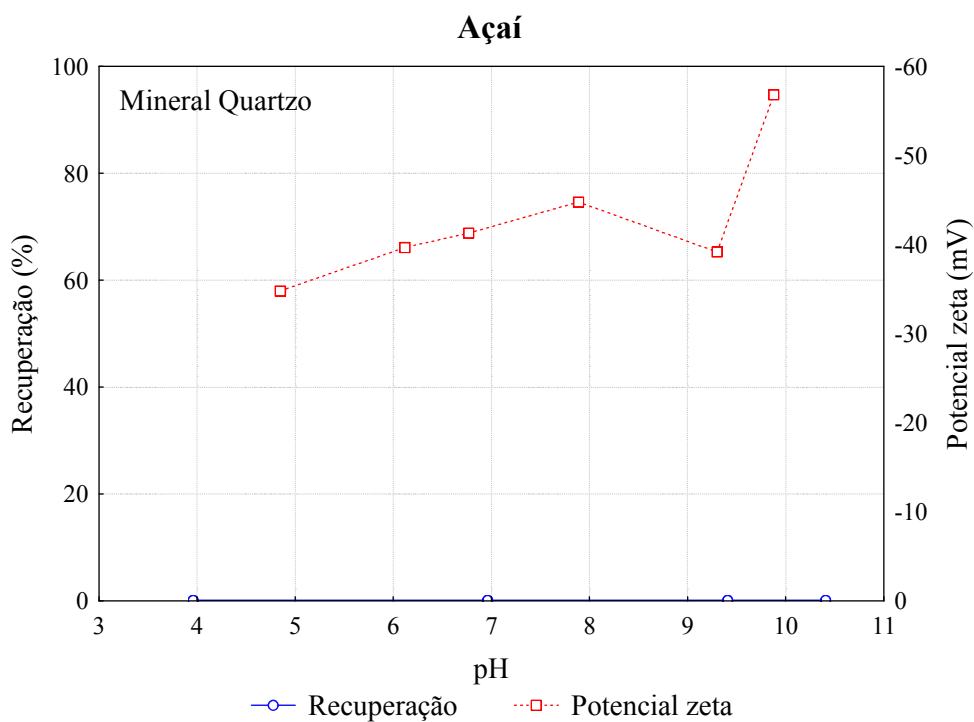


Figura 5.43 – Correlação entre potencial zeta do quartzo e sua recuperação na presença do coletor de açai (1,0mg/L).

Com exceção do coletor de andiroba, não houve diferença nos valores do potencial zeta na faixa de pH estudada. Isto está de acordo com os resultados de microflotação que apresentaram baixos valores de recuperação.

Pelos resultados de microflotação e potencial zeta apresentados concluiu-se que todos os coletores obtidos de óleos vegetais amazônicos são candidatos em potencial para serem usados na flotação de minérios. Pelos resultados, concluiu-se também que a apatita é mais flotável que a calcita e o quartzo. Portanto, para a etapa de flotação em escala de bancada, foram mantidos todos os coletores amazônicos estudados anteriormente, a fim de avaliar a flotação aniônica direta como possível rota para separar apatita dos outros minerais presentes em minério fosfático.

5.7 – Flotação em Escala de Bancada

Na flotação em escala de bancada, primeiramente avaliou-se o desempenho de cada coletor (óleo amazônico) mantendo-se as mesmas condições para todos os testes. Os resultados obtidos usando todos os coletores amazônicos e o óleo de soja estão mostrados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados de flotação em bancada para o minério fosfático de Itaitia

Teste	Coletor	Dosagem (g/t)	Teor (%)			Recuperação (%)		
			P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
T-1	Buriti	923,4	27,00	21,60	8,20	59,4	42,0	14,2
T-2	Maracujá	943,2	22,50	26,70	11,00	87,2	89,7	31,3
T-3	Inajá	950,0	28,40	15,40	8,21	54,1	26,3	13,2
T-4	Castanha	931,6	23,60	27,50	9,10	86,1	86,2	23,7
T-5	Andiroba	931,6	27,00	21,10	8,12	45,0	34,0	11,5
T-6	Açaí	941,6	24,60	25,30	8,70	67,7	59,5	18,8
T-7	Soja	925,6	22,80	27,11	9,43	94,3	93,8	26,6

Pela tabela 5.8, depreende-se que o óleo de inajá, seguido pelos óleos de buriti e andiroba, foram os coletores que apresentaram maiores teores de P_2O_5 no concentrado para as mesmas condições de testes. No entanto, foram os que apresentaram as menores recuperações de P_2O_5 . Por outro lado, os óleos de maracujá e castanha foram os que apresentaram maiores recuperações e menores teores de P_2O_5 .

O coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e carbonatos foi o coletor de inajá, já que, dentre todos os coletores, foi o que apresentou o menor teor de $CaCO_3$ no concentrado. Isto pode ser devido a este apresentar em sua composição uma pequena quantidade de ácido láurico em sua cadeia, conforme resultados da composição em ácidos graxos obtida por cromatografia gasosa (tabela 5.4). Albuquerque (2010) identificou seletividade em relação aos carbonatos por parte de coletores que apresentavam altos teores de ácido láurico em sua cadeia. Este autor usou óleo de coco para flotar a mesma amostra de minério fosfático de Itataia.

Pela tabela 5.8 também verifica-se que a alta seletividade obtida na microflotação entre o mineral apatita e o mineral calcita não se confirmou. Isto pode ser devido a íons presentes em solução na fase aquosa da polpa de minério que não estão presentes quando utiliza-se o mineral puro.

De acordo com Ofori Amankonah e Somasundaran (1985), previsão de seletividade na flotação, baseada em testes com minerais puros, frequentemente falha devido principalmente às interações entre as espécies minerais dissolvidas. Nessas espécies, os íons sofrem hidrólise, complexação, adsorção e precipitação *bulk* ou superficial, modificando as propriedades superficiais dos minerais presentes, fazendo com que haja baixa seletividade na flotação.

Ofori Amankonah *et al.*(1985) mostraram que apatita e calcita, individualmente, apresentam propriedades eletrocinéticas completamente diferentes. Entretanto, exibem comportamento quase idêntico na presença um do outro.

Hanna e Somasundaran (1976) demonstraram que, em determinadas condições de pH, a superfície da apatita pode ser convertida em calcita, tornando difícil a separação entre esses minerais sem um tratamento adicional. Além de alterar as características superficiais dos minerais através de complexos inorgânicos adsorvidos, as espécies dissolvidas podem também complexar os surfactantes aniônicos. A precipitação não seletiva desses complexos metal-surfatante torna as superfícies minerais similares, dificultando assim sua separação.

Os coletores que apresentaram resultados (teor e recuperação de P_2O_5) mais próximos do coletor de referência (óleo de soja) foram os obtidos dos óleos de maracujá e castanha do Pará, provavelmente por essas espécies vegetais apresentarem quantidades significativas de ácido linoleico em suas moléculas.

Brandão *et al.* (1994), usando flotação em escala de bancada do minério fosfático ígneo carbonático de Tapira-MG, concluíram que o melhor óleo natural empregado como coletor foi o de soja, rico em ácido linoleico.

Não verificou-se correlação entre o desempenho na flotação e o índice de iodo (medida do grau de insaturação das moléculas) dos óleos, pois o maracujá e a castanha apresentam índices de iodo distintos (110 e 67, respectivamente). No entanto, os índices de acidez e éster foram iguais para estes óleos e os índices de saponificação muito próximos.

5.7.1 – Projeto Fatorial Completo

A tabela 5.9 mostra a matriz de experimentos gerada usando variáveis de entrada (fatores) codificadas com os resultados das variáveis de resposta, teor e recuperação de P_2O_5 . Na tabela estão mostrados também o teor e recuperação dos indesejáveis ($CaCO_3$ e SiO_2), no entanto a análise estatística dos resultados foi feita somente para teor e recuperação de P_2O_5 .

Tabela 5.9 – Matriz de experimentos com os resultados do Projeto Fatorial Completo

Teste	Dosagem	pH	Teor (%)			Recuperação (%)		
			P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
T-8	-1	-1	22,20	26,70	7,71	76,2	83,6	20,4
T-9	+1	-1	22,30	27,50	8,94	87,5	91,7	27,3
T-10	-1	+1	23,10	26,60	10,00	87,0	90,0	28,1
T-11	+1	+1	22,12	28,53	11,92	91,9	93,0	38,4
T-12	0	0	23,10	27,60	8,90	87,7	88,1	26,2
T-13	0	0	22,80	27,50	9,28	87,1	88,8	28,4
T-14	0	0	22,90	27,90	8,70	87,1	89,0	26,9

5.7.1.1 – Análise dos resultados

Pelos resultados mostrados na tabela 5.9, pode-se observar que não houve diferença significativa no teor de P₂O₅ quando modificados os valores das variáveis estudadas (dosagem de coletor e pH da polpa). O menor teor obtido foi de 22,12% e o maior 23,10% de P₂O₅, o que pode estar sendo ocasionado somente por erros aleatórios ou perturbações no processo (ruídos). Já a recuperação de P₂O₅ é afetada significativamente pela dosagem de coletor e pelo pH de flotação. Pela tabela, verifica-se também que houve boa reprodutibilidade dos resultados, evidenciada pelos resultados dos teores e recuperações no ponto central do experimento, dando praticamente o mesmo valor. Isto sugere que os experimentos foram feitos de forma adequada ou, em outras palavras, o erro experimental foi mínimo.

Com o intuito de analisar mais formalmente os resultados obtidos através do projeto fatorial completo e propor um modelo empírico obtido por regressão múltipla capaz de representar adequadamente a variação do teor e recuperação de P₂O₅ em função da dosagem de coletor e do pH da flotação dentro das faixas estudadas, os resultados foram analisados através de técnicas estatísticas usualmente utilizadas em pesquisa experimental (efeitos estimados e análise de variância (ANOVA)).

5.7.1.1.1 – Efeitos estimados

Os efeitos estimados e seus respectivos erros para teor e recuperação de P_2O_5 , usando o coletor de óleo de maracujá, podem ser vistos na tabela 5.10.

Tabela 5.10 – Efeitos estimados para as respostas teor e recuperação de P_2O_5

Efeitos	Valores Estimados		Erro	
	Teor	Recuperação	Teor	Recuperação
Efeitos principais:				
Dosagem (x_1)	-0,44000	8,10000	+/-0,152753	+/-0,346410
pH (x_2)	0,36000	7,60000	+/-0,152753	+/-0,346410
Interações:				
x_1x_2	-0,54000	-3,20000	+/-0,152753	+/-0,346410
Curvatura	1,00667	3,30000	+/-0,233333	+/-0,529150
Grande Média	22,4300	85,65000	+/-0,076376	+/-0,173205

Pelos resultados apresentados na tabela 5.10, depreende-se que as variáveis de entrada, dosagem de coletor (x_1) e pH (x_2) e as interações x_1x_2 possuem significância estatística na recuperação de P_2O_5 , uma vez que os valores numéricos dos efeitos são maiores do que o erro, ou seja, seus valores não são confundidos com erros cometidos durante a execução dos ensaios. Ou seja, elevando os valores de dosagem do nível mais baixo (750g/t) para o nível mais alto (1250g/t) há uma tendência em aumentar em média 8% a recuperação; e, elevando o pH de 9,0 para 11,0, há um aumento médio de 7,6% na recuperação. No entanto, segundo Rodrigues e Iemma (2005), quando o efeito de interação é significativo, os efeitos principais não podem ser interpretados isoladamente, pois a resposta usando determinado nível de um dos fatores é influenciada pelo nível do outro. Segundo Barros Neto (2007), a melhor forma de fazer essa análise é traçar um diagrama contendo as respostas médias em todas as combinações de níveis das variáveis, como na figura 5.44.

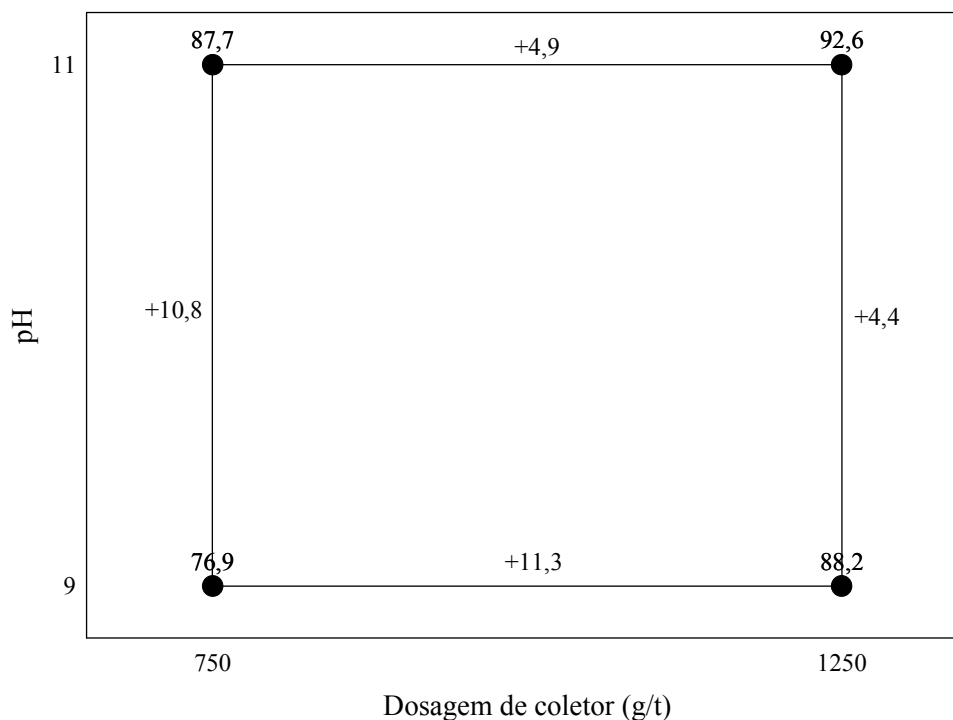


Figura 5.44 – Diagrama para interpretação dos resultados do projeto fatorial completo para a resposta recuperação de P_2O_5 .

Examinando o diagrama da figura 5.44, conclui-se que elevando a dosagem de coletor, a recuperação aumenta, mas esse efeito é mais pronunciado em pH 9 do que em pH 11 (+11,3 contra +4,9). Elevando o pH de 9 para 11, a recuperação aumenta, mas esse efeito é mais significativo na dosagem de 750g/t do que na de 1250g/t (+10,8 contra +4,4). A maior recuperação de P_2O_5 foi obtida usando dosagem de coletor de 1250g/t em pH 11.

Feng e Aldrich (2004), usando ácido graxo como coletor na flotação em escala de bancada de minério fosfático, concluíram que a elevação do pH da polpa aumenta a recuperação da apatita.

Já o teor de P_2O_5 não foi afetado de forma significativa nem pela dosagem de coletor nem pelo valor de pH na faixa de valores estudada neste trabalho. Esta afirmação é confirmada pelos valores dos efeitos estimados que são praticamente os mesmos levando em consideração o intervalo de confiança (teste *t-student*).

Estes resultados estão muito próximos aos obtidos por Hanumantha Rao *et al.* (1989) que, usando flotação em escala de bancada de um minério sueco, obtiveram o maior teor de apatita em pH 8,0. No entanto, o teor não mudou significativamente com a mudança de pH. Estes autores também verificaram que em pH abaixo de 8,0 houve baixas recuperações tanto de apatita quanto de calcita.

Analisando-se ainda a tabela 5.10, percebe-se que a variável de entrada dosagem de coletor (x_1) foi a mais influente na resposta recuperação, seguido pela variável pH da polpa (x_2).

5.7.1.1.2 – Análise de variância (ANOVA)

A análise de variância (tabela 5.11) é uma análise comprobatória da análise anterior (efeitos estimados) e representa a probabilidade que cada efeito possui de influenciar estatisticamente a resposta, ou seja, é a região onde a hipótese nula não é aceita. Nesta situação o efeito não é confundido com erros aleatórios ou perturbações no processo (ruídos), constituindo-se em efeitos estatisticamente significativos.

Tabela 5.11 – Análise variância (ANOVA)

Efeitos	G. L.	Soma dos Quadrados		Quadrado Médio		Teste (F)		Probabilidade (P)	
		Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor	Recup.
Curvatura	1	0,434305	4,6671	0,434305	4,66714	18,61306	38,8929	0,049750	0,024761
x_1	1	0,193600	65,6100	0,193600	65,61000	8,29714	546,7500	0,102352	0,001824
x_2	1	0,129600	57,7600	0,129600	57,76000	5,55429	481,3333	0,142533	0,002071
x_1x_2	1	0,291600	10,2400	0,291600	10,24000	12,49714	85,3333	0,071538	0,011517
Erro	2	0,046667	0,2400	0,023333	0,12000				
Total	6	1,095771	138,5171						

A partir dos resultados apresentados na tabela 5.11, pode-se observar que para a resposta recuperação de P_2O_5 as variáveis de entrada x_1 e x_2 e sua interação x_1x_2 , mais uma vez, são as que apresentam menor probabilidade de estarem dentro da região de hipótese nula (sem significância estatística para a resposta) para um nível de confiança

de 95% (nível de significância 0,05). Isto é evidenciado pela ordem de grandeza dos valores numéricos da coluna de probabilidade (P). Nestas variáveis, o teste de hipótese nula é rejeitado, pois os valores estimados para o teste (P) são menores que 0,05 (5%), ou seja, os efeitos possuem probabilidade menor que 5% de representar apenas ruído.

Estes resultados confirmam as conclusões obtidas na tabela de efeitos estimados (tabela 5.10).

No entanto, pelas tabelas 5.10 e 5.11 verifica-se que o efeito de curvatura foi significativo ($p < 0,05$), sugerindo que um modelo empírico linear é inadequado para representar o teor e a recuperação de P_2O_5 na faixa de dosagem de coletor e pH da polpa estudadas neste trabalho.

5.7.2 – Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

A tabela 5.12 apresenta a matriz de experimentos com as variáveis codificadas e os resultados das respostas teor e recuperação de P_2O_5 .

