

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,**  
**MATERIAIS E DE MINAS**

Dissertação de Mestrado

Caracterização Do Óleo De Patauá E Utilização Para Obtenção De  
Um Reagente Coletor Para A Flotação De Minério Fosfático

Aluna: Priscila Silva de Oliveira  
Orientador: Prof. Herman Sander Mansur, PhD.  
Coorientador: Antônio Eduardo Clark Peres, PhD.

Fevereiro/2017

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA,**  
**MATERIAIS E DE MINAS**

Dissertação de Mestrado

**Caracterização Do Óleo De Patauá E Utilização Para Obtenção De  
Um Reagente Coletor Para A Flotação De Minério Fosfático**

Dissertação de Mestrado 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 Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Área de concentração: Tecnologia Mineral

Orientador: Prof. Herman Sander Mansur, PhD.

Coorientador: Prof. Antônio Eduardo Clark Peres, PhD.

Belo Horizonte  
Escola de Engenharia  
Fevereiro/2017

O48c

Oliveira, Priscila Silva de.

Caracterização do óleo de patauá e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático [manuscrito] / Priscila Silva de Oliveira. - 2017.

xviii, 153 f., enc.: il.

Orientador: Herman Sander Mansur.

Coorientador: Antônio Eduardo Clark Peres.

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

Anexos: f. 137 -153.

Bibliografia: f. 125 -136.

1. Engenharia de minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Óleos e gorduras - Teses. 4. Patauá - Teses. 5. Ácidos graxos - Teses. 6. Adsorção - Teses. 7. Fosfatos - Minas e mineração - Teses. I. Mansur, Herman Sander, 1962 -. II. Peres, Antônio Eduardo Clark. III. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. IV. Título.

CDU: 622(043)

*Dedico este trabalho aos meus pais Luiz Antonio e Eurides e ao meu irmão Luiz Guilherme por todo o apoio, incentivo e amor presentes em toda a minha trajetória e apesar da distância.*

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me possibilitado viver sonhos maiores do que havia sonhado para mim. Seu amor e misericórdia infinitos são a razão de ter chegado até aqui.

Aos meus pais, Luiz Antonio e Eurides, por serem meus melhores amigos e me apoiarem em meus planos. Seu exemplo e seu amor me ensinaram a ser a pessoa que sou e me fortaleceram em toda a minha trajetória.

Ao meu irmão, Luiz Guilherme, por sempre me mostrar que devo confiar em mim mesma e nunca me abalar diante das adversidades.

Ao meu orientador, professor Herman Sander Mansur, por apostar em meu potencial e trabalho. Seus ensinamentos ultrapassam as barreiras do conhecimento acadêmico e me auxiliarão a ser a profissional e pessoa que almejo ser.

Ao meu coorientador, professor Antônio Eduardo Clark Peres, por ter igualmente acreditado em mim, me avalizado e possibilitado desenvolver este projeto. É uma honra poder aprender de alguém que é referência no seu campo de atuação.

Aos demais professores do PPGEM, em especial professor Paulo Roberto Gomes Brandão, pelo conhecimento transmitido.

À Dra. Alexandra Ancelmo Piscitelli Mansur, por sua disposição em realizar várias análises necessárias a este trabalho.

Aos funcionários do departamento, pelo auxílio e boa vontade, os quais, sem dúvidas, tornaram a execução deste trabalho mais fácil. Em especial: Aparecida Pacheco, Andréia Bicalho, Isabel de Sousa, Alberto Lúcio e Breno.

Ao Dr. Rodrigo Oscar de Albuquerque por ceder não somente a amostra de minério utilizada nos ensaios, mas também o seu tempo para me auxiliar nos ensaios de flotação em bancada. Agradeço a sua generosidade e atenção.

À Dra. Vany Ferraz do Departamento de Química pela análise cromatográfica do óleo vegetal.

Aos colegas do LASMAT: Nádia, Fernanda, Isadora, Patrícia, Anderson, Vítor e Fábio, pela ajuda e colaboração nesta tarefa. Foi muito importante cada ensinamento no laboratório e todo o auxílio oferecido.

Aos meus queridos amigos de convívio na sala da Pós-Graduação: Dircilene, Daniella, Ana Cláudia, Leandro e Mário, por tornarem os difíceis dias mais leves. Foi um prazer dividir momentos de preocupação, conforto e, principalmente, muitos risos com vocês.

E, por fim, à CAPES, CNPq, FAPEMIG, FINEP – CTINFRA pelo suporte financeiro, pelas instalações e equipamentos necessários à realização deste projeto.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b>	<b>22</b>
2.1	OBJETIVO GERAL	22
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	22
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>23</b>
3.1	ÓLEOS VEGETAIS	23
3.1.1	<b>Triglicerídeos</b>	<b>24</b>
3.1.2	<b>Ácidos graxos</b>	<b>26</b>
3.1.3	<b>Óleo de patauá</b>	<b>28</b>
3.2	DEPÓSITOS FOSFÁTICOS	31
3.2.1	<b>Depósito de Itataia - CE</b>	<b>34</b>
3.3	USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO	36
3.3.1	<b>Saponificação</b>	<b>38</b>
3.3.2	<b>Mecanismo de adsorção</b>	<b>40</b>
3.3.2.1	Conformação do carboxilato de cálcio	42
3.3.3	<b>Fatores que influenciam a eficiência de coletores derivados de ácidos graxos</b>	<b>45</b>
3.3.4	<b>Seletividade</b>	<b>48</b>
3.3.4.1	Utilização de amido de milho como depressor na flotação direta	50
3.4	ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OLEATO DE SÓDIO EM MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)	59
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>61</b>
4.1	MATERIAIS	62
4.2	PROCEDIMENTOS	63
4.2.1	<b>Caracterização do óleo vegetal</b>	<b>63</b>

4.2.1.1	Análise da composição em ácidos graxos	63
4.2.1.2	Índice de iodo	64
4.2.1.3	Índice de saponificação	66
4.2.1.4	Índice de acidez ou ácidos graxos livres	68
<b>4.2.2</b>	<b>Obtenção e caracterização do reagente coletor</b>	<b>69</b>
4.2.2.1	Saponificação	69
4.2.2.2	Grau de saponificação	69
4.2.2.3	Concentração micelar crítica	70
<b>4.2.3</b>	<b>Caracterização das amostras minerais</b>	<b>70</b>
4.2.3.1	Fluorescência de Raios X (XRF)	70
4.2.3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)	71
4.2.3.3	Difração de Raios X (XRD)	71
4.2.3.4	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	71
4.2.3.5	Análise térmica	72
<b>4.2.4</b>	<b>Caracterização do minério</b>	<b>72</b>
4.2.4.1	Fluorescência de Raios X (XRF)	72
4.2.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)	72
4.2.4.3	Difração de Raios X (XRD)	73
4.2.4.4	Massa específica	73
4.2.4.5	Análise granulométrica	73
<b>4.2.5</b>	<b>Estudos fundamentais</b>	<b>74</b>
4.2.5.1	Microflotação	74
4.2.5.2	Potencial Zeta	76
4.2.5.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	76
<b>4.2.6</b>	<b>Estudos em escala de bancada</b>	<b>77</b>

<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>79</b>
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL	79
5.1.1	Perfil de ácidos graxos	79
5.1.2	Propriedades químicas do óleo: índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez	81
5.2	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE COLETOR	82
5.2.1	Grau de saponificação	82
5.2.2	Obtenção do reagente em pó	84
5.2.3	Concentração micelar crítica	86
5.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS	88
5.3.1	Apatita	88
5.3.2	Quartzo	91
5.3.3	Calcita	92
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO	95
5.4.1	Fluorescência de Raios X (XRF)	95
5.4.2	Difração de Raios X (XRD)	96
5.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Dispersiva em Energia (EDS)	97
5.4.4	Massa específica do minério	99
5.5	ESTUDOS FUNDAMENTAIS	101
5.5.1	Microflotação	101
5.5.1.1	Variação da concentração de coletor	101
5.5.1.2	Variação do pH	104
5.5.2	Potencial zeta	106
5.5.3	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	111
5.6	ESTUDOS EM ESCALA DE BANCADA	117
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>121</b>
<b>7</b>	<b>CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA</b>	<b>123</b>

7.1	Trabalhos completos publicados em Anais de Congressos Nacionais	123
<b>8</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>124</b>
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>125</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Produção mundial de rocha fosfática desde 1990.	19
Figura 3.1 - Molécula de triglicerídeo composta por três tipos de ácidos graxos (palmítico, oleico e $\alpha$ -linolênico).	25
Figura 3.2 - Moléculas dos ácidos graxos (a) esteárico e (b) oleico.	26
Figura 3.3 - Palmeira de patauá	28
Figura 3.4 - Frutos do patauazeiro.	29
Figura 3.5 - Localização das principais áreas produtoras de fosfato e alguns depósitos conhecidos que ainda não estão em operação.	32
Figura 3.6 - Colofanito (A) maciço associado a mármore brechóide; (B) associado a brechas carbonosas; e (C) disseminado em rochas calcissilicáticas.	35
Figura 3.7 - Reação de saponificação.	39
Figura 3.8 - Estrutura proposta para a adsorção de camada de oleato.	42
Figura 3.9 - Modos de coordenação de complexos carboxilato-metal monovalente.	43
Figura 3.10 - Esquema de arranjo molecular na camada de adsorção de oleato próxima à superfície da apatita.	45
Figura 3.11 - Distribuição das espécies em solução aquosa em função do pH para concentrações de oleato de $10^{-6}$ , $10^{-5}$ e $10^{-4}$ mol.L <sup>-1</sup> .	46
Figura 3.12 - Dissociação do sal sódico de ácido graxo.	46
Figura 3.13 - Efeito da presença de sobrenadantes no potencial zeta e ponto isoelétrico dos minerais apatita e calcita.	49
Figura 3.14 - Representação das cadeias da amilose (A) e da amilopectina (B).	51
Figura 3.15 - Formação do complexo polímero-metal em superfície mineral .	55
Figura 3.16 - Correlação entre o ponto isoelétrico de minerais e o pH de máxima adsorção de dextrina.	56
Figura 3.17 - Relação entre as distâncias dos sítios Ca <sup>2+</sup> em superfície e os grupos hidroxila do amido.	58
Figura 4.1 - Obtenção do reagente coletor e ensaios fundamentais e em escala de bancada.	61
Figura 4.2 - Caracterização dos materiais utilizados no estudo.	62
Figura 4.3 - Processo para obtenção dos FAMEs.	64
Figura 4.4 - Reação de halogenação entre ácidos graxos insaturados e cloreto de iodo.	65