Tabela 5.12 – Resultados dos testes usando MSR

Teste	Dosagem	pH	Teor (%)			Recuperação (%)		
			P_2O_5	$CaCO_3$	SiO_2	P_2O_5	$CaCO_3$	SiO_2
T-8	-1	-1	22,20	26,70	7,71	76,2	83,6	20,4
T-9	+1	-1	22,30	27,50	8,94	87,5	91,7	27,3
T-10	-1	+1	23,10	26,60	10,00	87,0	90,0	28,1
T-11	+1	+1	22,12	28,53	11,92	91,9	93,0	38,4
T-12	0	0	23,10	27,60	8,90	87,7	88,1	26,2
T-13	0	0	22,80	27,50	9,28	87,1	88,8	28,4
T-14	0	0	22,90	27,90	8,70	87,1	89,0	26,9
T-15	+1,41	0	23,30	25,80	9,50	91,3	90,7	28,6
T-16	-1,41	0	23,51	26,20	8,40	78,4	78,4	21,8
T-17	0	+1,41	22,20	23,50	13,60	93,7	94,3	45,0
T-18	0	-1,41	22,80	28,41	8,60	85,0	89,8	25,8

Esta matriz apresenta o projeto composto central rotacional, constituído a partir do planejamento fatorial (teste 8 a 11), planejamento composto no ponto central (teste 15 a 18) e réplicas no ponto central (teste 12 a 14). Para este projeto também foi realizado o sorteio dos testes (randomização).

Da tabela 5.12 verifica-se que mesmo utilizando os níveis mais altos (+1,41) e mais baixos (-1,41) não houve aumento ou diminuição significativa nos valores do teor de P_2O_5 . Por outro lado, a recuperação continua sendo significativamente afetada pela modificação da dosagem de coletor e pH da polpa.

5.7.2.1 – Análise dos resultados

5.7.2.1.1 – Efeitos estimados e análise de variância (ANOVA)

Os efeitos estimados de cada termo estão mostrados na tabela 5.13 em formas lineares, quadráticas e de interação. Os resultados indicam, a priori, que todos os efeitos (linear, quadrático e de interação) são significativos para a resposta recuperação de P_2O_5 , pois seus valores não são confundidos com o erro.

Tabela 5.13 – Efeitos estimados para as respostas teor e recuperação utilizando MSR

Efeitos	Valores Estimados		Erro	
	Teor	Recuperação	Teor	Recuperação
Efeitos lineares:				
Dosagem (x_1)	-0,2949	8,623	+/-0,108173	+/-0,245
pH (x_2)	-0,03159	6,887	+/-0,108173	+/-0,245
Efeitos quadráticos:				
x_1^2	0,20954	-3,199	+/-0,129079	+/-0,293
x_2^2	-0,70087	1,328	+/-0,129079	+/-0,293
Interações:				
x_1x_2	-0,5400	-3,200	+/-0,152753	+/-0,346
Grande Média	22,9354	87,306	+/-0,088191	+/-0,200

A análise de variância (ANOVA) mostrada na tabela 5.14 é uma avaliação mais precisa da significância dos efeitos das variáveis de entrada nas respostas teor e recuperação de P_2O_5 . Nesta tabela, as estatísticas F e P são as ferramentas utilizadas na análise dos efeitos, levando-se em consideração o número de graus de liberdade (G.L.).

Tabela 5.14 – Análise de variância (ANOVA) utilizando a MSR

Efeitos	G. L.	Soma dos Quadrados		Quadrado Médio		Teste (F)		Probabilidade (P)	
		Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor	Recup.	Teor	Recup.
x_1	1	0,173417	148,266	0,173417	148,266	7,43217	1235,554	0,112329	0,000808
x_2	1	0,001990	94,586	0,001990	94,586	0,08530	788,216	0,797745	0,001266
x_1^2	1	0,061492	14,333	0,061492	14,333	2,63536	119,441	0,245988	0,008269
x_2^2	1	0,687930	2,469	0,687930	2,469	29,48272	20,575	0,032285	0,045324
x_1x_2	1	0,291600	10,240	0,291600	10,240	12,49714	85,333	0,071538	0,011517
Falta de Ajuste	3	0,892822	5,740	0,297607	1,913	12,75460	15,946	0,073576	0,059588
Erro Puro	2	0,046667	0,240	0,023333	0,120				
Total	10	2,356418	281,229						

Verifica-se, pela ordem de grandeza dos valores de P da tabela 5.14, que todos os efeitos (lineares, quadráticos e de interação) são influentes na resposta recuperação de P_2O_5 , o que está de acordo com os resultados da análise estatística anterior. Para o teor de P_2O_5 , verifica-se que somente o termo quadrático do fator pH (x_2^2) foi influente.

Percebe-se também por estas tabelas que o efeito principal do fator dosagem de coletor (x_1) é o mais influente positivamente na resposta recuperação de P_2O_5 seguido pelo efeito do pH da polpa (x_2).

5.7.2.1.2 – Gráfico de barras (Diagrama de Pareto)

As figuras 5.45 e 5.46 representam os diagramas de Pareto, que é a representação gráfica dos efeitos individuais e/ou combinados dos fatores na forma de barras, para as respostas teor e recuperação de P_2O_5 , respectivamente.

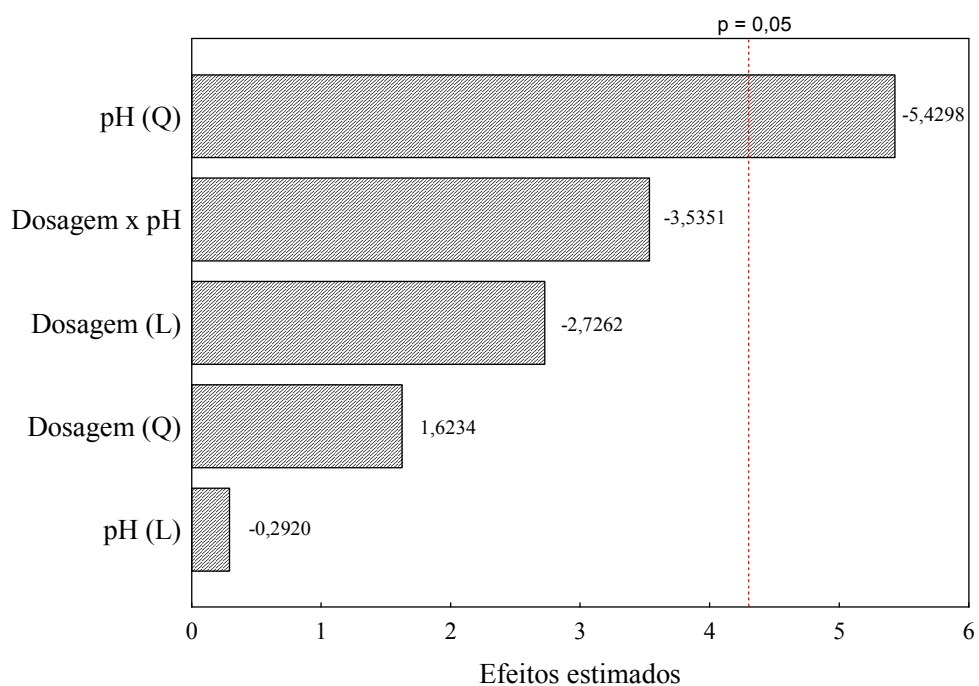


Figura 5.45 – Gráfico de Pareto pra o teor de P_2O_5 .

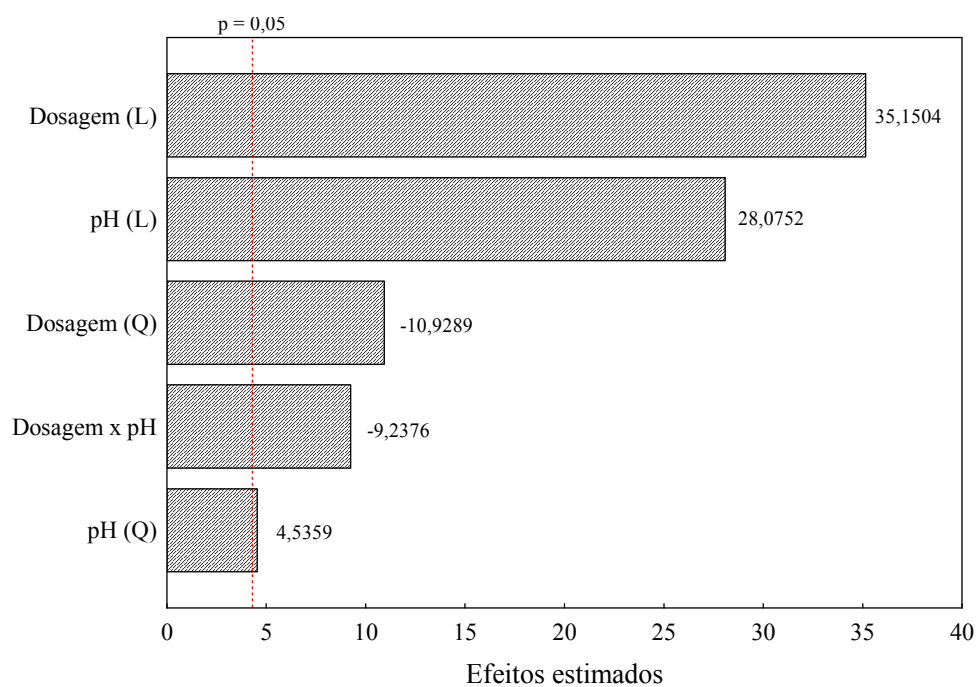


Figura 5.46 – Gráfico de Pareto para a recuperação de P_2O_5 .

Nos diagramas das figuras 5.45 e 5.46 pode-se confirmar a influência estatística sofrida pela resposta teor de P_2O_5 somente pelo termo quadrático da variável pH (x_2^2). Já a

recuperação é influenciada pelos efeitos lineares, quadráticos e de interação, visto que ambos são interceptados pela reta vertical que indica o limite de rejeição do teste de hipótese nula para 95% de confiabilidade. As barras do diagrama localizadas à esquerda da reta são consideradas estatisticamente sem importância para as respostas. Estas constatações estão de acordo com as análises anteriores.

Com o intuito de construir uma equação empírica polinomial que represente a variação do teor e recuperação de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e do pH da flotação do minério fosfático de Itataia, dentro das faixas estudadas, calcularam-se os coeficientes das variáveis de entrada e suas respectivas combinações, de acordo com a análise de regressão múltipla, os quais estão apresentados na tabela 5.15.

Tabela 5.15 – Coeficientes de regressão para teor e recuperação de P_2O_5

Parâmetros	Coeficientes	
	Teor	Recuperação
Constante	22,9354	87,3057
x_1	-0,1474	4,3114
x_2	-0,0158	3,4436
x_1^2	0,1048	-1,5996
x_2^2	-0,3504	0,6639
x_1x_2	-0,2700	-1,6000

$$R^2 = 0,6013 \text{ (Teor)}$$

$$R^2 = 0,9787 \text{ (Recuperação)}$$

Dispondo-se dos termos calculados na tabela 5.15, propôs-se um modelo polinomial de segunda ordem capaz de prever o teor de P_2O_5 e outro para a recuperação de P_2O_5 , levando em consideração somente as variáveis de entrada (codificadas) estatisticamente significativas para as respostas. As equações empíricas para o teor e recuperação de P_2O_5 estão mostradas a seguir (equações 5.1 e 5.2, respectivamente).

$$\hat{Y}_{\text{teor}} = 22,9354 - 0,3504x_2^2 \quad (5.1)$$

$$\hat{Y}_{\text{recup.}} = 87,3057 + 4,311x_1 + 3,4436x_2 - 1,5996x_1^2 + 0,6639x_2^2 - 1,6x_1x_2 \quad (5.2)$$

5.7.2.1.3 – Análise do modelo proposto para a resposta teor de P_2O_5

O modelo polinomial obtido (equação 5.1) descreve deficientemente os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o coeficiente de determinação R^2 , que representa a proporção de variabilidade em torno da média que pode ser descrita ou explicada pela equação de regressão, foi igual a 0,6013; este resultado mostra que apenas 60,13% da variação existente no modelo pode ser explicada, de um total máximo explicável de 98,02% obtido em função das médias quadráticas total e da falta de ajuste (Barros Neto *et al.*, 2007).

Por outro lado, o teste de falta de ajuste, dado pela estatística F, indica um ajuste satisfatório do modelo aos valores obtidos experimentalmente, pois F calculado é 12,75, que é menor do que o valor tabelado ($F_{3,2} = 19,16$) para uma significância de 5%, evidenciando que não há falta de ajuste do modelo aos dados experimentais.

Esta discordância pode ser devido ao fato do teste F ser mais adequado em avaliações de experimentos nos quais são feitas repetições em cada nível de fator. Isto não foi possível no atual estudo, sendo feitas repetições somente no ponto central.

A fim de facilitar a visualização do efeito das variáveis de entrada (dosagem de coletor e pH da polpa), usando variáveis originais (descodificadas), no teor de P_2O_5 foram construídas superfícies de resposta e suas respectivas curvas de níveis (obtidas das equações 5.1 e 5.2), as quais são apresentadas nas figuras 5.47 e 5.48.

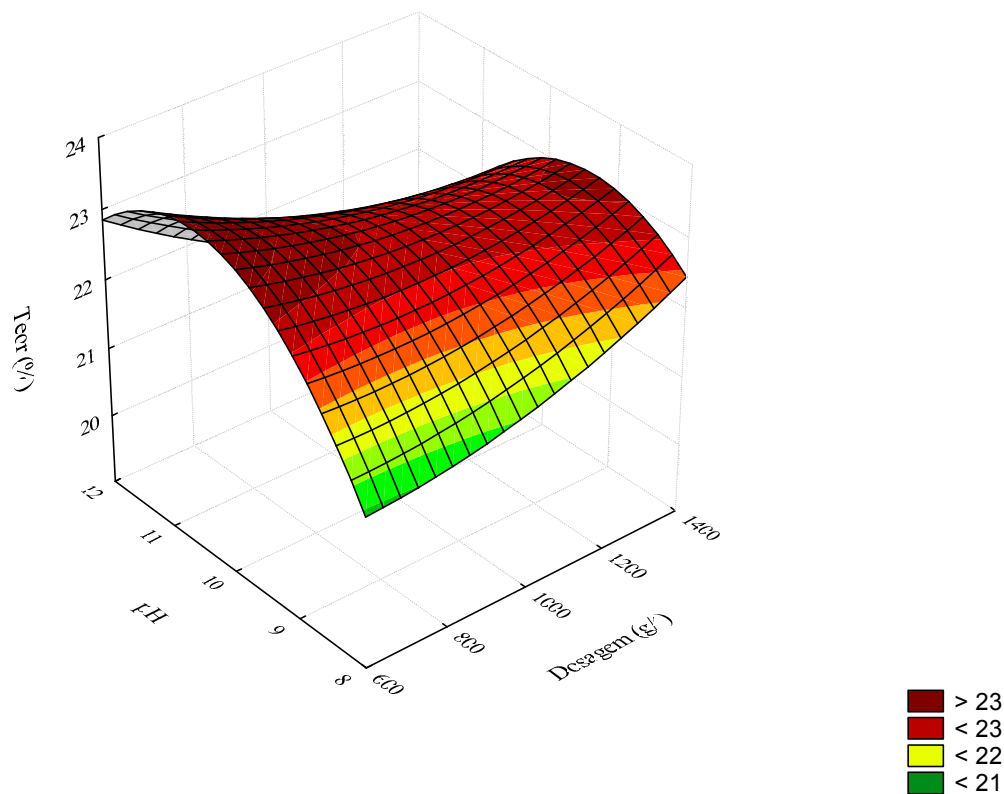


Figura 5.47 – Superfície de resposta para o teor de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.

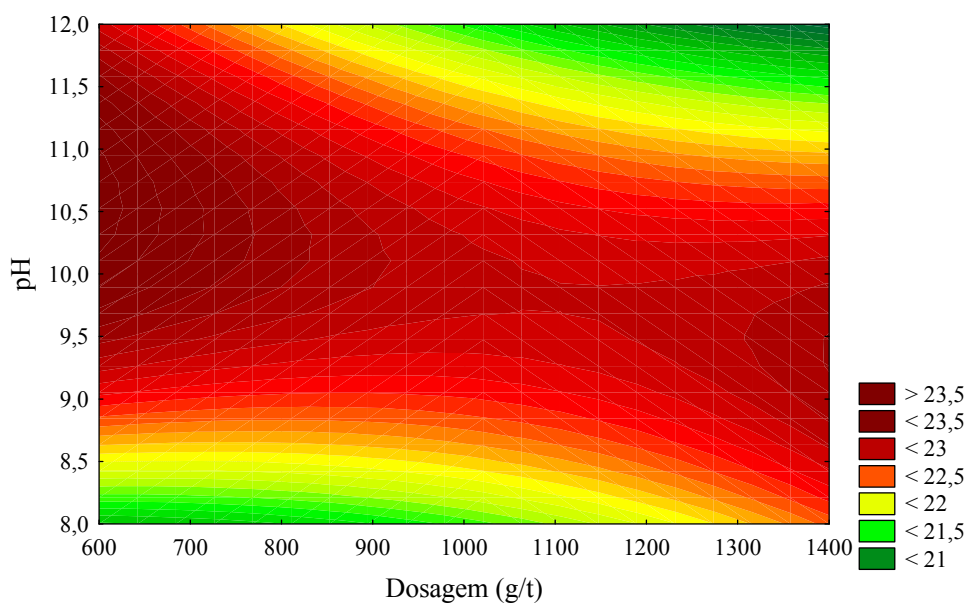


Figura 5.48 – Curvas de níveis para a resposta teor de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.