Figura 5.1 - Espectros do óleo vegetal e dos produtos líquido e sólido da reação de saponificação. (a) Óleo vegetal; (b) produto sólido (retido); (c) produto líquido (filtrado).	83
Figura 5.2 - Espectros do produto sólido da saponificação antes (a) e após (b) secagem.	85
Figura 5.3 - Variação da tensão superficial com a concentração do coletor em pH 10,0.	86
Figura 5.4 - Incompatibilidade das cadeias hidrocarbônicas resultando em aumento da distância intermolecular.	87
Figura 5.5 - Espectro de FTIR da amostra de apatita.	89
Figura 5.6 - A) Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de apatita; B) Inclusão de quartzo; C) Inclusão de monazita.	91
Figura 5.7 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de quartzo.	92
Figura 5.8 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de calcita.	94
Figura 5.9 - Difratograma do minério proveniente da jazida de Santa Quitéria – CE. Ap: apatita; Q: quartzo; C: calcita; F: flogopita; M: montmorilonita; B: biotita; Al: albita; An: anfibólios.	97
Figura 5.10 - Fases minerais presentes na amostra de Itataia: (1) óxido de ferro ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ); (2) apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ ]; (3) anfibólio; (4) flogopita [ $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3\text{Si}$ ]; (5a) apatita; (5b) quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); (6) quartzo; (7) dolomita [ $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ ]; (8) calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); (9) albita ( $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)\text{-Ab}_{90}\text{An}_{10}$ ); (10) biotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ); (11) montmorilonita [ $(\text{AlMg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ].	98
Figura 5.11 - Inclusão de urânio associada à partícula de apatita.	99
Figura 5.12 - Curva de distribuição granulométrica da amostra de minério de Itataia.	100
Figura 5.13 - Recuperação dos minerais apatita, calcita e quartzo em função da variação da concentração do reagente coletor.	102
Figura 5.14 - Recuperação dos minerais apatita, calcita e quartzo em função da variação do pH.	104
Figura 5.15 - Mecanismos de interação da superfície da apatita com as espécies de oleato presentes em solução conforme o pH.	105
Figura 5.16 – Potencial zeta da amostra de apatita.	107
Figura 5.17 - Potencial zeta da amostra de calcita.	109
Figura 5.18 - Potencial zeta do quartzo.	110

- Figura 5.19 - Espectro de infravermelho das amostras minerais, antes e após condicionamento com coletor, na região das cadeias hidrocarbônicas. A) Apatita; B) Calcita; C) Quartzo. 112
- Figura 5.20 - Interação das moléculas adsorvidas na superfície mineral com as bolhas de ar e a conseqüente recuperação. 114
- Figura 5.21 - Espectro de infravermelho das amostras minerais, antes e após condicionamento com coletor, na região do grupo carboxilato. A) Apatita; B) Calcita; C) Quartzo. 115
- Figura 5.22 - Configuração do carboxilato quimissorvido sobre a superfície de mineral portador de cálcio. 116
- Figura 5.23 – Conformação dos complexos de carboxilato de cálcio precipitados. 116
- Figura 5.24 - Diagrama para interpretação dos resultados do projeto fatorial completo. A) Recuperação de  $P_2O_5$ ; B) Recuperação de  $CaCO_3$ ; C) Recuperação de  $SiO_2$ . 119

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Nomes sistemático e comum e abreviação de ácidos graxos comuns	27
Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas do óleo de patauá	30
Tabela 3.3 - Reagentes coletores utilizados na flotação de fosfato no Brasil	38
Tabela 4.1- Parâmetros dos testes de microflotação	76
Tabela 4.2 - Variáveis de entrada e seus respectivos níveis	78
Tabela 4.3 - Parâmetros dos testes em escala de bancada	78
Tabela 5.1 - Perfil em ácidos graxos do óleo de patauá.	79
Tabela 5.2 - Parâmetros químicos do óleo de patauá	81
Tabela 5.3 - Bandas de FTIR associadas aos espectros da amostra de óleo e dos produtos da saponificação	84
Tabela 5.4 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de apatita obtida por XRF	88
Tabela 5.5 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de quartzo obtida por XRF	92
Tabela 5.6 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de calcita obtida por XRF	93
Tabela 5.7- Composição em óxidos equivalentes da amostra de minério	96
Tabela 5.8 - Composição elementar das fases minerais presentes no minério de Itataia - CE	98
Tabela 5.9 - Matriz de experimentos com os resultados dos ensaios em escala de bancada	118

## LISTA DE EQUAÇÕES

(Equação 3.1)	41
(Equação 3.2)	48
(Equação 4.1)	66
(Equação 4.2)	66
(Equação 4.3)	67
(Equação 4.4)	67
(Equação 4.5)	68
(Equação 4.6)	73
(Equação 4.7)	74
(Equação 5.1)	94

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

<b>AGL</b>	Ácidos graxos livres
<b>AL</b>	Ácido linoleico
<b>ANVISA</b>	Agência Nacional de Vigilância Sanitária
<b>AO</b>	Ácido oleico
<b>AOCS</b>	<i>American Oil Chemists' Society</i>
<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<b>C=C</b>	Insaturações
<b>CDTN</b>	Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear
<b>CE</b>	Ceará
<b>COO<sup>-</sup></b>	Carboxilato
<b>C16:1</b>	Ácido palmitoleico
<b>C18:1</b>	Ácido oleico
<b>C18:2</b>	Ácido linoleico
<b>C18:3</b>	Ácido linolênico
<b>DTA</b>	Análise Térmica Diferencial
<b>d10</b>	Tamanho de partícula em que 10% do material é passante
<b>d50</b>	Tamanho de partícula em que 50% do material é passante
<b>d90</b>	Tamanho de partícula em que 90% do material é passante
<b>EDS</b>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<b>FAME</b>	Metil éster de ácidos graxo
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
<b>F<sub>t</sub></b>	<i>Total Fitting Number</i>
<b>GC</b>	Cromatografia Gasosa
<b>ICDD</b>	<i>International Centre of Diffraction Data</i>
<b>IR</b>	Infravermelho
<b>λ</b>	Comprimento de onda
<b>MM</b>	Massa molar
<b>pK<sub>a</sub></b>	Constante de dissociação iônica de um ácido
<b>pK<sub>PS</sub></b>	Constante do produto de solubilidade aparente
<b>RDC</b>	Resolução da Diretoria Colegiada
<b>TGA</b>	Análise Termogravimétrica
<b>SEM</b>	Microscopia Eletrônica de Varredura
<b>UFMG</b>	Universidade Federal de Minas Gerais
<b>XRD</b>	Difração de Raios X
<b>XRF</b>	Fluorescência de Raios X

## RESUMO

À medida que aumenta a demanda por alimentos e ocorre a expansão do uso de biocombustíveis, aumenta significativamente a produção mundial de fosfato. As rochas fosfáticas ígneas e sedimentares são as principais fontes economicamente viáveis de fósforo, as quais, em sua maioria, são submetidas ao processo de flotação para a produção de concentrados que servirão de insumo para a indústria de fertilizantes. Nesse processo, ácidos graxos derivados de óleos vegetais, na forma de sais alcalinos (sabões), têm sido amplamente empregados como reagentes coletores. Apesar da disponibilidade de diversos ácidos graxos, é consolidada a utilização do ácido oleico e, em menor proporção, do ácido linoleico para este fim, uma vez que sais de ácidos graxos insaturados possuem maior poder de coleta que os ácidos graxos saturados. Nesse sentido, este estudo teve por objetivo avaliar a utilização do óleo vegetal de patauá (*Oenocarpus bataua*), altamente insaturado, como insumo para um reagente coletor para o minério fosfático da mina de Itatiaia - CE. Para a obtenção do coletor, foi empregado um método de saponificação a quente, utilizando solução de hidróxido de sódio em etanol anidro e refluxo. A investigação da aplicabilidade do reagente consistiu em estudos fundamentais de microflotação, potencial zeta e FTIR; e ensaios em escala de bancada. A fim de correlacionar as propriedades do óleo vegetal e do reagente coletor com os resultados obtidos, ambos os materiais foram caracterizados. O óleo de patauá analisado apresentou composição em ácidos graxos consistente com a literatura, apesar do teor incomum de ácidos graxos livres. A elevada acidez observada não foi prejudicial, mas potencialmente favorável para sua aplicação como reagente em flotação, visto que favoreceu o processo de saponificação e resultou em um reagente coletor com um grau de saponificação de aproximadamente 100%. A composição do óleo rica em ácidos graxos insaturados, principalmente oleico e linoleico, favoreceu a recuperação de apatita nos estudos de microflotação, apresentando seletividade em relação aos minerais calcita e quartzo, em menores concentrações de coletor. Tal recuperação decorre da tendência das moléculas de apresentarem um menor grau de empacotamento em relação a reagentes compostos por apenas um tipo de molécula (como o oleato de sódio), o que refletiu também no menor valor de concentração micelar crítica. A adsorção do reagente coletor sobre a apatita foi verificada em todos os valores de pH analisados, sendo governada principalmente pelos mecanismos de quimissorção e precipitação de sais insolúveis de cálcio sobre a superfície mineral, os quais resultaram em

deslocamento dos módulos da carga líquida superficial para valores mais negativos. A adsorção pouco significativa do coletor sobre os outros minerais foi evidenciada nos espectros de FTIR ou por pequenas mudanças nos valores de potencial zeta. Assim, sugere-se o potencial promissor do óleo de patauá para aplicação em sistemas de flotação direta de minérios de apatita.