A partir das figuras 5.47 e 5.48, pode-se constatar o que foi verificado anteriormente, ou seja, que somente o termo quadrático da variável pH influencia significativamente a resposta teor de P_2O_5 . Pelas figuras, pode-se perceber que utilizando a variável dosagem de coletor em qualquer valor da faixa estudada (647,5 a 1352,5g/t), o teor de P_2O_5 não modifica significativamente se o valor do pH estiver entre 9 e 11. Verifica-se também que mantendo a dosagem de coletor no nível mais baixo, o pH pode estar acima de 11 (aproximadamente até 11,5), que não há modificação significativa no valor do teor de P_2O_5 . No apêndice I está a análise canônica do modelo polinomial proposto para a resposta teor de P_2O_5 .

No entanto, visto que a equação empírica obtida foi considerada inadequada para representar a resposta teor de P_2O_5 , torna-se arriscado tentar concluir sobre a natureza da superfície de resposta. O gráfico da figura 5.49 mostra a comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os calculados através do modelo proposto. Pela figura, confirma-se que o modelo não representa adequadamente os resultados experimentais na faixa estudada neste trabalho, pois os pontos não se aglomeram próximos à reta representativa.

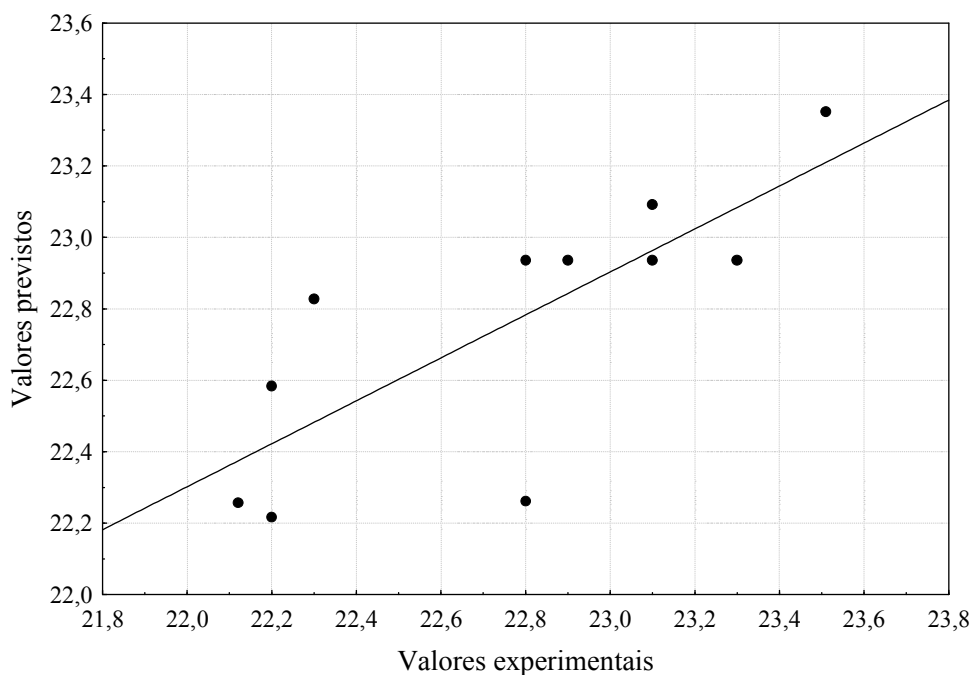


Figura 5.49 – Comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para o teor de P_2O_5 .

5.7.2.1.4 – Análise do modelo proposto para a resposta recuperação de P_2O_5

O modelo polinomial obtido para a recuperação de P_2O_5 (Equação 5.2) descreve adequadamente os dados experimentais dentro da região estudada neste trabalho, visto que o coeficiente de determinação, R^2 , foi igual a 0,9787; este resultado mostra que 97,87% da variação existente no modelo pode ser explicada, de um total máximo explicável de 99,91%, obtido em função das médias quadráticas totais e da falta de ajuste (Barros Neto *et al.*, 2007).

Outro fator que confirma um ajuste satisfatório do modelo aos valores obtidos experimentalmente é o teste F de falta de ajuste. O valor de F calculado (15,95) é menor do que o valor tabelado ($F_{3,2} = 19,16$) para uma significância de 5%, evidenciando que não há falta de ajuste do modelo aos dados experimentais.

As figuras 5.50 e 5.51 representam as superfícies de resposta e suas respectivas curvas de níveis ou contornos em função das variáveis descodificadas (originais). O eixo Z representa a resposta (recuperação de P_2O_5) e nos eixos X e Y estão as variáveis dosagem de coletor e pH da polpa a serem avaliadas.

A figura 5.50 mostra o comportamento já previsto anteriormente para a resposta recuperação de P_2O_5 . Por esta figura, nota-se claramente os efeitos das duas variáveis (dosagem de coletor e pH da polpa) na recuperação de P_2O_5 . Aumentando a dosagem ou o pH há um aumento na recuperação.

A análise canônica da equação empírica obtida para a recuperação de P_2O_5 está mostrada no apêndice I.

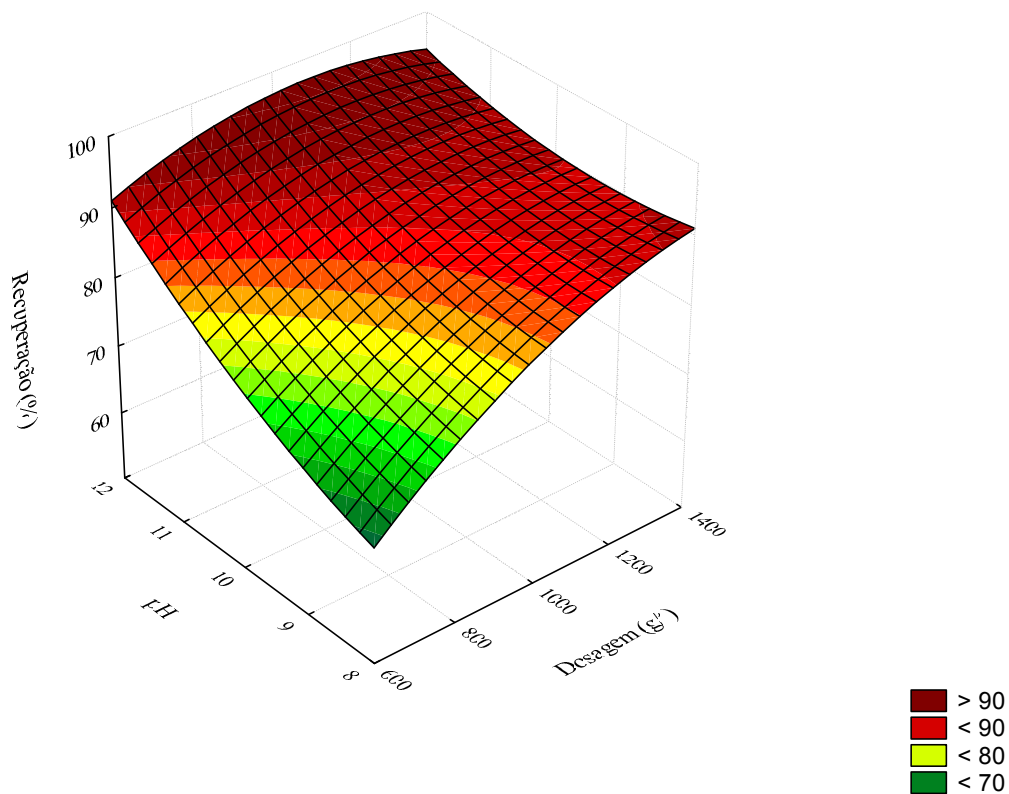


Figura 5.50 – Superfície de resposta para a recuperação de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.

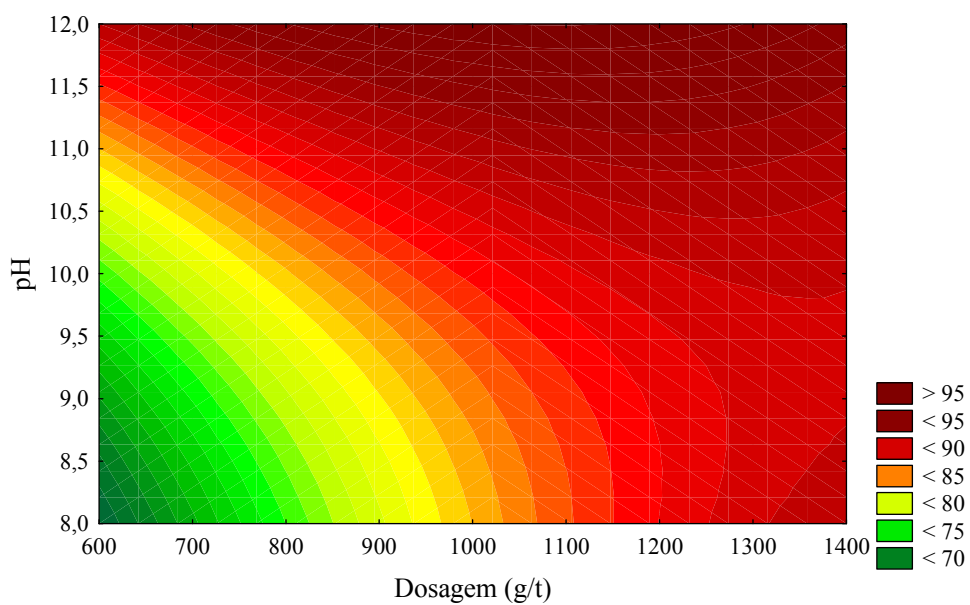


Figura 5.51 – Curvas de níveis para a resposta recuperação de P_2O_5 em função da dosagem de coletor e pH.

Nas figuras 5.50 e 5.51, observa-se também o efeito de interação entre as duas variáveis, pois o efeito positivo da dosagem de coletor na recuperação de P_2O_5 é mais acentuado para valores mais baixos de pH e o efeito positivo do pH na recuperação é mais acentuado para baixos valores de dosagem de coletor. Isto é válido somente para as faixas estudadas neste trabalho. Isto está de acordo com as análises estatísticas feitas anteriormente.

A figura 5.52 mostra a comparação entre os valores experimentais e os calculados através do modelo proposto para a resposta recuperação de P_2O_5 . Verifica-se um bom ajuste entre estes valores, pois os pontos se aglomeram próximos à reta representativa.

Outra prova do excelente ajuste da equação empírica obtida através de regressão múltipla é o gráfico de resíduos mostrado na figura 5.53. Segundo Barros Neto (2007), em um bom ajuste os resíduos se distribuem de forma aleatória ao longo do gráfico.

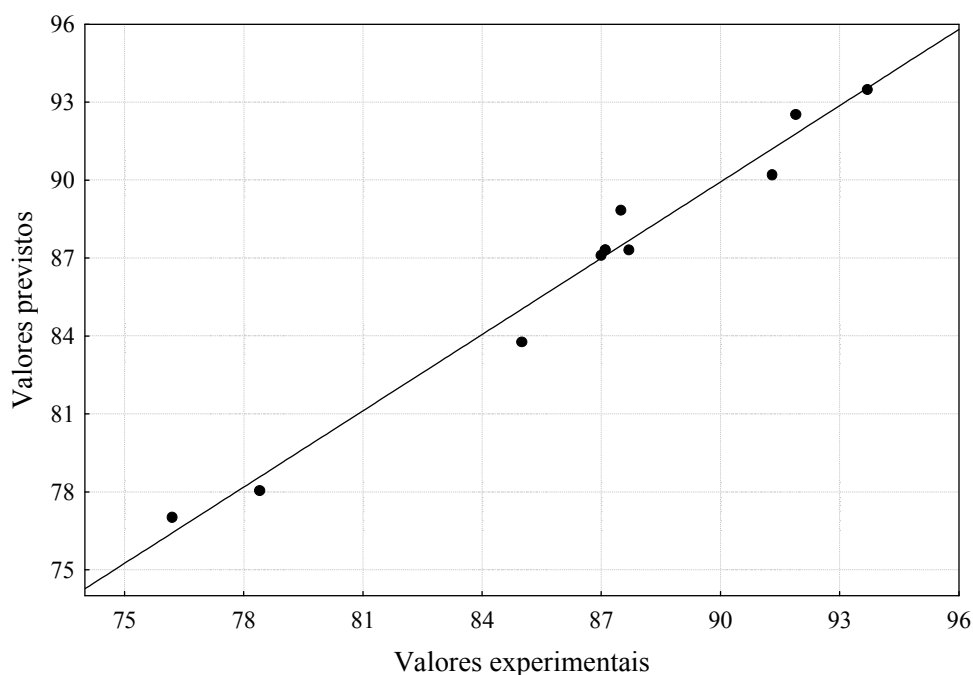


Figura 5.52 – Comparação entre os valores previstos pelo modelo e os valores experimentais para a recuperação de P_2O_5 .

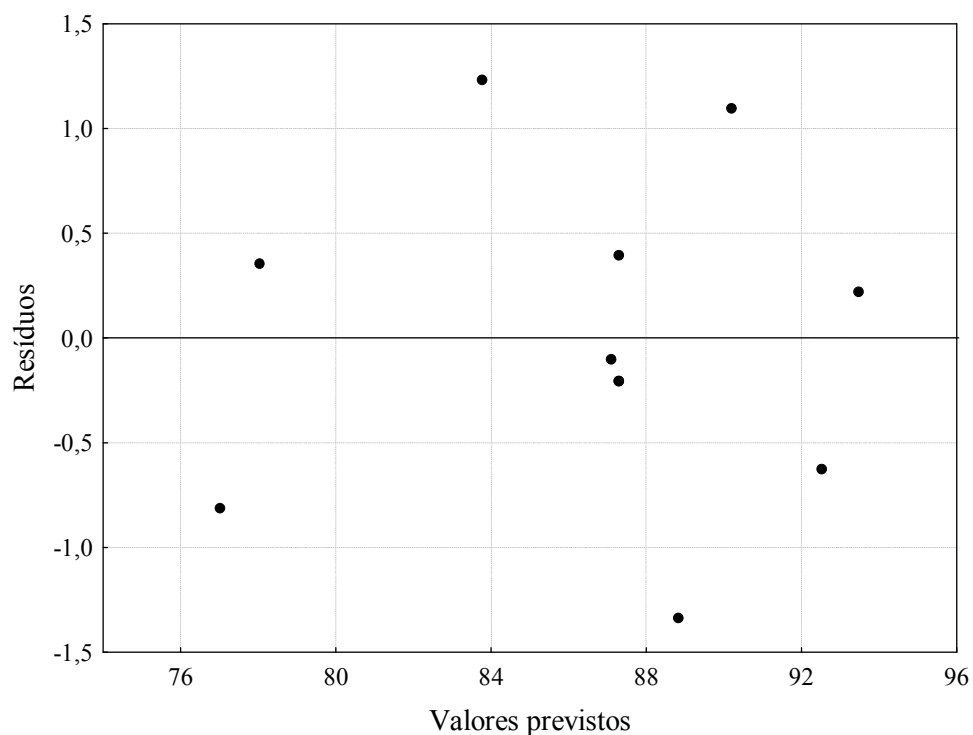


Figura 5.53 – Gráfico de resíduos para a resposta recuperação de P_2O_5 .

5.7.3 – Definição das Melhores Condições de Flotação

A análise dos resultados sugere que, para se obter uma alta recuperação, deve-se utilizar altas dosagens de coletor e altos valores de pH. No entanto, deve-se ter cuidado ao aumentar esses valores já que acarreta uma diminuição no valor do teor de P_2O_5 .

Portanto, para se chegar a uma faixa de valores de dosagem de coletor e pH da polpa mais confiável, que forneça maior teor e recuperação de P_2O_5 , utilizou-se o método proposto por Derringer e Suich (1980), citados por Barros Neto (2007), que se baseia na definição de uma função desejabilidade. Neste método cada resposta tem valores restritos ao intervalo [0,1]; 0 significa um valor inaceitável e 1 o valor mais desejável. O resultado está apresentado no gráfico da figura 5.54.

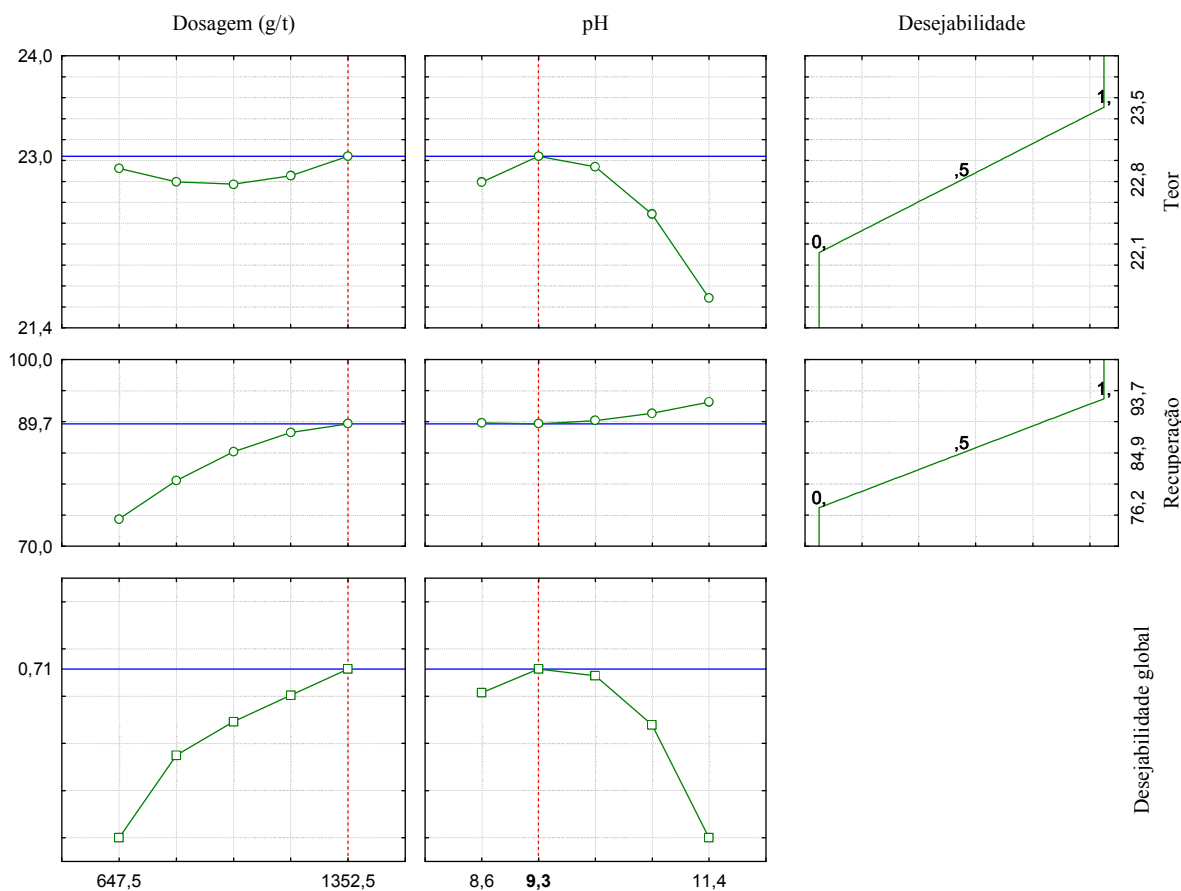


Figura 5.54 – Metodologia de Derringer e Suich para teor e recuperação de P_2O_5 .

Os dois gráficos da última coluna (figura 5.54) mostram os perfis das desejabildades das duas respostas. Nota-se que para o teor e recuperação de P_2O_5 tem-se um patamar de desejabildade 1 acima de 23,5 e 93,7%, respectivamente. As linhas tracejadas verticais mostram as condições de máxima desejabildade global (neste caso chegou a 0,71), como mostra a última linha de gráficos, e é obtida com dosagem de 1352,5g/t e pH 9,3. Nessas condições ter-se-á um teor de 23,0% e uma recuperação de 89,7% de P_2O_5 . No entanto, verifica-se pelo gráfico da figura 5.54 que o pH influencia negativamente somente o teor de P_2O_5 e a equação obtida (na qual o método se baseia) não foi adequada para representar tal resposta, portanto sugere-se, que usando a dosagem de 1352,5g/t e o pH em qualquer valor na faixa estudada, ainda ter-se-á valores de teor e recuperação de P_2O_5 muito próximos do teor e recuperação obtidos com o óleo de soja (coletor de referência).

A princípio, o valor de dosagem de coletor parece estar relativamente alto. No entanto, está experimentalmente comprovado que as dosagens utilizadas na flotação em escala de bancada são significativamente maiores do que as dosagens usadas em escala piloto, por exemplo.

6 – CONCLUSÕES

O estudo feito sobre o potencial de aplicação de espécies amazônicas (buriti, maracujá, inajá, castanha do Pará, andiroba e açaí) como reagentes coletores na flotação do minério fosfático de Itataia-CE gerou as seguintes conclusões:

a) Com relação aos óleos vegetais e coletores de óleos vegetais

- Todos os óleos amazônicos usados neste trabalho apresentaram altos teores de ácido oleico. O óleo de semente de maracujá foi o que apresentou maior teor de ácido linoleico.
- O método de saponificação dos óleos vegetais utilizado neste trabalho mostrou-se satisfatório.
- Os coletores amazônicos apresentaram baixos valores de CMC.
- Não foi encontrada correlação entre as características dos óleos e os valores das CMC's dos coletores.

b) Com relação aos testes de microflotação

- Os coletores de buriti, inajá, andiroba e açaí apresentaram curvas semelhantes de recuperação da apatita em função da concentração de coletor. Esses coletores atingiram a máxima recuperação de apatita (próximo de 100%) na concentração de 2,5mg/L.
- Os coletores do maracujá e da castanha do Pará, para atingirem recuperação máxima, requereram uma concentração de 5mg/L.

- Nesta concentração (5mg/L), o maracujá foi o coletor que teve maior recuperação de calcita (em torno de 50%), provavelmente pelo fato deste óleo possuir alto teor de ácido linoleico.
- Na concentração de 2,5mg/L o açaí foi o coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e calcita.
- Para todos os coletores, altos valores de recuperação da apatita iniciaram-se em torno de pH 5,5, diminuindo a partir de pH 9,0, com exceção do coletor de andiroba, cuja ação se estendeu até pH 10,0.
- A baixa recuperação da apatita para valores de pH menores que 5,5 pode ser ocasionada pela pequena dissociação dos ácidos graxos nessa região de pH.
- Para todos os coletores houve um aumento de recuperação da calcita com o aumento do pH. Este aumento ficou mais evidente a partir do pH 9,5.
- Nenhum dos coletores alcançou recuperação significativa de quartzo.
- Provavelmente há uma ação sinérgica dos sais de cada ácido graxo presente nos coletores de óleos vegetais amazônicos.

c) Com relação ao potencial zeta

- O mecanismo de adsorção sugerido para os coletores aniônicos oriundos de oleaginosas da Amazônia na faixa de pH alcalino na superfície da apatita é a adsorção química.
- Neste estudo não foi detectado o ponto isoelétrico (PIE) da apatita, porque as medidas foram feitas em pH acima de 7,0.

- Para o mineral calcita, não houve mudança significativa no valor do potencial zeta na presença dos coletores amazônicos, sugerindo-se que não houve adsorção.
- O potencial zeta da calcita foi predominantemente negativo, não sendo detectado seu PIE, provavelmente, por estar abaixo da faixa de pH utilizada nas medidas.

d) Com relação aos testes de flotação

- O óleo de inajá, seguido pelos óleos de buriti e andiroba, foram os coletores que apresentaram maiores teores de P_2O_5 no concentrado para as mesmas condições de testes. No entanto, foram os que apresentaram as menores recuperações de P_2O_5 .
- Os óleos de maracujá e castanha do Pará foram os que apresentaram maiores recuperações e menores teores de P_2O_5 .
- O coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e carbonatos foi o coletor de inajá. Isto pode ser devido a este apresentar em sua composição uma pequena quantidade de ácido láurico em sua cadeia.
- A seletividade obtida na microflotação entre os minerais apatita e calcita não se confirmou na flotação em escala de bancada.
- Os coletores que apresentaram resultados (teor e recuperação de P_2O_5) mais próximos do coletor de referência (óleo de soja) foram os obtidos dos óleos de maracujá e castanha do Pará, talvez por essas espécies vegetais apresentarem quantidades significativas de ácido linoleico em suas moléculas.
- Não verificou-se correlação entre o desempenho na flotação e o índice de iodo dos óleos, pois o maracujá e a castanha do Pará apresentam índices de iodo

distintos (110 e 67, respectivamente). No entanto, os índices de acidez e éster foram iguais para estes óleos e os índices de saponificação muito próximos.

- Há efeito de interação entre dosagem de coletor de maracujá e pH da polpa visto que o nível (valor) de um influencia na ação do outro e vice versa.
- A equação empírica obtida descreve (prediz) satisfatoriamente a recuperação de P_2O_5 do concentrado da flotação em bancada do minério fosfático, nas faixas de dosagem de coletor de maracujá e pH da polpa estudadas neste trabalho.
- Os melhores resultados de teor e recuperação de P_2O_5 foram obtidos usando uma dosagem de coletor (maracujá) de 1352,5g/t e o pH da polpa entre 8,6-11,4.

Os resultados demonstram que o coletor do óleo da semente de maracujá é uma alternativa aos reagentes atualmente usados na flotação de fosfatos. A utilização desse reagente coletor alternativo em escala industrial, em substituição parcial ou total aos reagentes atualmente usados, seria uma importante contribuição estratégica do setor mineral para a sustentabilidade, pois este óleo é proveniente de um resíduo que, pelo grande volume gerado, é um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias brasileiras de processamento de suco de maracujá. Agregar valor a tal resíduo geraria benefícios ambientais e econômicos para o País.

7 – RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

Os resultados obtidos indicam que é grande a possibilidade de utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação de minérios fosfáticos.

Para a indústria mineral, seria de grande valia a utilização desses insumos amazônicos em escala industrial. Esta inovação promoveria a harmonia entre o desenvolvimento e a conservação ambiental, respondendo, assim, às exigências da sociedade brasileira e internacional quanto à mitigação dos problemas ambientais que afetam o planeta.

Além disso, é esperado que o presente trabalho sirva de incentivo para outros que abordem a utilização de recursos naturais na indústria mineral, pois o desafio de transformar o capital natural da Amazônia em ganhos econômicos e sociais de maneira ambientalmente sustentável é singular. Não existe um “modelo” a ser copiado, pois não há sequer um país tropical desenvolvido com economia baseada em recursos naturais diversificados e somente Ciência, Tecnologia e Inovação poderão mostrar o caminho de como utilizar o patrimônio natural sem destruí-lo.

8 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Usar outras etapas de flotação em bancada (flotação reversa de calcita) para o minério de Itataia com coletores amazônicos, para obter teores de P_2O_5 aceitáveis para a indústria de fertilizantes.
- Estudar outras variáveis como tipo e dosagem de depressores e espumantes, grau de saponificação dos óleos, tempo de condicionamento etc.
- Avaliar espécies vegetais da Amazônia com altos teores de ácido láurico para confirmar a possível seletividade apresentada por este ácido na flotação do minério de Itataia.
- Avaliar a mistura de coletores amazônicos com coletores sintéticos.
- Avaliar os coletores amazônicos usando flotação em escala piloto.

9 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, R. O. *Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de itataia*. Belo Horizonte: UFMG, 2010, 214 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

ANANTHAPADMANABHAN, K. P., SOMASUNDARAN, P., HEALY T. W. Chemistry of Oleate and Amine Solutions in Relation to Flotation. *Transactions AIME*, Littleton, v. 266, p. 2003-2009, 1979.

ANTTI, B. M. e FOSSBERG, E. Pulp chemistry in industrial mineral flotation. Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy. *Minerals Engineering*, v. 2, No 2, p. 217-227, 1989.

ASLAN, N. e FIDAN, R. Optimization of Pb flotation using statistical technique and quadratic programming. *Separation and Purification Technology*, v. 62, p. 160-165, 2008.

BARROS, L. A. F., FERREIRA, E. E., PERES, A. E. C. Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore. *Minerals Engineering*, v. 21, p. 994-999, 2008.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. e BRUNS, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 3ª ed. – Campinas, SP: Editora UNICAMP, 2007.

BOCKISCH, M. *Handbook of Fats and oils*. USA: AOCS Press, 2004. ISBN 0-935315-82-9.

BOX, G. E. P., HUNTER, W. G., HUNTER, J. S. *Statistic for experimenters*. New York: John Wiley, 1978.

BRANDÃO, P. R. G. *A Oxidação do Oleato Durante a Flotação de Oxi-Minerais e suas Consequências*. In: XIII ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E HIDROMETALURGIA, São Paulo-SP, *Anais*, p. 324-336, 1988.

BRANDÃO, P. R. G., CAIRES, L. G., QUEIROZ, D. S. B. Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores. *Minerals Engineering*, v. 7, p. 917-925, 1994.

CAIRES, L. G. *Óleos Vegetais como Matérias-Primas para Coletores*. Belo Horizonte: UFMG, 1992, 251 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

CAREY, F. A., SUNDBERG, R. J. *Advanced Organic Chemistry. Part A: Structure and Mechanisms*. 4th edition, USA, 1993. 831 páginas.

CASES, J. M., MIELCZARSKI, J., MIELCZARSKA, E., MICHOT, L. J., VILLIÉRAS, F., THOMAS, F. Ionic Surfactants Adsorption on Heterogeneous Surfaces. *C. R. Geoscience*, v. 334. p. 675–688, 2002.

CASTELLAN, G. W. *Fundamentos de Físico-Química*. Tradução: Santos e Faria, Rio de Janeiro. Editora LTC, 1973. 527 páginas.

CHENNAKESAVULU, K., RAJU, G. B., PRABHAKAR, S., NAIR, C. M., MURTHY, K. V. G. K. Adsorption of Oleate on Fluorite Surface as Revealed by Atomic Force Microscopy. *International Journal of Mineral Processing*, v. 90, p. 101-104, 2009.

CLAYDEN, J., GREEVES, N., WARREN, S., WOTHERS, P. *Organic Chemistry*. USA. Oxford University Press, 2001. 1402 páginas.

DANTAS, J. O. C. *Cinética de flotação do fosfato de Itataia*. Rio de Janeiro: COPPE/UFRJ, 1986 (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais).

FARIA, L. J. G. *Análise experimental do processo de secagem de urucum (Bixa orellana L.) em leito fixo*. Campinas: UNICAMP, 1998 (Tese, Doutorado em Engenharia Química).

FENG, D. e ALDRICH, C. Influence of operating parameters on the flotation of apatite. *Minerals Engineering*, v. 17, p. 453-455, 2004.

FREE, M., MILLER, J. D. The Significance of Collector Colloid Adsorption Phenomena in the Fluorite/Oleate Flotation System as Revealed by FTIR/IRS and Solution Chemistry Analysis. *International Journal of Mineral Processing*, v. 48, p. 197-216, 1996.

FUERSTENAU, D. W., PRADIP, T. Zeta Potentials in the Flotation of Oxide and Silicate Minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 114–115, p. 9-26, 2005.

FUERSTENAU, M. C., HAN, K. N. Metal–Surfactant Precipitation and Adsorption in Froth Flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 256, p. 175-182, 2002.

FUERSTENAU, M. C., MILLER, J. D. The Role of the Hydrocarbon Chain in Anionic Flotation of Calcite. *Transactions AIME*, Littleton. V. 238, p. 153-160, 1967.

GUIMARÃES, G. C., LIMA, R. M. F., OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de Diferentes Tipologias de Minério Fosfático de Tapira/MG, Usando o Coletor Óleo de Soja Hidrogenado. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 57, p. 203-207, 2004.

GUIMARÃES, R. C. *Aspectos relevantes da separação de barita em minérios fosfáticos através de flotação*. Belo Horizonte: UFMG, 1997 (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

GUIMARÃES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p. 199-204, 2005.

GUIMARÃES, R. C., PERES, A. E. C. Interfering Ions in the Flotation of a Phosphate Ore in a Batch Column. *Minerals Engineering*, v. 12, p. 757-768, 1999.

GUNSTONE, F. D. *Oils and Fats in the Food Industry: Food Industry Briefing Series*. USA: John Wiley & Sons, Inc. 2008. 160 páginas. ISBN: 978-1-4051-7121-2

GUNSTONE, F. D. *The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses*. USA: CRC Press, 2004. 307 páginas. ISBN: 0-8493-2373-8.

HANNA, M. S. e SOMASUNDARAN, P. **Flotation of Salt-Type Minerals**. Flotation, A. M. Gaudin Memorial volume, AIME, New York, p. 197-272, 1976.

HANUMANTHA RAO, K., BRITT-MARIE, A. e FORSSBERG, E. Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier. *International Journal of Mineral Processing*, v. 26, p. 123-140, 1989.

HANUMANTHA RAO, K. e FORSSBERG, E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation. *Minerals Engineering*, v. 4, N^{os} 7-11, p. 879-890, 1991.

KELEBEK, S., DEMIR, U., SAHBAZ, O., UCAR, A., CINAR, M., KARAGUZEL, C., e OTEYAKA, B. The effects of dodecylamine, kerosene and pH on batch flotation of Turkey's Tuncbilek coal. *International Journal of Mineral Processing*, v. 88, p. 65-71, 2008.

KOU, J., TAO, D., XU, G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D. *International Journal of Mineral Processing*, v. 95, p. 1-9, 2010.

KULKARNI, R. D., SOMASUNDARAN, P. Flotation Chemistry of Hematite/Oleate System. *Colloids and Surfaces*, v. 1, p. 387-405, 1980.

LARSON, R. A., WEBER, E. J. Reaction Mechanisms in Environmental Organic Chemistry. Flórida: USA. Lewis Publishers, 1994.

LASKOWSKI J. S., VURDELA R. M. Positively Charged Colloidal Species in Aqueous Anionic Surfactant Solutions. *Colloids and Surfaces*, v. 22, p. 77-80, 1987.

LEJA, J. *Surface Chemistry of Froth Flotation*. USA. Plenum Press, 1982. 758 páginas.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. *Química Nova*, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001.

MISHRA, K., CHANDER, S., FUERSTENAU, D. W. Effect of Ionic Surfactants on the Electrophoretic Mobility of Hydroxyapatite. *Colloids and Surface*. v. 1, p. 105-119, 1980.

MONTGOMERY, D. C. *Design and analysis of experiments*. 3. ed., New York: Wiley, 1991.

MORETTO, E., FETT, R. *Tecnologia de Óleos e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos*. SP: Editora Varela , 1998.

NANTHAKUMAR, B., GRIMM, D., PAWLIK, M. Anionic Flotation of High-Iron Phosphate Ores—Control of Process Water Chemistry and Depression of Iron Minerals

by Starch and Guar Gum. *International Journal of Mineral Processing*, v. 92, p. 49-57, 2009.

NANTHAKUMAR, B., KELEBEK, S. Stagewise analysis of flotation by factorial design approach with an application to the flotation of oxidized pentlandite and pyrrhotite. *International Journal of Mineral Processing*, v. 84, p. 192-206, 2007.

O'BRIEN, R. D. *Fats and Oils: Formulating and Processing for Applications*. 3rd edition. USA: CRC Press, 2009. 766 páginas. ISBN: 978-1-4200-6166-6.

OFORI AMANKONAH. J., SOMASUNDARAN, P. e ANANTHAPADMABHAN, K. P. Effects of dissolved mineral species on the dissolution/precipitation characteristics of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 295-307, 1985.

OFORI AMANKONAH. J. e SOMASUNDARAN, P. Effects of dissolved mineral species on the electro-kinetic behavior of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, v. 15, p. 335-353, 1985.

OLIVEIRA, J. A. *Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico*. Ouro Preto: UFOP, 2005, 201 páginas. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

OLIVEIRA, J. A., LUZ, J. A. M., FERREIRA, E. E. Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico. *Revista Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 59, p. 385-390, 2006.

OLIVEIRA, M. S. *Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental*. Belo Horizonte: UFMG, 2007, 223 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

PECK A. S. Infrared Studies of Oleic Acid and Sodium Oleate Adsorption on Fluorite, Barite and Calcite. *USBM Report of Investigations*, R.I. 6202. U.S. Bureau of Mines: Washington, 1963.