Palavras-chave: óleos vegetais; *Oenocarpus bataua*; ácidos graxos; adsorção; fosfato.

## ABSTRACT

As food demand increases and biofuel use expands, the world phosphate rock production substantially rises. The igneous and sedimentary phosphate rocks are the major economic viable source of phosphorous, which majorly undergo the flotation process to produce concentrates that will be an input for the fertilizer industry. In this process, fatty acids soaps derived from vegetable sources have been extensively used as collector reagents. Despite many fatty acids are available, the use of oleic acid and, in minor proportion, linoleic acid for this purpose is a consolidated practice, because unsaturated fatty acids present higher collect power than saturated ones. In this sense, this study aimed for evaluate the use of pataua (*Oenocarpus bataua*) vegetable oil, which is highly unsaturated, as an input for obtainment of an collector reagent for a phosphate ore from Itataia, Brazil. The reagent was obtained by means of hot saponification process, using sodium hydroxide and anhydrous ethanol solution, and under reflux. The investigation of the reagent applicability consisted in fundamental studies, such as microflotation, zeta potential and FTIR; and bench scale experiments. To correlate the vegetable oil and collector reagent properties, it was performed the characterization of both materials. The analyzed pataua vegetable oil presented a fatty acids composition consistent with the literature, but an uncommon free fatty acid index. Such high acidity is not harmful but potentially beneficial for its application as a flotation reagent, once this feature favored the saponification reaction and resulted in a collector reagent with a saponification degree close to 100%. The pataua oil composition rich in unsaturated fatty acids, especially oleic and linoleic acids, promoted selective apatite recovery during microflotation tests under lower collector concentrations. This result is due to the molecules tendency of reaching a lower packing degree, if compared to reagents composed of only one type of molecule (such as sodium oleate), which also reflects in the lower value of critical micelle concentration (CMC). The collector adsorption onto apatite surface was verified in every pH value analyzed, controlled by chemisorption and insoluble salts precipitation mechanisms, that caused a shift in the liquid surface charge modules towards more negative values. The adsorption of the collector was less significant onto calcite and quartz surfaces, evidenced by the FTIR spectra and small changes on potential zeta values. Thus, it is suggested the promising use of pataua oil for apatite flotation systems.

Keywords: vegetable oils; *Oenocarpus bataua*; fatty acids; adsorption; phosphate.

## CAPÍTULO 1

### 1 INTRODUÇÃO

À medida que aumenta a demanda por alimentos e ocorre a expansão do uso de biocombustíveis, a produção mundial de rochas fosfáticas aumenta significativamente (Figura 1.1). Os fosfatos, na forma de fertilizantes, são essenciais para o setor agrícola, visto que o uso intensivo do solo requer que os macronutrientes (fósforo, nitrogênio e potássio), consumidos pelo uso contínuo das culturas, sejam devolvidos ao solo agricultável a fim de manter ou elevar os níveis de produção de grãos. Deste modo, embora possua várias aplicações, cerca de 95% da produção mundial de rochas fosfáticas é destinada à indústria de fertilizantes.

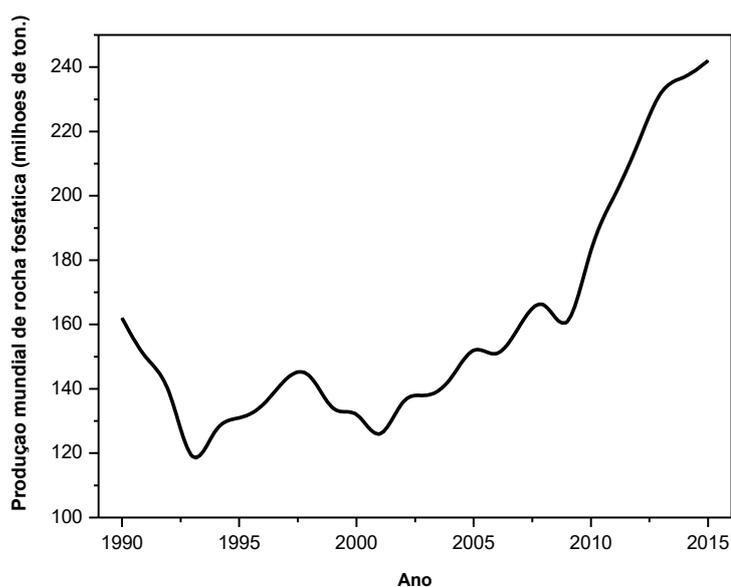


Figura 1.1 - Produção mundial de rocha fosfática desde 1990.

Fonte: Autoria própria.

Dados: [http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate\\_rock/](http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/phosphate_rock/)

Em termos mundiais, os minérios fosfáticos são a única fonte de fósforo economicamente viável. Contudo, de forma geral, tem ocorrido uma diminuição na qualidade dos minérios à medida que os melhores depósitos são lavrados e minérios de alto teor já não estão disponíveis a custos comparáveis aos das décadas passadas. De fato, já foi observada a diminuição do teor de fosfato do minério no pré-beneficiamento em cerca de 1% por década (ABOUZEID, 2008), de modo que se faz necessária uma cominuição mais fina do minério a fim de promover a liberação das

partículas de interesse. Como consequência, métodos que exploram propriedades físicas tornam-se menos eficientes para a concentração mineral e a flotação, que possui alta tolerância aos finos, constitui a principal técnica de concentração do fosfato comercializado mundialmente.

Nos processos industriais de tratamento de minérios, os óleos vegetais, provenientes de excedentes ou mesmo rejeitos das indústrias alimentícias, de cosméticos e de celulose, têm sido amplamente utilizados na flotação. Brandão *et al.* (1994) afirmam que os ácidos graxos derivados de óleos vegetais, na forma de sais alcalinos (sabões), são os coletores aniônicos mais utilizados na flotação de fosfatos e outros minerais levemente solúveis, bem como de minerais não sulfetados e oximinerais.

Os ácidos graxos, assim como metil ésteres, álcools, aminas e glicerol, constituem produtos oleoquímicos básicos (GUNSTONE *et al.*, 2007). Desde 1980, os principais óleos vegetais produzidos mundialmente podem ter seus usos divididos em alimentação humana, alimentação de animais e para a indústria oleoquímica em uma proporção de aproximadamente 80:6:14. Com a nova demanda por biodiesel, é mais provável que a razão atual seja 74:6:20; e que em 2020 seja 68:6:26 (GUNSTONE, 2011). Deste modo, é possível perceber um deslocamento da produção de óleos vegetais para fins não alimentícios.

Além disso, Bordes & Holmberg (2015) dizem que há uma tendência geral de se buscar reagentes surfatantes menos agressivos ao meio ambiente e de mais rápida biodegradação. Apesar do constante desafio em minimizar custos de produção, a pressão do mercado por produtos “mais ecológicos” é a principal força propulsora para o desenvolvimento desse tipo de reagente.

Nesse contexto, trabalhos têm sido realizados a fim de verificar o potencial de óleos vegetais como matérias-primas para coletores de minérios fosfáticos, assim como relacionar os resultados obtidos com as respectivas composições em ácidos graxos. Assim, Brandão *et al.* (1994) estudaram os óleos de farelo de arroz e de soja (*Glycine max*), já utilizados na flotação de minério fosfático no Brasil, assim como o óleo de linhaça (*Linum usitatissimum*); Oliveira (2005), dentre outros reagentes, avaliou o óleo de babaçu (*Orbignya phalerata*); Costa (2012) estudou os óleos das polpas de buriti (*Mauritia flexuosa*), inajá (*Attalea maripa*) e açai (*Euterpe oleracea*), das sementes de

maracujá (*Passiflora edulis*) e andiroba (*Carapa guianenses*), e da castanha do Pará (*Bertholletia excelsa*), oriundos da região amazônica; Al-Thyabat *et al.* (2012) conduziram investigações preliminares do uso do óleo de jojoba (*Simmondsia chinensis*); Silva (2014) avaliou a utilização do óleo de pequi (*Caryocar brasiliense*) na microflotação de apatita; e Silva *et al.* (2015) estudaram o óleo da semente de macaúba (*Acrocomia Aculeata*).

Como demonstrado por Costa (2012), a região amazônica detém quantidade considerável de espécies vegetais cujas propriedades as qualificam como fortes candidatas a serem utilizadas como reagentes na flotação de minérios. De fato, na região, existem cerca de 150 espécies de palmeiras, que são uma das principais fontes de óleos e gorduras, embora poucas variedades sejam exploradas (MONTUFAR *et al.*, 2010). Destaca-se nessa família de plantas, a sua boa adaptação a terras agricultáveis subutilizadas em áreas tropicais, onde o clima e outros fatores impedem o cultivo das plantas oleaginosas mais comuns. Assim, mesmo sob condições adversas e com o mínimo de cuidado, é possível obter alto rendimento na produção de óleos provenientes tanto da polpa como da semente dos frutos das palmeiras (BALICK, 1979; HERNANDEZ *et al.*, 2009). Além disso, são insumos provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis, o que minimiza os problemas de agressão ambiental e se adapta ao novo cenário buscado pela indústria mineral.