PUGH, R., STENIUS, P. Solution Chemistry Studies and Flotation Behavior of Apatite, Calcite and Fluorite Minerals with Sodium Oleate Collector. *International Journal of Mineral Processing*, v. 15, p. 193-218, 1985.

QUAST, K. Flotation of Hematite Using C₆-C₁₈ Saturated Fatty Acids. *Minerals Engineering*, v. 19, p. 582-597, 2006.

RODRIGUES, M. I. e IEMMA, A. F. *Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia sequencial de planejamentos*. 1ª ed. – Campinas, SP: Casa do Pão Editora, 200.

RODRIGUES, W. J. *Aspectos hidrodinâmicos na flotação de partículas grossas*. São Paulo: EPUSP/USP, 2001, 150 páginas (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral).

SHERIDAN, M. S., NAGARAJ, D. R., FORNASIERO, D., RALSTON, J. The use of a factorial experimental design to study collector properties of N-allyl-O-alkyl thionocarbamate collector in the flotation of a copper ore. *Minerals Engineering*, v. 15, p. 333-340, 2002.

SHIBATA, J., FUERSTENAU, D. W. Flocculation and Flotation Characteristics of Fine Hematite with Sodium Oleate. *International Journal of Mineral Processing*, v. 72, p. 25-32, 2003.

SILVA, C. L. M. *Obtenção de ésteres etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol*. Campinas-SP: UNICAMP, 2005, 78 páginas (Dissertação, Mestrado em Química Inorgânica).

SIS, H., CHANDER, S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 839-848, 2003a.

SIS, H., CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 577-585, 2003b.

SMITH, M. B., MARCH, J. *March's Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure*. 5th edition, USA. John Wiley & Sons, Inc. 2001. 2099 páginas.

SOLOMONS, T. W. G. *Química Orgânica*. 6^a. Ed. Tradução: Macedo. Rio de Janeiro: Editora LTC, v.1 e 2, 1996.

SOMASUNDARAN, P. e ANANTHAPADMANABHAN, K. P. Solution chemistry of surfactants and the role of it in adsorption and froth flotation in mineral-water systems. *Solution Chemistry of Surfactants*, v. 2, p. 17-38, 1979.

VIANA, P. R. M. *Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores*. Belo Horizonte: UFMG, 2006, 224 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

VIEIRA, M., LÉDO, P. G. S., LIMA, R. F. S., PAULO, J. B. A., BRANDÃO, P. R. G. *Flotação de Calcita a Partir de Óleos Vegetais Regionais Saponificados como Agentes Coletores*. In: VI CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA. Campinas-SP, 2005.

WANG, Q., HUAND, Q., YIN, P. Study on saponification technology of waste edible oil. 2009.

APÊNDICE I

ANÁLISE CANÔNICA DOS MODELOS PROPOSTOS PARA TEOR E RECUPERAÇÃO DE P₂O₅

Análise canônica do modelo proposto para o teor de P₂O₅

Para a caracterização da superfície de resposta do modelo proposto foi realizada a análise canônica do modelo, que é uma análise mais formal para verificar a influência das variáveis de entrada nas respostas. A determinação matemática das coordenadas do ponto estacionário, o valor correspondente da resposta neste ponto, as características das superfícies de resposta obtidas e a sensibilidade da resposta às mudanças nas variáveis estão mostrados a seguir.

Determinação do ponto estacionário

Os níveis das variáveis de entrada (dosagem de coletor e pH da polpa) para otimizar a variável de resposta podem ser obtidos matematicamente das derivadas parciais da equação proposta em função de cada variável de entrada. Assim, partindo-se da equação quadrática do modelo proposto para o teor de P₂O₅ dado pela equação 5.1, incluindo todas as variáveis de entrada (significativas e não significativas), tem-se:

$$\hat{Y}_{\text{teor}} = 22,9354 - 0,1474x_1 - 0,0158x_2 + 0,1048x_1^2 - 0,3504x_2^2 - 0,27x_1x_2 \quad (5.1)$$

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_1} = -0,1474 + 0,2096x_1 - 0,27x_2 \quad (1)$$

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_2} = -0,0158 - 0,27x_1 - 0,7008x_2 \quad (2)$$

Como no ponto estacionário tem-se: $\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_k} = 0$ (não há inclinação),

então obtém-se um sistema de equações, o qual, quando resolvido, produz as coordenadas do ponto estacionário, que neste caso são:

$$x_{1S} = 0,4506$$

$$x_{2S} = -0,1961$$

Estes valores, em termos de variáveis originais, correspondem a dosagem de coletor de 1113,3g/t e pH 9,8, respectivamente.

Substituindo-se os valores de x_{1S} , x_{2S} no modelo proposto, (equação 5.1), obtém-se o valor da resposta para o ponto estacionário.

$$\hat{Y} = 22,90$$

Caracterização da superfície de resposta

Uma vez encontrado o ponto estacionário, é usualmente necessário caracterizar a superfície de resposta na vizinhança imediata deste ponto (Montgomery, 1991), o que pode ser feito através da análise canônica. No entanto, para caracterizar a superfície de resposta através da análise canônica, a distância do ponto estacionário ao centro do projeto deve estar próximo da unidade, caso contrário, torna-se arriscado tentar concluir sobre a natureza da superfície de resposta em um ponto muito afastado deste. A distância do ponto estacionário ao centro do projeto é dada pela seguinte equação.

$$D_S = \left(\sum_{i=1}^k x_{iS}^2 \right)^{1/2} = 0,4$$

O resultado numérico da equação mostra que o ponto estacionário está relativamente perto do centro do projeto. Portanto, a análise canônica representa bem a natureza da superfície.

O cálculo dos autovalores e dos autovetores correspondentes necessários para a caracterização das superfícies de resposta pela análise canônica, foram obtidos a partir das equações 1 e 2, todas divididas por dois, cujos resultados são:

Autovalores:

$$\lambda_1 = 0,1418$$

$$\lambda_2 = -0,3875$$

Autovetores:

$$[0,9644; 0,2645]$$

$$[-0,2645; 0,9644]$$

Desta forma, se obtém a equação canônica.

$$\hat{Y} = 22,90 + 0,14181W_1^2 - 0,3875W_2^2$$

onde W_1 e W_2 representam as variáveis independentes (dosagem de coletor e pH da polpa) na forma canônica. Estas variáveis podem ser escritas em função das variáveis codificadas utilizando-se os autovetores calculados, obtendo as equações,

$$W_1 = 0,9644x_1 + 0,2645x_2$$

$$W_2 = -0,2645x_1 + 0,9644x_2$$

Pelos sinais e grandezas apresentados pelos autovalores, pode-se concluir que não se trata de um ponto de máximo, já que para isto todos teriam que ser negativos. No entanto, segundo Montgomery (1991), se todos os autovalores (λ_i) não possuírem o mesmo sinal então o ponto estacionário caracteriza um “ponto de sela” na superfície de resposta ajustada pelo modelo, fazendo analogia com o formato de uma sela de cavalo. Isto está de acordo com a análise gráfica feita neste estudo para o teor de P_2O_5 .

As grandezas dos autovalores λ_1 e λ_2 que são os coeficientes de W_1 e W_2 , respectivamente, na equação canônica (equação 5.6) indicam que a altura da superfície de resposta muda mais rapidamente ao longo do eixo W_2 do que ao longo do eixo W_1 ao se afastar do ponto estacionário. Isto demonstra que a ordem de sensibilidade relativa da variável de resposta em consequência de alterações nas variáveis de entrada associadas às direções W_1 e W_2 é $x_1 < x_2$. Ou seja, a partir do ponto estacionário, a resposta teor de P_2O_5 é mais sensível à mudança no valor do pH da polpa do que da dosagem de coletor.

Análise canônica do modelo proposto para a recuperação de P_2O_5

Para a caracterização da superfície de resposta do modelo proposto foi realizada a análise canônica do modelo para verificar a influência das variáveis de entrada nas

respostas. A determinação matemática das coordenadas do ponto estacionário, o valor correspondente da resposta neste ponto e as características das superfícies de resposta obtidas estão mostrados a seguir.

Determinação do ponto estacionário

Os níveis das variáveis de entrada (dosagem de coletor e pH da polpa) para otimizar a variável de resposta podem ser obtidos matematicamente das derivadas parciais da equação proposta em função de cada variável de entrada. Assim, partindo-se da equação quadrática do modelo proposto para a recuperação de P_2O_5 dado pela equação 5.2, tem-se:

$$\hat{Y}_{\text{recup.}} = 87,3057 + 4,311x_1 + 3,4436x_2 - 1,5996x_1^2 + 0,6639x_2^2 - 1,6x_1x_2 \quad (5.2)$$

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_1} = 4,3114 - 3,1991x_1 - 1,6x_2 \quad (3)$$

$$\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_2} = 3,4436 + 1,3278x_1 - 1,75x_2 \quad (4)$$

Como no ponto estacionário tem-se: $\frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_1} = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_2} = \dots = \frac{\partial \hat{Y}}{\partial x_k} = 0$ (não há inclinação),

então se obtém um sistema de equações, o qual, quando resolvido, produz as coordenadas do ponto estacionário, que neste caso são:

$$x_{1s} = 1,6502$$

$$x_{2s} = -0,6049$$

Estes valores, em termos de variáveis originais, correspondem a 1412,6g/t e pH de 9,38, respectivamente.

Substituindo-se os valores de x_{1S} , x_{2S} no modelo proposto (equação 5.2), obtém-se o valor da resposta para o ponto estacionário (inclinação zero).

$$\hat{Y} = 89,82$$

Caracterização da superfície de resposta

A distância do ponto estacionário ao centro do projeto é dada pela seguinte equação.

$$D_S = \left(\sum_{i=1}^k x_{iS}^2 \right)^{1/2} = 1,7$$

O resultado numérico da equação mostra que o ponto estacionário está relativamente perto do centro do projeto. Portanto, a análise canônica representa bem a natureza da superfície.

O cálculo dos autovalores e dos autovetores correspondentes necessários para a caracterização das superfícies de resposta pela análise canônica, foram obtidos a partir das equações 3 e 4, todas divididas por dois, cujos resultados são:

Autovalores:

$$\lambda_1 = 0,9181$$

$$\lambda_2 = -1,8537$$

Autovetores:

$$[-0,3028; 0,9530]$$

$$[0,9530; 0,3028]$$

Portanto, a equação canônica é dada pela equação.

$$\hat{Y} = 89,82 + 0,9181W_1^2 - 1,8537W_2^2$$

onde W_1 e W_2 representam as variáveis independentes (dosagem de coletor e pH da polpa) na forma canônica. Estas variáveis em função das variáveis codificadas utilizando-se os autovetores são dadas pelas equações.

$$W_1 = -0,3028x_1 + 0,9530x_2$$

$$W_2 = 0,9530x_1 + 0,3028x_2$$

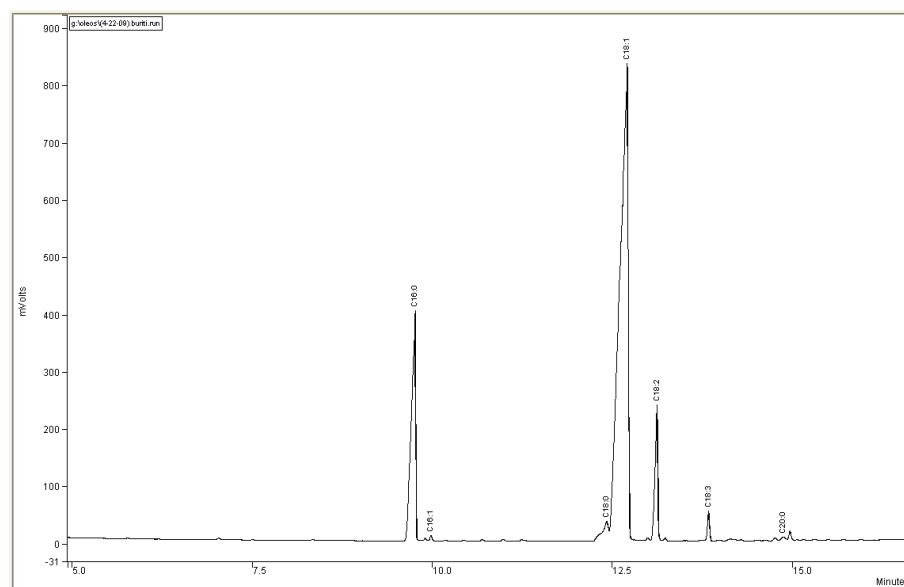
Pelos sinais e grandezas apresentados pelos autovalores, pode-se concluir que se trata de um “ponto de sela” na superfície de resposta ajustada pelo modelo. Isto está de acordo com a análise gráfica feita neste estudo para a recuperação de P_2O_5 .

As grandezas dos autovalores λ_1 e λ_2 , que são os coeficientes de W_1 e W_2 , respectivamente, na equação canônica indicam que a altura da superfície de resposta muda mais rapidamente ao longo do eixo W_2 do que ao longo do eixo W_1 , ao se afastar do ponto estacionário. Isto demonstra que a ordem de sensibilidade relativa da variável de resposta em consequência de alterações nas variáveis de entrada associadas às direções W_1 e W_2 é $x_1 < x_2$. Ou seja, a partir do ponto estacionário, a resposta recuperação de P_2O_5 é mais sensível à mudança no valor do pH da polpa do que da dosagem de coletor.

ANEXO I

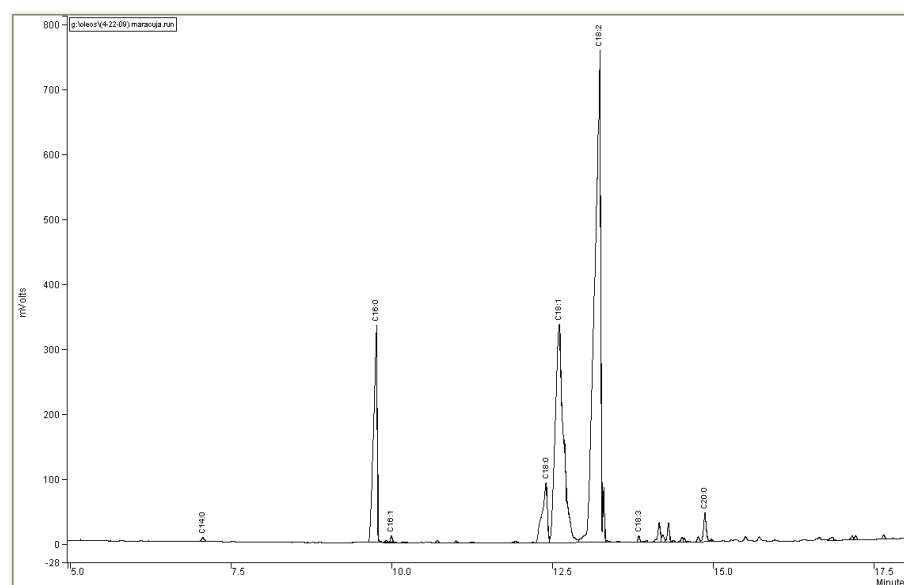
CROMATOGRAMA DOS ÓLEOS VEGETAIS

CROMATOGRAFIA DOS ÓLEOS VEGETAIS



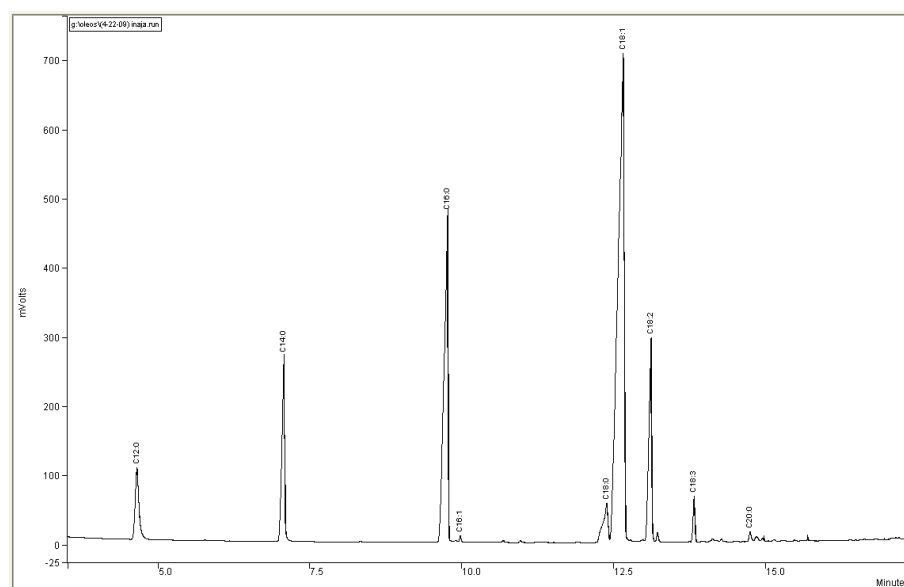
Cromatograma do óleo de buriti

Ácido graxo	símbolo	%
Palmítico	C16:0	17,44
Palmitoleico	C16:1	0,20
		0,11
Estearíco	C18:0	2,17
Oleico	C18:1	70,55
Linoleico	C18:2	7,03
Linolênico	C18:3	1,08
		0,18
		0,16
Araquídico	C20:0	0,27
		0,42
		0,39
Total		100