Portanto, o óleo derivado da polpa de patauá (*Oenocarpus bataua*) constitui-se um interessante insumo a ser investigado. Devido ao seu alto teor de ácido oleico, principal ácido graxo utilizado na flotação de fosfatos no mundo, o óleo de patauá apresenta alto potencial para ser utilizado como reagente coletor na flotação de minérios fosfáticos.

## CAPÍTULO 2

### 2 OBJETIVOS

#### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é obter um reagente coletor a partir do óleo vegetal de patauá (*Oenocarpus bataua*) através da reação de saponificação, caracterizar tanto o óleo como o reagente coletor obtido, e avaliar a sua utilização na flotação de minério fosfático.

#### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar o óleo de patauá quanto à composição em ácidos graxos, índice de acidez, índice de saponificação e índice de iodo;
- Obter, através da reação de saponificação do óleo de patauá, um reagente coletor para a flotação de minério fosfático proveniente da jazida de Itataia – CE;
- Caracterizar o coletor obtido com relação ao processo de saponificação e à concentração micelar crítica;
- Realizar testes de potencial zeta e estudos fundamentais de microflotação, com os minerais apatita, calcita e quartzo, a fim de determinar a eficiência e seletividade do coletor obtido;
- Utilizar a espectroscopia de infravermelho para avaliar a adsorção do coletor sobre as partículas minerais e correlacionar as informações adquiridas com os resultados dos outros estudos fundamentais;
- Realizar testes de flotação em bancada, analisando a influência da dosagem de coletor e do pH da polpa na flotação, e propor a faixa de valores destas variáveis que produzam resultados satisfatórios.

## CAPÍTULO 3

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 ÓLEOS VEGETAIS

De acordo com a resolução RDC nº270 da ANVISA, óleos e gorduras vegetais são os produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie(s) vegetal(is). São constituídos majoritariamente por triglicerídeos (triacilgliceróis), com quantidades que geralmente superam 95%. Outros componentes, como fosfolípidos e constituintes insaponificáveis, ocorrem como componentes minoritários (cerca de 2% em óleos vegetais não refinados), os quais podem ser removidos, total ou parcialmente, durante o refino (GUNSTONE, 2004; O'BRIEN, 2003).

Além dos constituintes acima citados, existem ainda diacilgliceróis, monoacilgliceróis e ácidos graxos livres em pequenas quantidades. Esses podem ser resultado de biossínteses incompletas de triglicerídeos em sementes imaturas e/ou lipólise pós-colheita (GUNSTONE, 2004).

Os termos óleo e gordura são utilizados alternadamente, de modo que a escolha do termo é baseada no estado físico do material em temperatura ambiente, assim como na tradição. Geralmente, óleos vegetais se apresentam na forma líquida à temperatura ambiente, enquanto gorduras vegetais se apresentam na forma sólida ou pastosa (GUNSTONE, 2008; O'BRIEN, 2003).

A maioria dos óleos vegetais é obtida a partir de sementes e grãos, os quais geralmente fornecem duas *commodities* valiosas: óleos não voláteis e alimentos ricos em proteína. A extração do óleo a partir da semente ocorre por prensagem ou por extração com hexano. Óleos como óleo de oliva e óleo de dendê são obtidos pela prensagem da polpa (GUNSTONE, 2011).

As fontes vegetais produzem óleos em diferentes proporções. De acordo com Departamento de Agricultura dos Estados Unidos (*U.S. Department of Agriculture*), a média mundial de rendimento dos óleos no período de 2008/2009 foi: soja - 18%, canola - 39%, girassol - 41%, amendoim - 32%, semente de algodão - 14%, coco -

62%. Além destes, o rendimento do dendê foi de 45-50%, oliva na faixa de 25-30% e milho, cerca de 5% (GUNSTONE, 2011).

Os principais óleos e gorduras são geralmente nomeados pela sua fonte biológica (ex.: óleo de soja), mas cada óleo/gordura possui uma faixa de valores para parâmetros físicos, químicos e composicionais pelos quais podem ser reconhecidos. Tradicionalmente, as propriedades físicas incluem densidade, medidas de fusão (se sólido), índice de refração e viscosidade. As propriedades químicas, por sua vez, incluem índice de iodo (medida do grau de instauração), índice de saponificação (indicativa do comprimento médio das cadeias acíclicas), índice de acetila (medida dos grupos hidroxila livres), índice de acidez (um indicador da qualidade, medida de ácidos graxos livres), índice de peróxido (índice de qualidade, medida da deterioração oxidativa), etc. Já os parâmetros de composição são: composição em ácidos graxos, composição em triacilgliceróis e componentes minoritários, como grupos ou compostos individuais (GUNSTONE, 2004).

As propriedades químicas e físicas de óleos e gorduras são determinadas em grande parte pelos ácidos graxos que os compõem e suas posições na molécula de triglicerídeo. Quimicamente, todos os óleos e gorduras são compostos por ésteres de glicerol e ácidos graxos. Assim, como todos os triglicerídeos possuem a mesma unidade de glicerol, são os ácidos graxos que contribuem com suas diferentes propriedades (O'BRIEN, 2003).

As composições em ácidos graxos de óleos e gorduras naturais variam significativamente dependendo não somente da espécie vegetal ou animal, mas também dentro da mesma espécie. Entre os fatores que afetam as composições de ácidos graxos de espécies vegetais estão as condições climáticas, tipo de solo, época de crescimento, maturidade da planta, saúde da planta, condições microbiológicas, localização da semente dentro da flor, e variação genética da planta (O'BRIEN, 2003).

### **3.1.1 Triglicerídeos**

Triglicerídeos, ou triacilgliceróis, são o produto da combinação entre uma molécula de glicerol e três moléculas de ácido graxo. Isto é, são triésteres de ácidos graxos e glicerol. São substâncias totalmente aciladas derivadas do glicerol e a forma mais

comum dos lipídeos (GUNSTONE, 2004; SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007). A Figura 3.1 apresenta um exemplo de uma molécula de triglicerídeo.

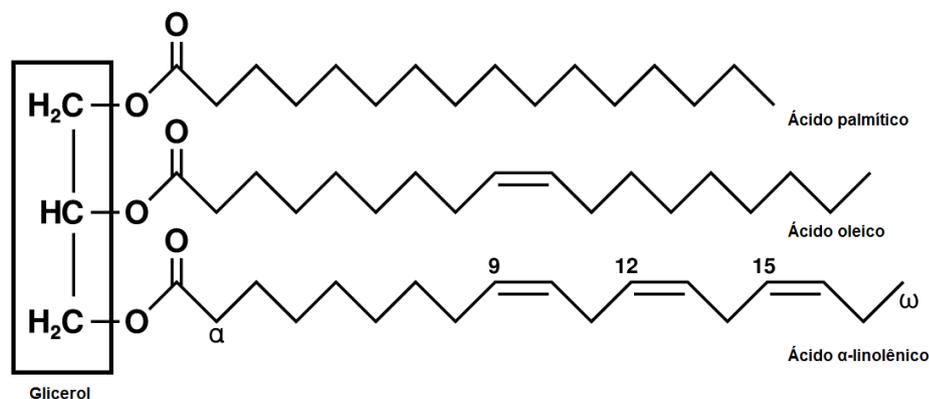


Figura 3.1 - Molécula de triglicerídeo composta por três tipos de ácidos graxos (palmítico, oleico e α-linolênico).

Fonte: Autoria própria.

Se as três moléculas de ácidos graxos que formam a molécula de triglicerídeo são do mesmo tipo, denomina-se o triglicerídeo de monoácido ou simples. Contudo, é incomum que triglicerídeos naturais possuam apenas um tipo de ácido graxo, exceto quando um único tipo de ácido graxo excede cerca de 70% da composição de um óleo. Por exemplo, a trioleína encontra-se no óleo de oliva e em outros óleos ricos em ácido oleico. Geralmente, dois ou três tipos de ácidos graxos formam a molécula, distribuídos de maneira não aleatória, sendo denominados triglicerídeos mistos. A distribuição dos ácidos graxos é considerada não aleatória se os ácidos graxos saturados estão posicionados principalmente nas posições externas e os ácidos graxos insaturados na posição central (GUNSTONE, 2004; O'BRIEN, 2003; STAUFFER, 1996).

Os triglicerídeos são, em sua maioria, cadeias hidrocarbônicas alifáticas e, portanto, solúveis em solventes como hexano, benzeno e acetona, e insolúveis em água. Os componentes minoritários, por sua vez, são mais hidrofílicos e, portanto, mais ou menos solúveis em água, sendo comumente removidos por lavagem com água durante o refino (STAUFFER, 1996).

### 3.1.2 Ácidos graxos

Ácidos graxos são ácidos monocarboxílicos, caracterizados pela presença de uma cadeia hidrocarbônica longa e do grupo ácido carboxílico (COOH) em uma das extremidades da molécula (Figura 3.2). Quando ocorrem não ligados a outros compostos, são denominados ácidos graxos livres (STAUFFER, 1996; SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007)

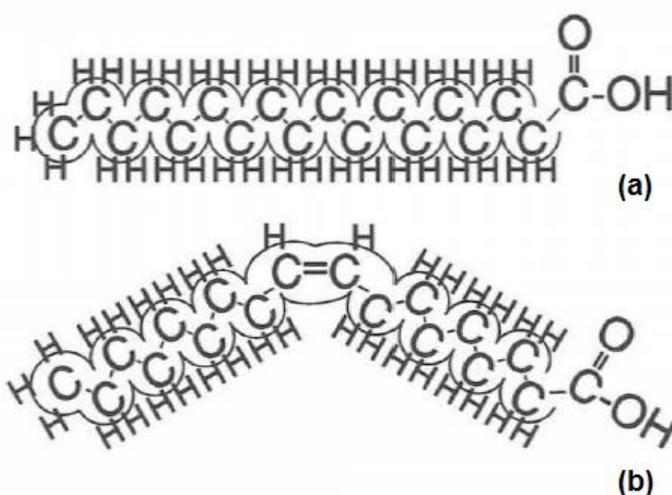


Figura 3.2 - Moléculas dos ácidos graxos (a) esteárico e (b) oleico.  
Fonte: STAUFFER (1996).

Os ácidos graxos constituintes de óleos são distinguidos de três formas: (1) tamanho da cadeia; (2) número e posição das ligações duplas, e (3) posição dos ácidos graxos na molécula de glicerol. Variações nessas características são responsáveis pelas diferenças nas propriedades químicas e físicas (O'BRIEN, 2003).

A definição mais abrangente de ácidos graxos inclui todos os tamanhos de cadeia. Contudo, é usual a utilização da denominação para ácidos carboxílicos com cadeia hidrocarbônica com número de átomos de carbono entre 14 e 18, sendo mais comum 18 átomos. Com poucas exceções, ácidos graxos são lineares e contêm número par de carbonos (SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007; GUNSTONE, 2004).

As cadeias dos ácidos graxos podem ser saturadas (sem ligações duplas ou triplas), monoinsaturadas (uma dupla ligação), ou poli-insaturadas (duas ou mais ligações duplas). Os ácidos graxos mais comuns em óleos e gorduras comestíveis são aqueles

contendo de 16 a 18 átomos de carbono, nos quais estão incluídos os ácidos graxos saturados palmítico (C16:0) e esteárico (C18:0), o monoinsaturado ácido oleico (C18:1), e os ácidos poli-insaturados linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3) (STAUFFER, 1996).

As estruturas dos ácidos graxos naturais refletem a sua biossíntese em comum, sendo que os ácidos graxos insaturados mais comuns naturalmente apresentam ligações duplas em configuração cis inseridas em posições específicas em relação ao carbono do grupo carboxila (SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007; STAUFFER, 1996).

Mais de 1.000 ácidos graxos são conhecidos, contudo, somente cerca de 20 ácidos graxos ocorrem amplamente na natureza (Tabela 3.1). Desses, os ácidos palmítico, oleico e linoleico respondem por aproximadamente 80% dos produtos de óleos e gorduras (SCRIMGEOUR & HARWOOD, 2007).

Tabela 3.1 - Nomes sistemático e comum e abreviação de ácidos graxos comuns

Nome sistemático	Nome comum	Abreviação
Ácido dodecanoico	Láurico	12:0
Ácido tetradecanoico	Mirístico	14:0
Ácido hexadecanoico	Palmítico	16:0
Ácido (9Z)-9-hexadecenoico	Palmitoleico	16:1 9c
Ácido octadecanoico	Esteárico	18:0
Ácido (9Z)-9-octadecenoico	Oleico	18:1 9c
Ácido (11Z)-11-octadecenoico	Cis-vacênico	18:1 9c
Ácido (11E)-11-octadecenoico	Vacênico	18:1 9t
Ácido (9Z,12Z)-9,12-octadecadienoico	Linoleico (LA)	18:2 9c,12c
Ácido (9Z,12Z,15Z)-9,12,15-octadecatrienoico	$\alpha$ -linolênico (ALA)	18:3 9c,12c,15c
Ácido (6Z,9Z,12Z)-6,9,12-octadecatrienoico	$\gamma$ -linolênico (GLA)	18:3 6c,9c,12c
Ácido (9Z,11E,13E)-4-oxo-9,11,13-octadecatrienoico	Licânico	18:3 9c,11t,13t
Ácido eicosanoico	Araquídico	20:0
Ácido (5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-eicosatetraenoico	Araquidônico (ARA)	20:4 5c,8c,11c,14c
Ácido (5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-5,8,11,14,17-eicosapentaenoico	EPA	20:5 5c,8c,11c,14c,17c
Ácido docosanoico	Behênico	22:0
Ácido (13Z)-13-docosenoico	Erúcico	22:1 13c
Ácido (4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	DHA	22:6 4c,7c,10c,13c,16c,19c
Ácido tetracosanoico	Lignocérico	24:0
Ácido (15Z)-15-tetracosenoico	Nervônico	24:1 15c

Fonte: SCRIMGEOUR & HARWOOD (2007).

Os ácidos graxos mais comuns são facilmente reconhecidos e separados por cromatografia gasosa. Essa técnica é um procedimento analítico padrão em laboratórios de controle de qualidade (GUNSTONE, 2004).

### 3.1.3 Óleo de patauá

O patauá, *Oenocarpus bataua* (Mart.) Burret (anteriormente *Jessenia bataua*, *J. polycarpa* ou *J. oligocarpa*), é uma palmeira nativa da região amazônica (Figura 3.3) de ampla utilidade ao homem, que a emprega na confecção de vinho obtido da polpa de seus frutos, cosméticos, pintura, materiais de construção, medicamentos, fibras e armas (BALICK & GERSHOFF, 1981; EMBRAPA, 1991; MONTÚFAR *et al.*, 2010). Tem sido descrita como uma palmeira de uso promissor devido ao alto teor de óleo de seus frutos.



Figura 3.3 - Palmeira de patauá

Fonte: Biovontade France.

Disponível em: < <https://www.biovontade.com/en/products/categories/vegetable-oils-and-butters/vegetable-oils-and-butters/vegetable-oils-from-amazonia/36-pataua>>.

A espécie distribui-se por todo o norte do continente sul-americano, ocorrendo em toda a Amazônia. O patauá pode ser encontrado no Brasil, Colômbia e Venezuela, além de Panamá, Trinidad e Tobago, Equador e Guianas (BALICK & GERSHOFF, 1981; EMBRAPA, 2004). Ocorre tanto em áreas alagadas, algumas vezes formando populações oligárquicas, como em solos bem drenados em áreas de planalto (MONTÚFAR *et al.*, 2010; SCHULTES, 1979). As maiores concentrações encontram-se principalmente em regiões de alta pluviosidade, mas também pode ser encontrado nas regiões onde os períodos de seca são mais prolongados (EMBRAPA, 2004).

Devido à sua ampla distribuição, o patauá recebe diferentes nomes e sinônimos dados por indígenas e outros grupos linguísticos. No Brasil, a espécie é conhecida como patauá; na Colômbia, é denominada de *milpesos* e *seje*; na Venezuela, recebeu o nome *jagua*; e na depressão amazônica foi designada de *ungurahuy* (BALICK & GERSHOFF, 1981; SCHULTES, 1979).

Essa palmeira alcança até 25 metros de altura e possui apenas um caule. Os frutos crescem em cachos (até três por ano) que podem conter até 1.000 frutos, cada um pesando de 10 a 15 gramas. Quando maduros, os frutos apresentam uma forma redondo-ovalada e cor púrpura escura, recoberta por uma camada cerosa esbranquiçada (Figura 3.4) (BALICK & GERSHOFF, 1981; EMBRAPA, 2004; MORAIS, 2012).



Figura 3.4 - Frutos do patauazeiro.  
Fonte: MORAIS (2012).

O grande potencial dessa espécie está no fruto, de onde se extrai um óleo que, diferentemente da maioria das palmeiras oleíferas, é altamente insaturado, com 75-80% de ácidos graxos monoinsaturados e aproximadamente 3% de poli-insaturados. Essa composição em ácidos graxos permite que o óleo de patauá seja utilizado para alimentação e produção de sabão, na produção de cosméticos e tratamentos medicinais. Seu potencial é ainda maior se for levado em consideração o crescente uso de óleos comestíveis para a produção de biodiesel (BALICK & GERSHOFF, 1981; EMBRAPA, 2004; HERNANDEZ *et al.*, 2009).

A Tabela 3.2 apresenta parâmetros físicos e químicos que, segundo a *American Oil Chemists' Society* (AOCS), são característicos do óleo de patauá e podem ajudar em seu reconhecimento (FIRESTONE, 2013).

Tabela 3.2 - Propriedades físicas e químicas do óleo de patauá

<b>Propriedade</b>	<b>Valor</b>
<b>Densidade</b>	
15,5°C	0,924
25°C	0,911-0,918
<b>Índice de refração</b>	
25°C	1,468-1,470
<b>Índice de iodo</b>	75-80
<b>Índice de saponificação</b>	190-196
<b>Composição em ácidos graxos (%)</b>	
16:0	9
18:0	6
Total 18:1	81
9c, 12c - 18:2	4

Fonte: Firestone, 2013

No método de extração mais tradicional, o óleo de patauá é obtido pela fervura da polpa, a qual foi previamente separada da semente por maceração em água e triturada, até o aparecimento do óleo. O óleo também pode ser obtido com o uso de prensas mecânicas, o que exige que a polpa seja imersa em água quente por algumas horas para a quebra das células ricas em óleo. O produto da prensa é apurado pela ascensão do óleo e sua “desnatação”, quando o óleo é separado das fibras e da água (HERNANDEZ *et al.*, 2009; MORAIS, 2012).

Segundo Morais (2012), o cálculo médio de dois cachos produzidos anualmente por palmeira equivale a 32 kg de frutos, do qual se pode obter até 2,4 litros de óleo na prensa mecânica.