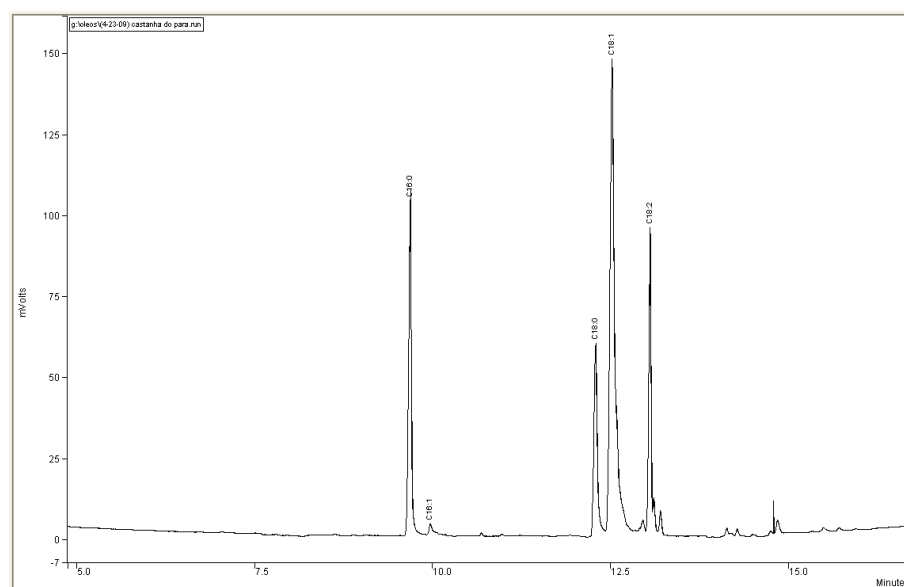
Cromatograma do óleo de maracujá

Ácido graxo	símbolo	%
Mirístico	C14:0	0,19
Palmítico	C16:0	12,56
Palmitoleico	C16:1	0,19
		0,10
Esteárico	C18:0	5,04
Oleico	C18:1	28,94
Linoleico	C18:2	48,82
Linolênico	C18:3	0,19
		0,80
		0,27
		0,65
		0,15
		0,12
		0,18
Araquídico	C20:0	1,22
		0,16
		0,16
		0,11
		0,14
Total		100



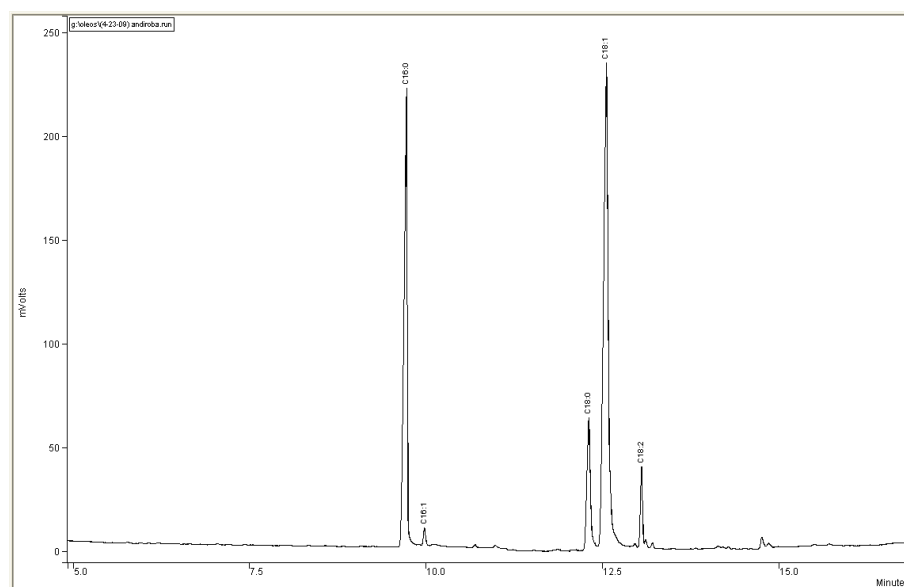
Cromatograma do óleo de inajá

Ácido graxo	símbolo	%
Láurico	C12:0	4,46
Mirístico	C14:0	8,26
Palmítico	C16:0	21,27
Palmitoleico	C16:1	0,15
Esteárico	C18:0	3,19
Oleico	C18:1	49,90
		0,19
Linoleico	C18:2	9,40
		0,35
Linolênico	C18:3	1,44
		0,19
		0,12
Araquídico	C20:0	0,38
		0,27
		0,14
		0,31
Total		100



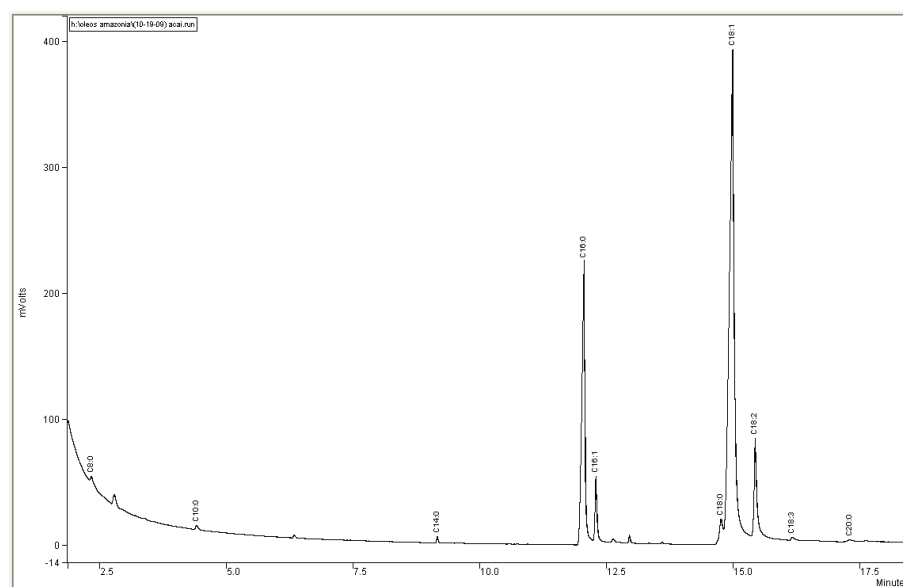
Cromatograma do óleo de castanha do Pará

Ácido graxo	símbolo	%
Palmítico	C16:0	18,13
Palmitoleico	C16:1	0,73
Estearico	C18:0	13,17
Oleico	C18:1	47,02
Linoleico	C18:2	1,92
		15,20
		2,20
		0,37
		0,41
		0,86
Total		100



Cromatograma do óleo de andiroba

Ácido graxo	símbolo	%
Palmítico	C16:0	31,28
Palmitoleico	C16:1	0,85
Estearico	C18:0	10,27
Oleico	C18:1	51,47
Linoleico	C18:2	5,40
		0,73
Total		100



Cromatograma do óleo de açai

Ácido graxo	símbolo	%
Caprílico	C8:0	0,42
		0,75
Cáprico	C10:0	0,26
Mirístico	C14:0	0,26
Palmítico	C16:0	21,75
Palmitoleico	C16:1	4,02
		0,40
		0,32
Esteárico	C18:0	2,07
Oleico	C18:1	61,65
Linoleico	C18:2	7,58
Linolênico	C18:3	0,22
Araquídico	C20:0	0,31
Total		100

ANEXO II

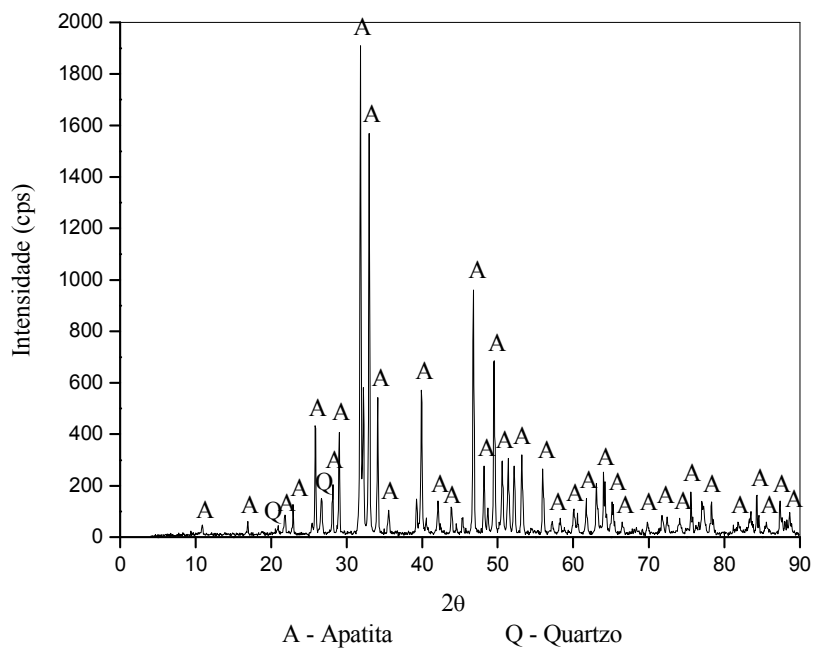
MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL DOS COLETORES AMAZÔNICOS

Medidas de tensão superficial em função da concentração de coletores amazônicos

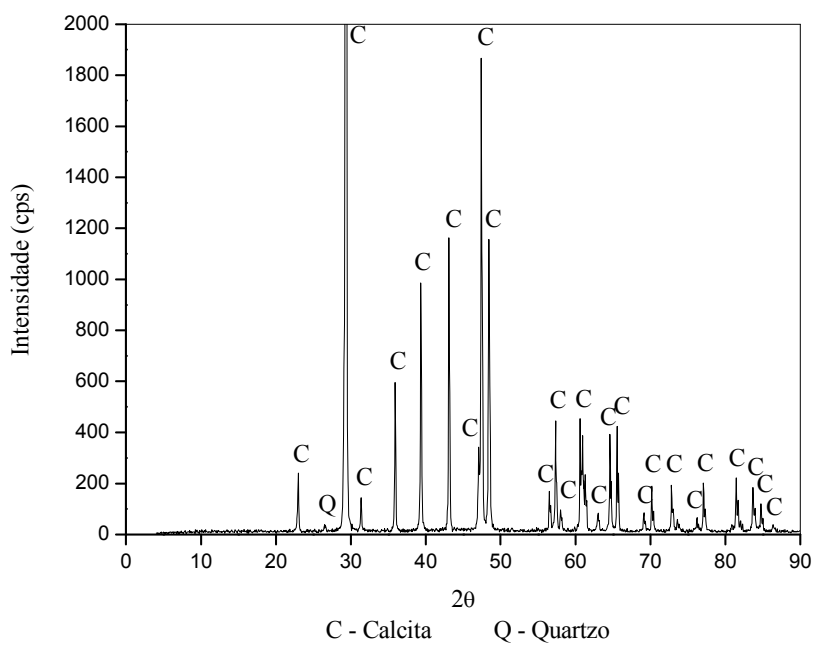
Buriti		Maracujá		Inajá		Castanha		Andiroba		Açaí	
Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)	Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)	Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)	Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)	Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)	Conc. coletor (mg/L)	Tensão superf. (mN/m)
0,00	71,5	0,00	71,7	0,0	71,4	0,00	71,7	0,00	71,6	0,00	71,5
22,00	52,0	4,75	61,4	13,2	56,6	5,80	62,9	2,50	70,5	5,85	62,9
23,90	48,7	7,10	57,7	16,2	56,5	11,60	59,6	5,00	66,2	11,75	60,0
24,35	48,7	16,55	59,8	22,0	50,3	17,40	57,9	10,10	62,2	17,60	57,5
26,40	46,0	18,90	59,9	24,3	49,0	23,20	56,9	20,35	58,9	23,50	56,0
27,75	45,2	21,25	57,7	26,4	48,3	29,00	56,7	25,50	57,3	29,35	53,9
33,50	42,8	23,65	57,3	27,7	48,3	34,75	53,1	30,60	56,1	35,20	51,8
36,40	41,7	23,65	53,3	30,4	48,8	40,55	49,0	40,85	51,3	41,10	46,7
39,25	39,4	26,00	52,4	33,5	49,0	46,35	48,9	43,10	49,9	46,95	45,9
39,25	39,7	28,35	52,6	36,4	48,2	52,15	47,1	51,10	48,3	52,85	45,1
45,00	38,1	33,10	50,9	39,2	47,8	55,05	45,7	53,70	47,3	58,70	41,1
50,75	35,1	33,10	50,2	42,1	45,9	57,95	43,6	53,70	47,4	63,35	41,0
65,00	34,0	37,80	49,3	47,9	45,2	60,00	38,6	56,25	47,2	84,45	36,9
80,00	33,8	42,55	48,6	48,8	42,6	70,00	35,1	61,35	45,0	105,60	34,4
100,75	33,6	47,25	47,4	49,7	43,1	80,00	33,1	61,35	45,7	126,70	32,7
120,90	32,0	47,25	48,8	50,7	43,1	90,00	32,4	64,60	44,6	147,80	32,6
141,05	32,0	68,40	42,4	60,0	43,5	100,00	32,1	84,15	40,5	168,90	32,7
161,20	32,0	91,20	38,3	80,0	44,0	110,00	32,0	107,70	38,5	190,05	32,7
181,35	32,3	114,00	35,1	100,0	42,8	120,00	32,0	129,25	36,0	-	-
201,50	32,3	136,75	33,9	120,0	42,5	130,00	32,0	150,80	33,7	-	-
-	-	159,55	33,9	140,0	43,0	140,00	32,0	172,30	33,7	-	-
-	-	182,35	33,9	180,0	42,8	150,00	32,0	193,85	33,7	-	-
-	-	205,15	33,9	-	-	160,00	32,0	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	170,00	32,0	-	-	-	-

ANEXO III

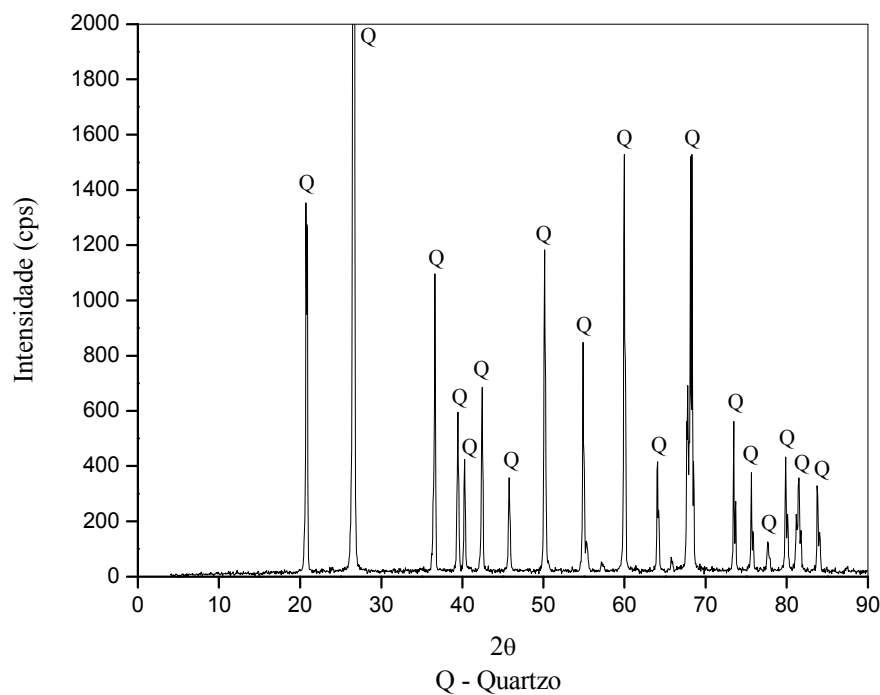
DRX E FRX DOS MINERAIS APATITA, CALCITA E QUARTZO



Difratograma da amostra de apatita.



Difratograma da amostra de calcita.



Difratograma da amostra de quartzo.

Este resultado é confirmado pelos resultados obtidos através da fluorescência de raios-X, mostrados na tabela abaixo.

Resultados obtidos por fluorescência de raios-X

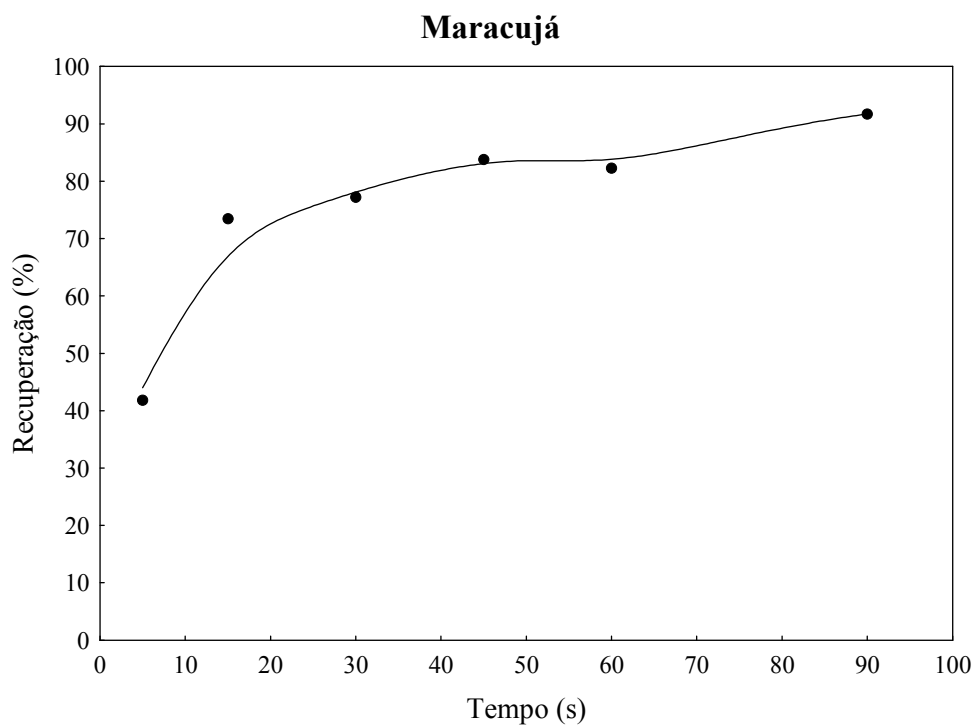
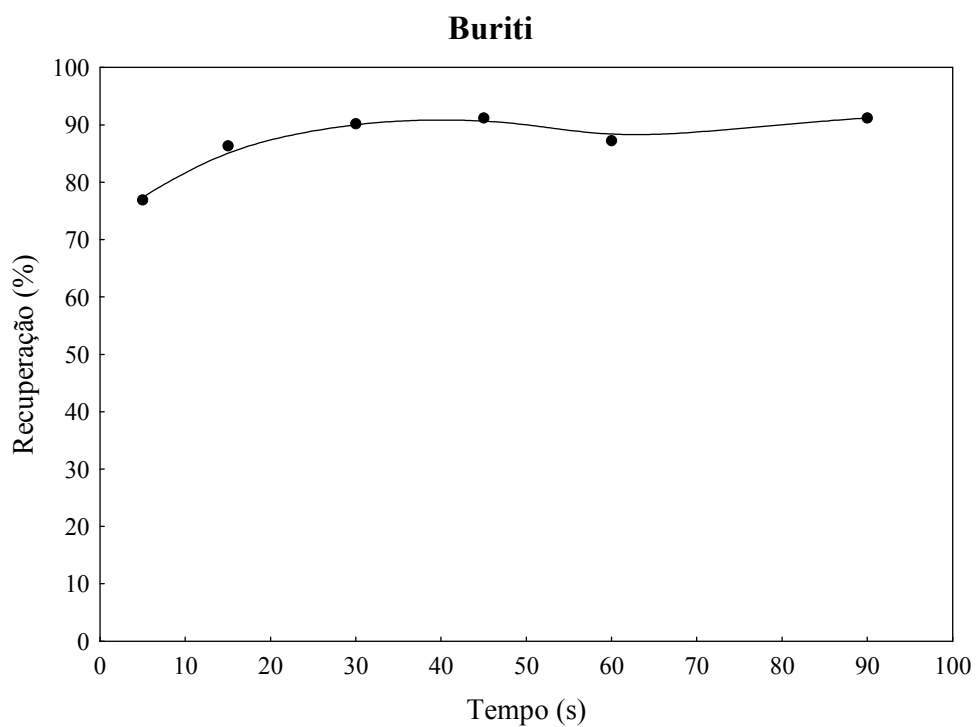
Mineral	Elemento Químico				
	Al	Ca	O	P	Si
Apatita		xx	xxx	xxx	x
Calcita		xxx	xxx		
Quartzo	x		xxx		xxx