O óleo de patauá já demonstrou potencial como combustível alternativo ao óleo diesel e na indústria farmacêutica, contudo, nos estados da região norte do Brasil, sua utilização é restrita ao mercado informal local. Os frutos são comercializados predominantemente para a produção de “vinho” de patauá, cujo processamento é similar ao do açaí (EMBRAPA, 2004; MORAIS, 2012).

No Pará, o óleo de patauí já foi um produto de exportação durante a 2ª Guerra Mundial, facilitado pela ocorrência de grandes patauzais na região próxima à cidade de Belém. Toneladas de óleo foram produzidas durante o período, contudo a prática de coleta dos frutos baseada no corte dos indivíduos dizimou muitas populações e aumentou a distância entre as áreas de ocorrência e os centros de produção, inviabilizando a comercialização (EMBRAPA, 2004).

Assim, o grande desafio para o uso do óleo de patauí em escala industrial reside em encontrar um modelo de desenvolvimento econômico que favoreça o desenvolvimento regional e a conservação da biodiversidade. Não seria viável, devido às questões da escala e do desconhecimento do comportamento ecológico da espécie, a produção em grande escala sem uma estruturação de cadeia produtiva que utilize e processe os produtos naturais com emprego de elevados padrões tecnológicos que visem adaptar-se, de modo sustentável, ao meio e às condições regionais (DE ALMEIDA *et al.*, 2009).

A produtividade da extração do óleo, por exemplo, é limitada pela tecnologia empregada pelos métodos mais tradicionais empregados. Como não há padronização na metodologia empregada, a produção de óleo é extremamente variável: é possível produzir 42 a 525mL de óleo por lata (medida regional: 18 litros). Essa variação pode decorrer de fatores como modo de extração e variação natural de cacho para cacho, ou ainda, segundo extrativistas, às variedades de patauí (EMBRAPA, 2004).

### 3.2 DEPÓSITOS FOSFÁTICOS

Os minerais de fosfato são encontrados em depósitos de origem ígnea, metamórfica e sedimentar. Estes depósitos estão distribuídos pelo mundo (Figura 3.5), com sua lavra conduzida em via de regra em superfície, com pequena fração ocorrendo em minas subterrâneas (ZHANG *et al.*, 2006).

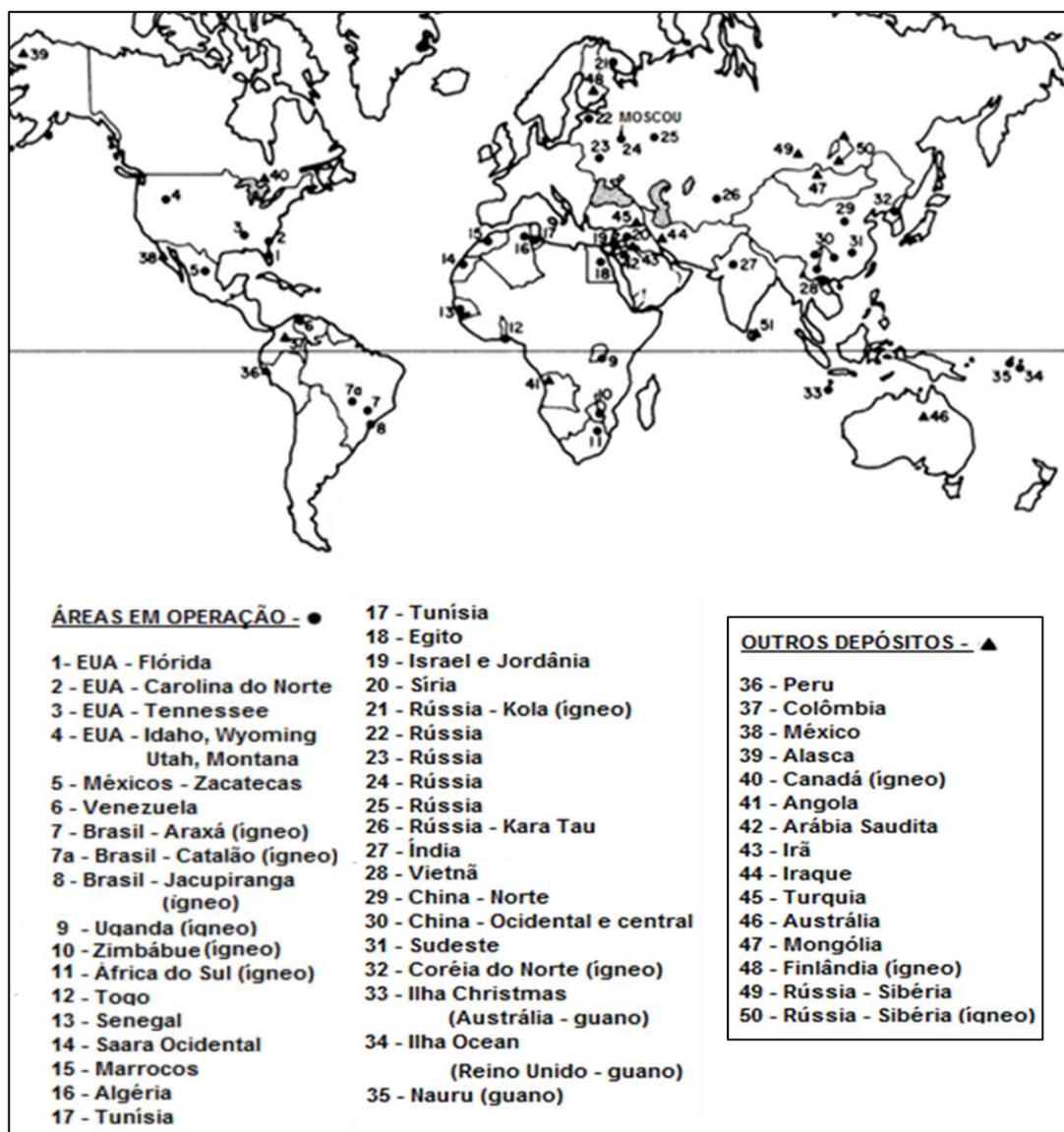


Figura 3.5 - Localização das principais áreas produtoras de fosfato e alguns depósitos conhecidos que ainda não estão em operação.

Fonte: Adaptado de EMICH (1984) *apud* ABOUZEID (2008).

Os principais tipos de depósitos de fosfato são classificados de acordo com o processo responsável por sua localização original: apatitas de origem ígnea, fosforitos sedimentares e guano. Depósitos secundários são formados a partir do intemperismo de cada um desses. Os depósitos sedimentares são as principais fontes de matéria-prima para a indústria de fosfato e, dentre eles, ocorrem os depósitos de alta qualidade, que necessitam mínimo tratamento para a obtenção de um produto de melhor qualidade. Já os depósitos ígneos e metamórficos, embora possuam valor comercial, abastecem apenas uma pequena fração do mercado mundial (MCKELVEY, 1967; ZHANG *et al.*, 2006).

Os maiores e mais ricos depósitos sedimentares ocorrem em baixas latitudes e em áreas de afloramento associados com movimentos divergentes, ao longo das costas oeste dos continentes, ou nos grandes mares mediterrâneos, ao longo do lado equatorial da bacia. Concentrações menores, mas significativas, são formadas ao longo das costas leste dos continentes, no lado esquerdo das correntes quentes que se movem em direção aos polos (MCKELVEY, 1967).

As apatitas de origem sedimentar, em decorrência das diferentes composições químicas, apresentam grandes variações em sua forma física e ganga associada. Assim, os depósitos podem ser classificados em: minérios ricos em sílica; minérios carbonatados; e fosfato argiloso. O mineral de interesse é geralmente a carbonato fluorapatita, denominada também de francolita (ZHANG *et al.*, 2006).

Os depósitos ígneos ocorrem como massas intrusivas ou intrusões de formas tabulares, veios hidrotermais ou substituições disseminadas, diferenciações marginais ao longo ou próximas das intrusões, ou como pegmatitos. As massas intrusivas são os maiores desses depósitos, geralmente ocorrendo em associação com complexos ígneos alcalinos, muitos dos quais, como no Brasil e na África, também estão associadas a estruturas originadas de processos de rifteamento. Geralmente ocorrem em formas de anéis, com área limitada (3-52km<sup>2</sup>), com veios e corpos maiores ricos em carbonatos, formados por condições de fusão e/ou processos metassomáticos, próximos ao centro. Os depósitos calcários de rochas fosfáticas ígneas são denominados carbonatitos e os minerais fosfáticos presentes nessas jazidas apresentam composição semelhante à fluorapatita (ABOUZEID, 2008; MCKELVEY, 1967; ZHANG *et al.*, 2006).

Os depósitos brasileiros estão incluídos em carbonatitos, os quais podem ser simples, ou mais complexos, com carbonatos de ferro, flogopita ou vermiculita, minerais de titânio, etc. como minerais de ganga. Os teores dos depósitos são comparativamente baixos, variando de 5% a 15% (ZHANG *et al.*, 2006). Os principais depósitos de fosfato explorados atualmente, como Araxá e Tapira em Minas Gerais e Catalão em Goiás, estão localizados em ambiente magmático, mais especificamente em complexos alcalino-carbonatíticos mesozoicos em que os minérios de teores mais

elevados foram formados por enriquecimento supergênico de carbonatitos apatíticos e/ou piroxenitos apatíticos (LOUREIRO *et al.*, 2008).

Além disso, esses depósitos frequentemente apresentam intensa alteração intempérica em decorrência do clima tropical, de modo que a maior parte dos carbonatos sofreu processo de lixiviação, pelo menos, nas camadas mais superficiais dos depósitos e outros minerais, incluindo a apatita, foram parcialmente alterados. Portanto, a composição desse tipo de minério pode ser bastante complexa, uma vez que os minerais originais, inalterados ou parcialmente alterados, podem ocorrer associados a alguns minerais secundários, incluindo partículas minerais finas (BRANDÃO *et al.*, 1994).

### **3.2.1 Depósito de Itataia - CE**

O depósito de Itataia ocorre em ambiente metassedimentar, de natureza clástica, vulcano-sedimentar e química (DUTRA & FORMOSO, 1995; LOUREIRO *et al.*, 2008). É caracterizado por uma mineralização associada à apatita e à sua variedade criptocristalina de origem sedimentar, denominada colofana (ANGEIRAS, 1988; BIAZZI *et al.*, 2014). A jazida possui uma reserva medida total de 79,7 milhões de toneladas de minério, com aproximadamente 8,9 milhões de toneladas de fosfato ( $P_2O_5$ ) e 79,3 mil toneladas de óxido de urânio ( $U_3O_8$ ), caracterizando-a com uma das maiores jazidas de urânio do país e uma das mais importantes jazidas fósforo-uraníferas do mundo (CPRM, 2008; BIAZZI *et al.*, 2014).

A jazida localiza-se no cinturão de dobramento Jaguaribe, em rochas do embasamento gnáissico-migmatítico, designado Complexo Caicó. As rochas encaixantes são constituídas majoritariamente por paragnaisse (gnaisse compostos por sillimanita, granada e biotita), apresentando foliações e bandamentos bem definidos. As sequências gnáissicas consistem em paragnaisse de granulação fina e composição variada com porfiroblastos de granada e estruturas planares bem desenvolvidas. Intercalada a esses, ocorre uma grande lente de mármore, de pelo menos 10 km de comprimento, sendo o principal tipo de rocha hospedeira da mineralização (CPRM, 2008; ANGEIRAS, 1988).

A sequência de carbonato contém mármore que variam de calcíticos a dolomíticos, e de puros a muito impuros, dependendo da contaminação com grafite, flogopita ( $K(Mg, Fe^{2+})_3Si_3AlO_{10}(OH,F)_2$ ), diopsídio ( $CaMgSi_2O_6$ ) e tremolita ( $Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2$ ). As texturas variam ainda de maciça granular à bandada e intercalações com rochas calcissilicáticas, em bandas de aproximadamente 10 metros de espessura, são frequentes. Podem ainda ocorrer filões pegmatíticos de espessura métrica (CPRM, 2008; ANGEIRAS, 1988).

Nesse sentido, o minério de Itataia constitui-se essencialmente por colofanito (rocha composta por mais de 80% de colofana), sob diferentes formas e associações, concentrando-se preferencialmente em mármore e rochas calcissilicáticas. Pelo menos cinco tipos de minério são reconhecidos, conforme descritos a seguir: colofanito (1) maciço que se desenvolve sobretudo no topo da sequência de mármore, associado a mármore brechados; (2) associado a brechas carbonosas e não carbonosas; (3) em veios de pequena espessura, preenchendo fraturas que recortam os mármore e a foliação milonítica; (4) disseminado em pegmatitos; (5) disseminado em gnaisses pelíticos e calcissilicáticos, normalmente deformado, acompanhando o bandamento ou a foliação milonítica (Figura 3.6) (CPRM, 2008).

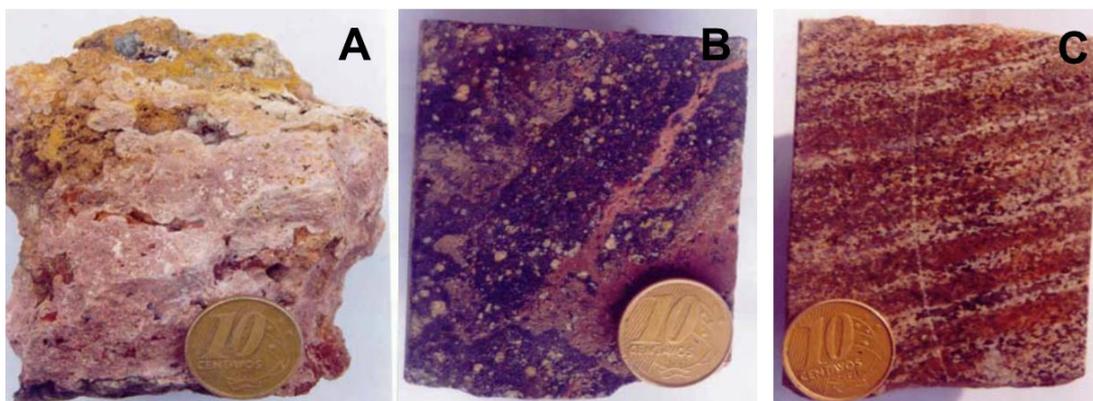


Figura 3.6 - Colofanito (A) maciço associado a mármore brechóide; (B) associado a brechas carbonosas; e (C) disseminado em rochas calcissilicáticas.

Fonte: CPRM (2008)

Como os corpos de minério estão distribuídos ao longo da zona de uma falha normal regional, Angeiras (1988) denominou as mineralizações que ocorrem no “bloco superior” de mármore e no “bloco inferior” gnáissico como corpos de minério superior e inferior. Nessa mesma ideia, Biazzini *et al.* (2014) descreveram as duas zonas principais de mineralização da jazida como: (1) colofanito com textura brechoide, aparentemente

maciço, preenchendo cavidades no mármore, que ocorre até cota de 380 metros; e (2) colofanito disseminado em vênulas cortando mármore, rochas feldspáticas, gnaisses e rochas calcossilicatadas, com forma mais irregular e sem bandas contínuas, abaixo da cota de 380 metros.

### 3.3 USO DE ÓLEOS VEGETAIS COMO COLETORES NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO FOSFÁTICO

De acordo com Bulatovic (2007), a flotação pode ser definida como a técnica utilizada para a concentração e/ou purificação do mineral de valor, a qual é governada por propriedades de interface do sistema sólido-líquido-gás e altera essas propriedades pela adição de vários reagentes ao sistema.

Os coletores são um grande grupo de compostos orgânicos que se diferenciam em composição química e função. O propósito básico desse tipo de reagente é formar seletivamente uma película hidrofóbica em determinada superfície mineral e prover condições de adesão das partículas hidrofílicas às bolhas de ar, proporcionando a recuperação destas partículas no produto flotado.

Segundo Brandão *et al.* (1994), os ácidos graxos derivados de óleos vegetais, na forma de sais alcalinos (sabões), são os coletores aniônicos mais utilizados na flotação de fosfatos e outros minerais levemente solúveis, bem como de minerais não sulfetados e oximinerais. Sis e Chander (2003a) afirmam que o coletor aniônico mais utilizado na flotação direta de apatita são os ácidos graxos de cadeias longas e seus sais, especialmente o ácido oleico e seu sal.

O processo convencional utilizado na flotação de fosfato de origem sedimentar é a técnica denominada "Crago", que envolve uma sequência de operações utilizando coletores catiônicos e aniônicos. Na fase aniônica, o minério é condicionado com ácidos graxos e óleo diesel como coletores, seguido da flotação dos minerais fosfáticos em meio alcalino, de modo que a maioria do quartzo e dos silicatos permanecem no afundado, como rejeito. O concentrado de fosfato é, então, submetido à atrição em pH 4 a fim de remover o coletor aniônico e, depois, à flotação catiônica em solução ácida para a retirada da sílica aprisionada no concentrado de fosfato

durante a fase aniônica. Contudo, 30-40% da massa de sílica presente na alimentação é flotada duas vezes (ABOUZEID, 2008).

Para evitar os inconvenientes do processo “Crago”, o Instituto de Pesquisa de Fosfato da Flórida (*Florida Institute of Phosphate Research – FIPR*) desenvolveu um esquema de flotação catiônica-aniônica, o qual é o reverso do processo “Crago”. Nesse processo, areias finas são primeiramente flotadas com uma dosagem mínima de condensados, que são adicionados gradualmente. A adição gradual minimiza também a perda de fosfato sem a utilização de depressor. O concentrado de fosfato dessa fase é, então, flotado com uma mistura coletora de ácido graxo/óleo diesel para a apatita (ZHANG *et al.*, 1997).

Quanto aos minérios de origem ígnea, o beneficiamento, após britagem e moagem, pode incluir os processos de lavagem, deslamagem e separação magnética, dependendo dos tipos de minerais de ganga presentes. Contudo, a flotação é uma etapa comum a todos eles (ABOUZEID, 2008).

O maior depósito de rochas fosfáticas de origem ígnea lavrado atualmente é Kola, na Rússia. No seu processo de concentração, utiliza-se *tall oil* (subproduto da indústria de papel), alcatrão de petróleo de gás secundário e silicato de sódio para a geração de um concentrado com teor de 39% de  $P_2O_5$ . Em Foskor, África do Sul, o *tall oil* também é usado como coletor, e silicato de sódio e nonil fenol etoxilado são empregados como depressores para silicatos e carbonatos, respectivamente (EL-SHALL *et al.*, 2004).

No Brasil, a flotação é realizada após dois estágios de deslamagem, geralmente, com uma etapa *rougher* seguida de duas etapas *scavenger*. O produto flotado é, então, submetido a dois ou três estágios *cleaner*. A depressão de carbonatos e óxidos de ferro é obtida em pH 10 e utilizando amido gelatinizado. Como em outras rotas de beneficiamento, os ácidos graxos são utilizados como coletores, produzindo concentrados com teores cerca de 35% de  $P_2O_5$  e recuperação variando de 45 a 78%, dependendo da localidade (ZHANG *et al.*, 2006).