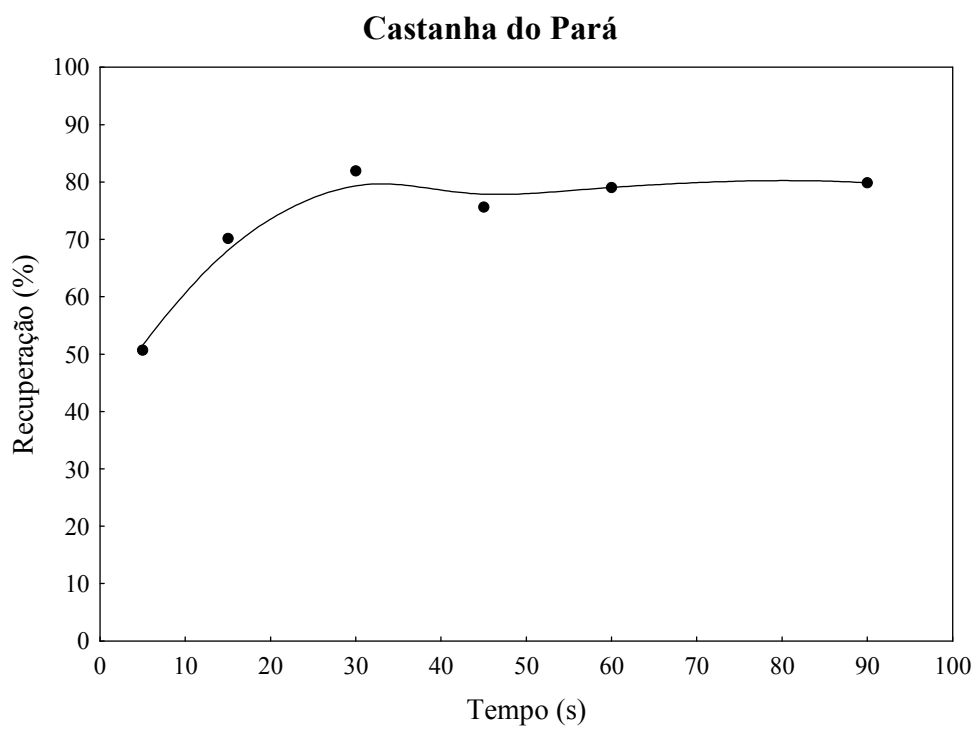
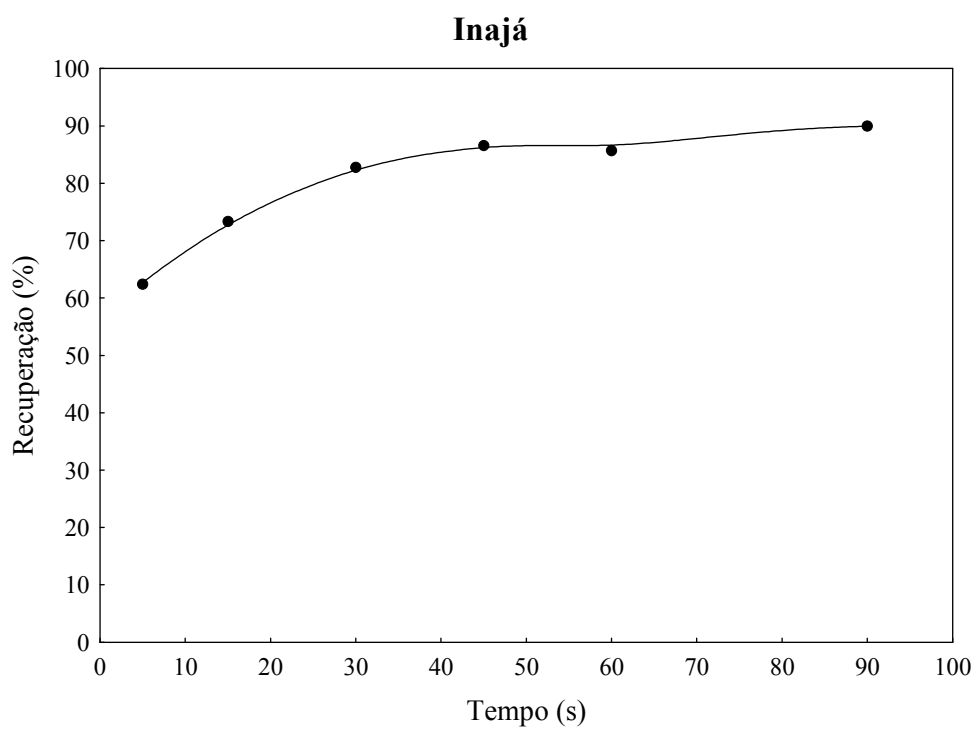
x – baixo xx – médio xxx – alto

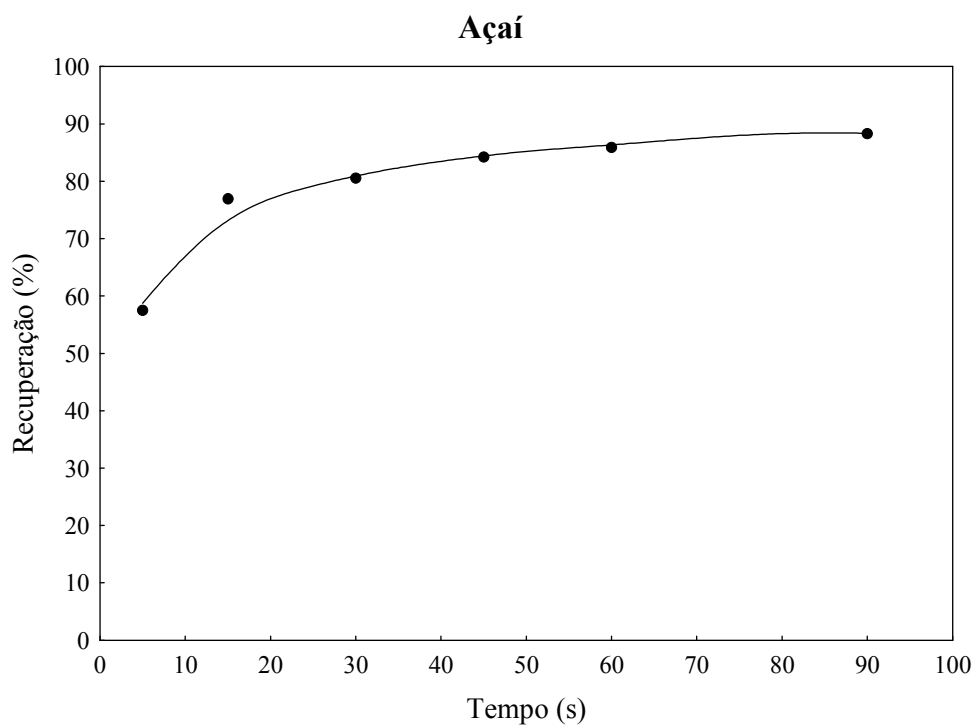
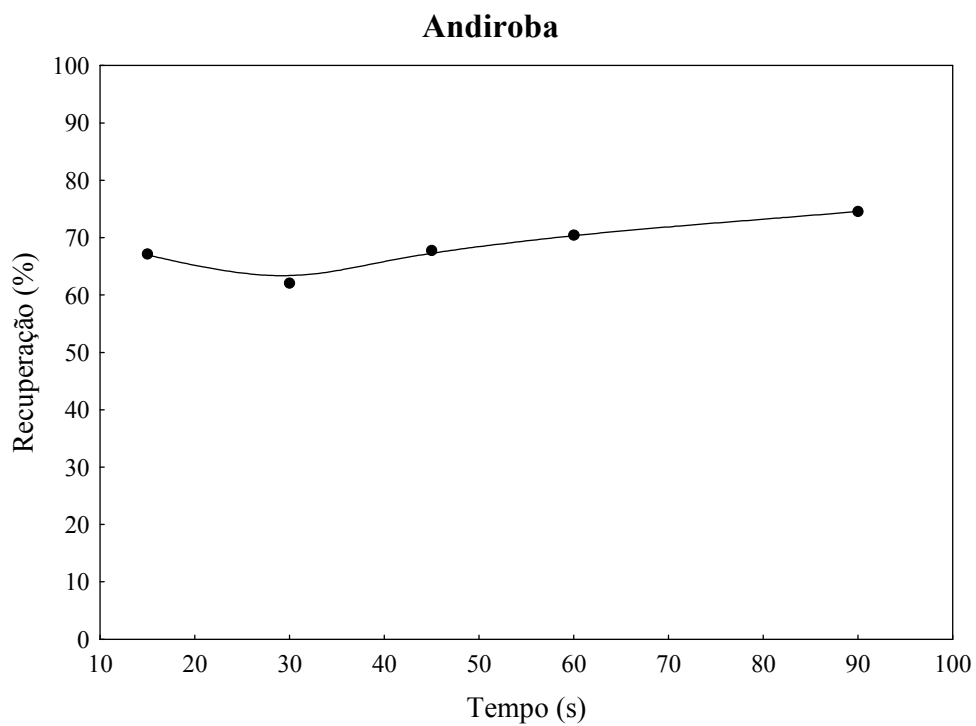
Pelos difratogramas, conclui-se que as amostras minerais usadas neste trabalho, apatita e calcita, são praticamente puras, com pequena quantidade do mineral quartzo. Já o mineral quartzo apresenta-se totalmente puro.

ANEXO IV

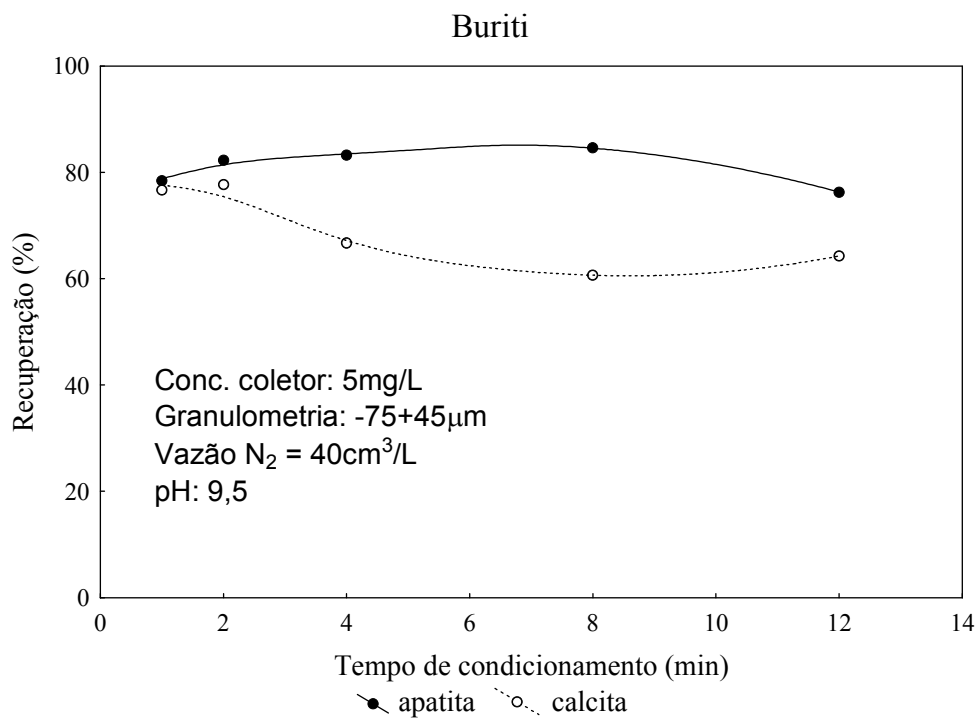
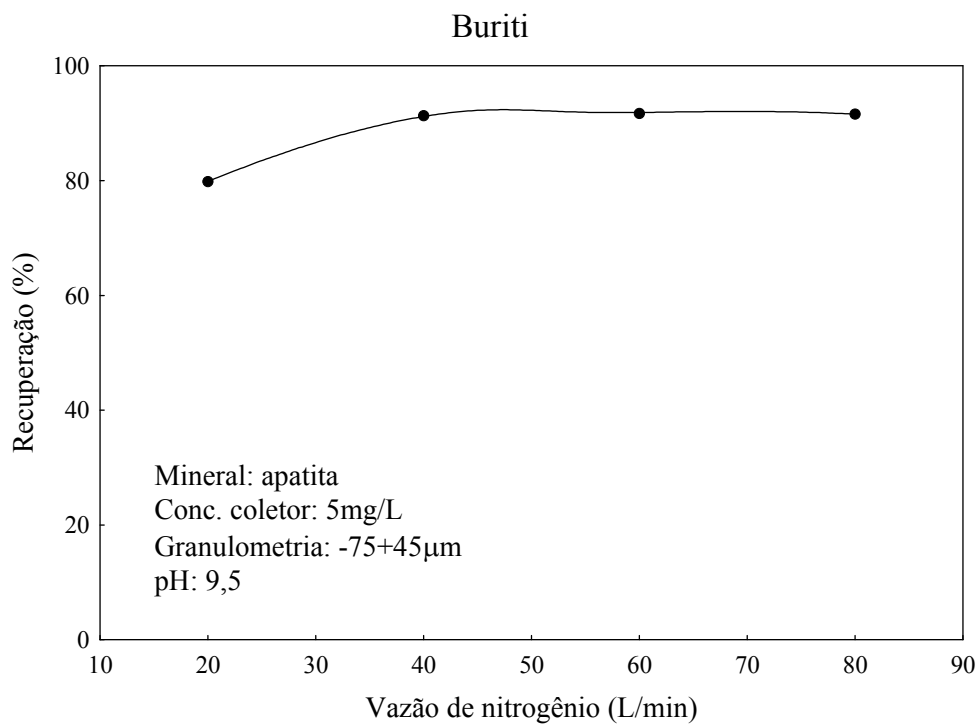
TESTES PRELIMINARES DE MICROFLOTAÇÃO

Ensaio de flotabilidade em função tempo (Apatita)





Pelos resultados apresentados nos gráficos das figuras, conclui-se que o tempo padrão normalmente usado nos estudos de microflotação de 1 min, é o mais adequado para os ensaios de microflotação.



ANEXO V

TESTES DE MICROFLOTAÇÃO

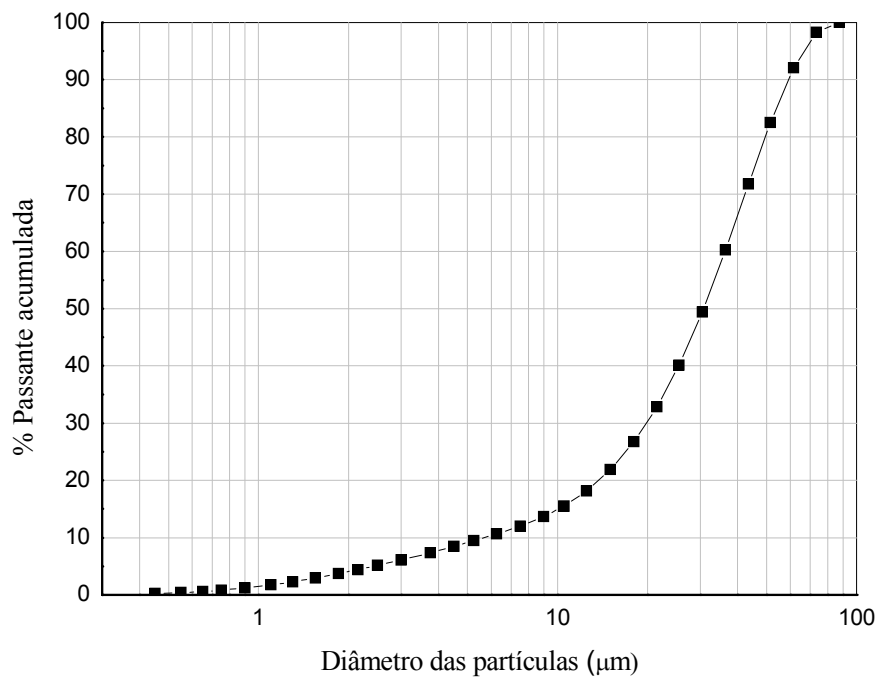
Microflotação em tubo de Hallimond variando a concentração de coletor

Buriti						Maracujá					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)
0,10	1,21	0,10	0,02	0,10	0,02	0,10	2,72	0,10	0,87	0,10	1,42
0,25	1,25	0,25	0,05	0,25	0,33	0,25	4,12	0,25	1,51	0,25	1,71
0,50	9,25	0,50	2,63	0,50	1,16	0,50	5,23	0,50	2,25	0,50	0,82
1,00	86,39	1,00	32,37	1,00	6,54	1,00	56,35	1,00	12,90	1,00	5,74
2,50	98,93	2,5	33,36	2,50	2,13	2,5	77,26	2,5	23,17	2,50	2,93
5,00	93,12	5,00	26,09	5,00	5,73	5,00	94,90	5,00	51,35	5,00	8,12
Inajá						Castanha					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)
0,10	5,28	0,10	3,70	0,10	0,01	0,10	3,57	0,10	1,83	0,10	1,83
0,25	7,40	0,25	4,94	0,25	0,10	0,25	4,02	0,25	3,23	0,25	1,31
0,50	9,92	0,50	3,81	0,50	1,16	0,50	11,73	0,50	2,76	0,50	1,35
1,00	68,03	1,00	17,16	1,00	8,14	1,00	66,46	1,00	17,36	1,00	6,19
2,50	93,30	2,50	17,69	2,50	0,39	2,50	81,11	2,50	18,35	2,50	5,33
5,00	95,51	5,00	23,96	5,00	4,17	5,00	96,74	5,00	22,59	5,00	4,14
Andiroba						Açaí					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)	Conc. Coletor (mg/L)	Recup. (%)
0,10	4,43	0,10	1,88	0,10	0,03	0,10	3,91	0,10	2,05	0,10	0,14
0,25	6,38	0,25	1,69	0,25	0,10	0,25	5,22	0,25	1,69	0,25	0,15
0,50	11,42	0,50	2,78	0,50	1,15	0,50	17,61	0,50	3,94	0,50	1,17
1,00	82,41	1,00	10,20	1,00	6,97	1,00	72,84	1,00	16,31	1,00	5,22
2,50	94,84	2,50	8,84	2,50	4,28	2,50	99,31	2,50	10,41	2,50	3,89
5,00	98,47	5,00	9,78	5,00	4,17	5,00	98,65	5,00	22,12	5,00	3,84

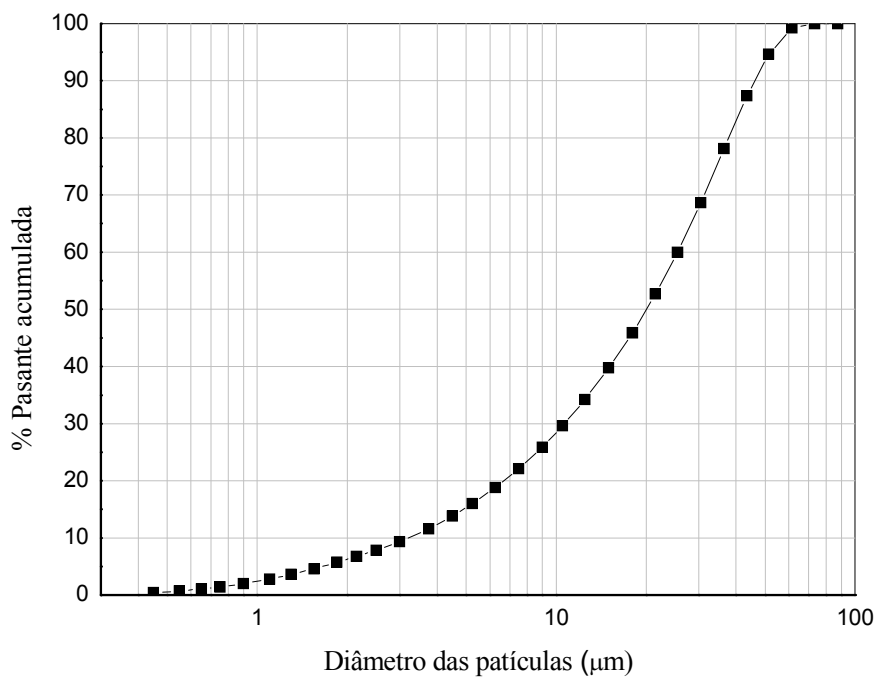
ANEXO VI

MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

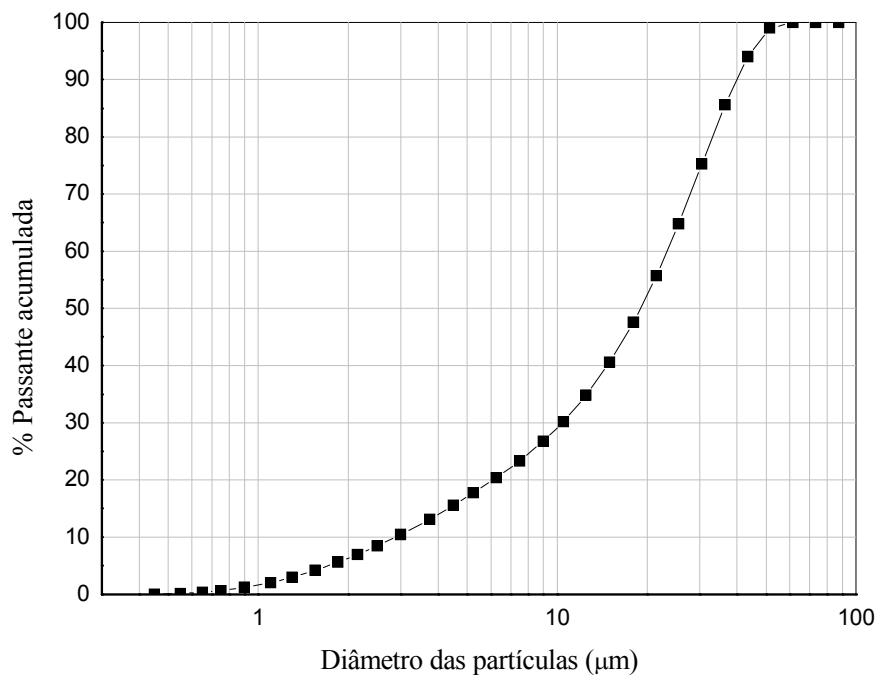
Análise granulométrica dos minerais usados nas medidas de potencial zeta



Distribuição granulométrica da apatita



Distribuição granulométrica da calcita



Distribuição granulométrica do quartzo.

Medidas de potencial zeta em função do pH dos minerais puros

Apatita		Calcita		Quartzo	
pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)
7,18	-18,3	7,7	-8,81	5,15	-19,2
7,92	-19,5	7,89	-8,84	7,7	-31,8
8,48	-20,3	8,47	-11,8	8,89	-27,4
9,57	-21,3	8,87	-18,4	9,6	-38,4
10,15	-35,9	9,37	-18,3	9,89	-37,1
10,96	-36	9,96	-20,4	10,29	-41,9
-	-	10,81	-20,3	-	-

Medidas de potencial zeta em função do pH na presença dos coletores amazônicos

Buriti						Maracujá					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)
8,76	-19,3	8,00	-22,8	4,63	-50,5	7,76	-19,4	8,67	-17,2	5,00	-40,5
8,82	-21,8	8,50	-27,2	5,43	-47,2	8,89	-21,0	8,98	-16,0	6,72	-45,8
9,10	-21,9	9,36	-29,3	6,25	-46,1	9,22	-29,2	9,28	-18,3	7,24	-50,2
9,30	-25,3	9,87	-28,2	7,55	-48,6	9,63	-33,2	9,69	-17,8	8,29	-43,6
9,57	-31,0	10,50	-30,1	7,95	-46,3	10,21	-32,4	9,84	-20,1	9,72	-40,3
9,76	-33,4	10,70	-33,4	8,91	-53,7	10,72	-30,6	10,11	-25,3	-	-
10,32	-27,7	-	-	9,46	-54,1	-	-	10,65	-26,3	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	10,95	-27,4	-	-
Inajá						Castanha					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)
7,63	-29,1	9,00	-15,4	5,02	-49,8	7,73	-23,3	8,43	-9,4	4,74	-38,9
8,54	-34,1	9,46	-20,0	5,89	-43,5	8,07	-24,9	8,75	-12,2	6,09	-48,2
9,35	-35,4	9,67	-18,0	6,82	-44,7	8,64	-30,5	8,96	-19,4	6,69	-44,0
9,76	-39,4	9,72	-20,0	7,85	-37,1	9,20	-34,0	9,15	-20,1	7,26	-39,6
10,20	-31,2	10,04	-19,8	8,64	-42,4	9,60	-35,9	9,63	-22,3	7,96	-40,4
10,69	-31,1	10,46	-24,4	9,13	-43,2	10,23	-33,8	9,88	-23	9,22	-61,0
-	-	10,80	-28,2	9,38	-46,8	10,38	-32,1	10,35	-27,8	9,70	-54,3
-	-	-	-	-	-	-	-	10,70	-30	-	-
Andiroba						Açaí					
Apatita		Calcita		Quartzo		Apatita		Calcita		Quartzo	
pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)	pH	Potencial Zeta (mV)
7,07	-37,2	8,51	-17,2	5,22	-19,2	7,72	-18,1	8,20	-18,2	4,85	-34,8
7,44	-41,8	9,33	-18,9	6,71	-37,0	8,26	-31,9	8,83	-21,6	6,12	-39,7
8,14	-43,5	9,69	-20,5	6,84	-36,2	8,34	-31,2	9,05	-22,9	6,77	-41,3
9,98	-43,8	10,08	-20,0	8,41	-43,5	9,18	-31,6	9,63	-21,2	7,89	-44,8
-	-	10,25	-24,9	9,48	-55,2	9,54	-31,2	10,28	-26,1	9,30	-39,2
-	-	10,95	-23,1	-	-	9,79	-30,8	10,80	-35,8	9,88	-56,8
-	-	-	-	-	-	9,87	-31,8	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	10,28	-25,0	-	-	-	-

ANEXO VII

CONDIÇÕES E RESULTADOS DOS TESTES DE FLOTAÇÃO EM BANCADA

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-1					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 923,4 g/t de óleo de buriti								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Buriti	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,7	10,0	-	138,5	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	923,4	11,5	-
Flotação	4,0	24,7	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	211,2	39,0	27,00	21,60	8,20	59,4	42,0	14,2
Rejeito	330,3	61,0	11,80	19,10	31,80	40,6	58,0	85,8
Alimentação	541,5	100,0	17,73	20,08	22,59	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-2					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 943,2 g/t de óleo de maracujá								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	141,5	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	943,2	11,8	-
Flotação	4,0	24,3	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	355,2	67,0	22,50	26,70	11,00	87,2	89,7	31,3
Rejeito	174,9	33,0	6,70	6,23	49,00	12,8	10,3	68,7
Alimentação	530,1	100,0	17,29	19,95	23,54	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-3					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 950,0 g/t de óleo de inajá								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Inajá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	142,5	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	950,0	11,9	-
Flotação	4,0	24,2	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	170,0	32,3	28,40	15,40	8,21	54,1	26,3	13,2
Rejeito	356,3	67,7	11,50	20,60	25,80	45,9	73,7	86,8
Alimentação	526,3	100,0	16,96	18,92	20,12	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-4					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 931,6 g/t de óleo de castanha do Pará								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Castanha	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,7	10,0	-	139,7	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	931,6	11,6	-
Flotação	4,0	24,5	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	330,6	61,6	23,60	27,50	9,10	86,1	86,2	23,7
Rejeito	206,1	38,4	6,12	7,08	47,10	13,9	13,8	76,3
Alimentação	536,7	100,0	16,89	19,66	23,69	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-5					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 931,6 g/t de óleo de andiroba								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Andiroba	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,7	10,0	-	139,7	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	931,6	11,6	-
Flotação	4,0	24,5	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	153,5	28,6	27,00	21,10	8,12	45,0	34,0	11,5
Rejeito	383,2	71,4	13,20	16,40	25,14	55,0	66,0	88,5
Alimentação	536,7	100,0	17,15	17,74	20,27	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-6					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 941,6 g/t de óleo de açaí								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Açaí	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	141,2	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	941,6	11,8	-
Flotação	4,0	24,3	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	257,5	48,5	24,60	25,30	8,70	67,7	59,5	18,8
Rejeito	273,5	51,5	11,05	16,24	35,51	32,3	40,5	81,2
Alimentação	531,0	100,0	17,62	20,63	22,51	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-7					23 Setembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 925,6 g/t de óleo de soja								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Soja	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,7	10,0	-	138,8	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,5	10,0	-	-	925,6	11,6	-
Flotação	4,0	24,6	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	371,1	68,7	22,80	27,11	9,43	94,3	93,8	26,6
Rejeito	169,1	31,3	3,00	3,90	57,00	5,7	6,2	73,4
Alimentação	540,2	100,0	16,60	19,85	24,32	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-8					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 790,1 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 9,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	9,0	-	158,0	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,7	9,0	-	-	790,1	13,2	-
Flotação	4,0	22,5	9,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	282,9	59,6	22,20	26,70	7,71	76,2	83,6	20,4
Rejeito	191,7	40,4	10,23	7,70	44,39	23,8	16,4	79,6
Alimentação	474,6	100,0	17,37	19,03	22,53	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-9					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1286,8 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 9,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	9,0	-	154,4	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,1	9,0	-	-	1286,8	12,9	-
Flotação	4,0	22,9	9,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	324,0	66,7	22,30	27,50	8,94	87,5	91,7	27,3
Rejeito	161,7	33,3	6,40	5,00	47,60	12,5	8,3	72,7
Alimentação	485,7	100,0	17,00	20,01	21,82	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-10					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 742,4 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 11,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	11,0	-	148,5	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,7	11,0	-	-	742,4	12,4	-
Flotação	4,0	22,5	11,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	326,8	64,7	23,10	26,60	10,00	87,0	90,0	28,1
Rejeito	178,3	35,3	6,35	5,40	46,99	13,0	10,0	71,9
Alimentação	505,1	100,0	17,19	19,12	23,06	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-11					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1251,5 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 11,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	11,0	-	150,2	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,1	11,0	-	-	1251,5	12,5	-
Flotação	4,0	21,8	11,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	359,1	71,9	22,12	28,53	11,92	91,9	93,0	38,4
Rejeito	140,3	28,1	5,00	5,50	49,00	8,1	7,0	61,6
Alimentação	499,4	100,0	17,31	22,06	22,34	100,0	100,0	100,0

TESTE DE FLOTAÇÃO								
Teste: T-12					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1044,7 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 10,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	78,4	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,4	10,0	-	-	1044,7	13,1	-
Flotação	4,0	20,9	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	314,4	65,7	23,10	27,60	8,90	87,7	88,1	26,2
Rejeito	164,2	34,3	6,22	7,11	48,00	12,3	11,9	73,8
Alimentação	478,6	100,0	17,31	20,57	22,31	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-13					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1043,6 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 10,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	78,3	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,4	10,0	-	-	1043,6	13,0	-
Flotação	4,0	20,7	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	320,5	66,9	22,80	27,50	9,28	87,1	88,8	28,4
Rejeito	158,6	33,1	6,83	7,04	47,30	12,9	11,2	71,6
Alimentação	479,1	100,0	17,51	20,73	21,86	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-14					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1036,9 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 10,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	77,8	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,4	10,0	-	-	1036,9	13,0	-
Flotação	4,0	20,6	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	316,8	65,7	22,90	27,90	8,70	87,1	89,0	26,9
Rejeito	165,4	34,3	6,50	6,60	45,30	12,9	11,0	73,1
Alimentação	482,2	100,0	17,27	20,59	21,25	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-15					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1372,5 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 10,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	76,0	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,0	10,0	-	-	1372,5	12,7	-
Flotação	4,0	20,8	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	332,3	67,4	23,30	25,80	9,50	91,3	90,7	28,6
Rejeito	160,8	32,6	4,60	5,50	49,00	8,7	9,3	71,4
Alimentação	493,1	100,0	17,20	19,18	22,38	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-16					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 647,6 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 10,0								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	10,0	-	75,1	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,8	10,0	-	-	647,6	12,5	-
Flotação	4,0	20,8	10,0	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	287,5	57,6	23,51	26,20	8,40	78,4	78,4	21,8
Rejeito	211,6	42,4	8,80	9,80	41,01	21,6	21,6	78,2
Alimentação	499,1	100,0	17,27	19,24	22,23	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-17					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 992,1 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 11,4								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	11,4	-	74,4	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,4	11,4	-	-	992,1	12,4	-
Flotação	4,0	20,9	11,4	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	376,5	74,7	22,20	23,50	13,60	93,7	94,3	45,0
Rejeito	127,5	25,3	4,39	4,20	49,00	6,3	5,7	55,0
Alimentação	504,0	100,0	17,70	18,62	22,55	100,0	100,0	100,0

T E S T E D E F L O T A Ç Ã O								
Teste: T-18					9 Novembro 2011			
Objetivo: Realizar a flotação utilizando 1078,1 g/t de óleo de maracujá e pH igual a 8,6								
Etapa	Condições				Reagentes (g/t)			
	Tempo (min)	% de Sólidos	pH	-	Fécula de Mandioca	Óleo de Maracujá	Flotanol D25	-
Condicionamento I	5,0	49,6	8,6	-	80,9	-	-	-
Condicionamento II	5,0	48,3	8,6	-	-	1078,1	13,5	-
Flotação	4,0	19,7	8,6	-	-	-	-	-
R E S U L T A D O S								
Produto	Peso		Teor (%)			Recuperação (%)		
	(g)	(%)	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	CaCO ₃	SiO ₂
Concentrado	303,8	65,5	22,80	28,41	8,60	85,0	89,8	25,8
Rejeito	160,0	34,5	7,64	6,13	46,99	15,0	10,2	74,2
Alimentação	463,8	100,0	17,57	20,72	21,84	100,0	100,0	100,0