No caso brasileiro, a etapa de deslamagem é necessária, pois a presença de lamas (partículas abaixo de  $10\mu\text{m}$ ) resulta em consumo excessivo de reagentes, por apresentar grande área superficial, além de interferir no processo de espumação.

Deste modo, ocorre a redução da seletividade do processo e recuperação do mineral-útil apatita (ALBUQUERQUE, 2010).

No início das operações, todas os concentradores no Brasil também utilizavam o *tall oil* (importado) saponificado. Contudo, devido às flutuações cambiais e à baixa qualidade do *tall oil* nacional, que possuía alto teor de ácidos rosínicos (ácidos graxos com cadeia com mais de 18 carbonos) que prejudicava a ação espumante, coletores alternativos foram adotados. Um conjunto de ácidos graxos extraído de diferentes fontes vegetais, como arroz, soja e uva, bem como reagentes sintéticos foram adotados em diversos concentradores no país (GUIMARÃES *et al.*, 2005). A Tabela 3.3 mostra os reagentes coletores utilizados nas usinas de concentração de fosfatos brasileiras em 2005.

Tabela 3.3 - Reagentes coletores utilizados na flotação de fosfato no Brasil

Usina de concentração/Localidade	Reagente coletor
Bunge/Araxá	Sabão de óleo de arroz/soja
Bunge/Cajati	Sarcosinato
Fosfertil/Tapira	Óleo de soja hidrogenado ou óleo de soja hidrogenado + sulfosuccinato
Ultrafertil/Catalão	Óleo de soja hidrogenado
Copebrás/Catalão	Sabão de óleo de arroz/soja

Fonte: Guimarães *et al.* (2005).

Em outros países, quase 100% dos ácidos graxos utilizado na flotação de fosfato é derivado do *tall oil*. Devido ao aumento do uso de papéis reciclados, o preço dos ácidos graxos obtidos a partir do *tall oil* tem aumentado, incentivando a investigação de outras fontes de matérias primas para ácidos graxos. Além disso, estão sendo analisados a sensibilidade dos ácidos graxos a lamas e íons nas células de flotação, a alta temperatura demandada e o consumo relativamente alto das fontes alternativas de surfatantes (SIS & CHANDER, 2003a).

### 3.3.1 Saponificação

Para serem utilizados como coletores na flotação de minérios, os óleos extraídos de fontes vegetais necessitam ser transformados em surfatantes. Para isso, geralmente

submete-se o óleo a um processo que combina calor, alta pressão e alcalinidade, convertendo-o em uma mistura de sais de ácidos graxos (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

O processo descrito é denominado saponificação ou hidrólise alcalina. A hidrólise de óleos e gorduras produz ácidos graxos livres e glicerol, sendo geralmente catalisada por uma base, como o hidróxido de sódio. A presença do álcali leva à incorporação do cátion metálico pelas moléculas de ácidos graxos, em uma reação de neutralização, produzindo os sais de ácidos graxos (sabões) (Figura 3.7) (STAUFFER, 1996).

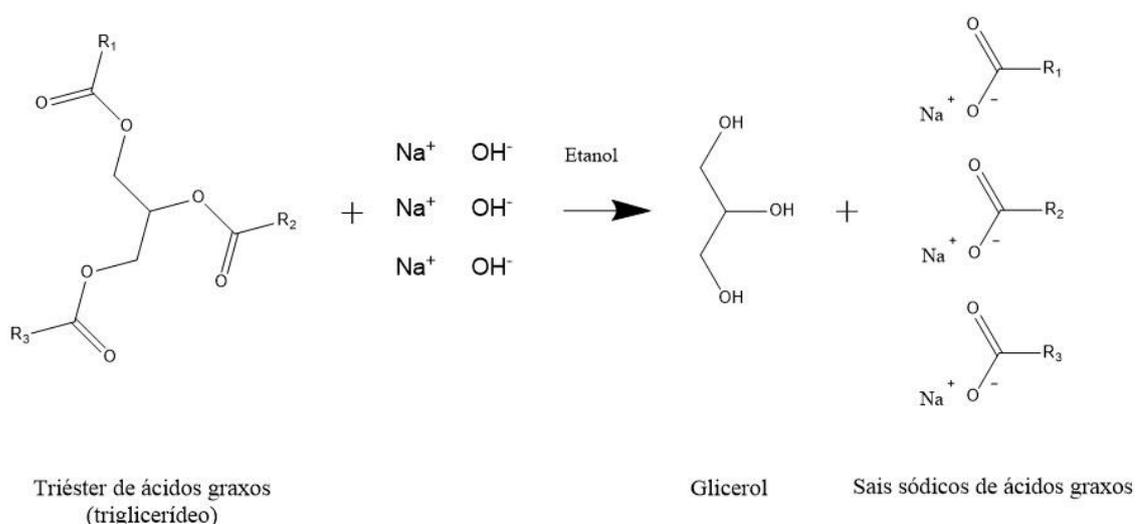


Figura 3.7 - Reação de saponificação.

Carvalho (2013) estudou diversas metodologias de saponificação de ácidos graxos livres e triglicerídeos, visando avaliar a eficiência da conversão mediante a variação de diversas condições do processo. Em seu estudo, foi verificado que para os triglicerídeos e, portanto, para os, óleos vegetais, o método que emprega solução alcoólica de hidróxido de sódio, aquecimento e refluxo é o mais eficiente para menores tempos de reação.

A hidrólise alcalina de óleos vegetais se faz necessária para obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa, uma vez que estes, na forma livre ou esterificada ao glicerol, são insolúveis em água (BALTAR, 2010).

De acordo com Costa (2012), a solubilidade de sais de ácidos graxos em água depende do cátion metálico, e do comprimento e do grau de insaturação da cadeia hidrocarbônica. Sais de metais alcalinos e de bases orgânicas nitrogenadas são

solúveis, enquanto sais de metais alcalinos terrosos são considerados insolúveis. Os cátions de metais alcalinos terrosos, em decorrência do seu menor tamanho e maior carga em relação aos cátions de metais alcalinos, apresentam energia de hidratação mais elevada e, portanto, um campo elétrico mais alto e são envolvidos por uma maior quantidade de moléculas de água. O aumento da cadeia hidrocarbônica, por sua vez, significa o aumento da parte apolar das moléculas, resultando na diminuição da solubilidade dos sais em água. E a presença de insaturações, pela presença do par de elétrons da ligação  $\pi$ , gera um caráter ligeiramente polar nas moléculas, aumentando a solubilidade dos ácidos graxos.

Durante a reação de saponificação, o principal parâmetro monitorado é o grau de saponificação, isto é, a conversão do óleo vegetal em mistura de sais alcalinos de ácidos graxos. Esse parâmetro é expresso percentualmente e indica a fração de ácidos graxos que se converteu em sabão, seja através da neutralização de ácidos graxos livres ou pela saponificação dos ácidos graxos presentes nos triglicerídeos (OLIVEIRA, 2005).

### 3.3.2 Mecanismo de adsorção

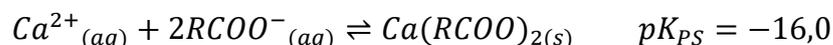
Em flotação, espécies surfatantes adsorvem como íons individuais, moléculas neutras, hemimicelas ou como precipitado de surfatante-metal. O mecanismo envolvido é função do tipo e da concentração do surfatante, bem como da solubilidade do mineral (FUERSTENAU & HAN, 2002).

Aparentemente, a flotação de apatita e outros minerais levemente solúveis é controlada pela formação e adsorção de oleato de cálcio na região interfacial (FUERSTENAU & HAN, 2002). Devido às suas propriedades semissolúveis, a interação entre o coletor e os íons cálcio ocorre tanto nas superfícies minerais como no seio da solução (FA *et al.*, 2006), de modo que três mecanismos foram propostos para explicar a adsorção de oleato na superfície desses minerais: (1) quimissorção; (2) precipitação superficial, em que íons  $\text{Ca}^{2+}$  recém “liberados” interagem com as moléculas de oleato, imediatamente após deixarem a rede cristalina; e (3) precipitação *bulk*, a qual presume que a interação entre os íons  $\text{Ca}^{2+}$  e as moléculas do coletor ocorre no seio da solução (RAO *et al.*, 1990; HORTA *et al.*, 2015).

Em baixas concentrações, a adsorção do oleato ocorre como íon individual, no mecanismo denominado quimissorção (FREE & MILLER, 1997). Esse mecanismo resulta da interação direta entre as moléculas de oleato e os sítios de cálcio expostos na superfície mineral, sem que haja a movimentação dos íons metálicos na estrutura cristalina. Nesse caso, devido ao grande tamanho do íon oleato, ocorre a interação de cada íon cálcio na superfície mineral com apenas um íon de oleato (GONG *et al.*, 1992), resultando na formação de oleato de cálcio em superfície.

Em concentrações maiores ( $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  em diante), a precipitação do oleato de cálcio é possível sob condições alcalinas (FREE & MILLER, 1997). Nessas condições, isto é, na faixa de pH entre 6 e 10, a apatita é bem solúvel e possibilita a reação entre o íon  $\text{Ca}^{2+}$  derivada da sua estrutura cristalina com as espécies de oleato em solução. Se o produto de solubilidade do oleato de cálcio é excedido, ocorre a formação do precipitado dioleato de cálcio segundo a Equação 3.1 (GONG *et al.*, 1992; HORTA, 2013).

(Equação 3.1)



O mecanismo de precipitação *bulk* assume que a interação entre o oleato e os íons  $\text{Ca}^{2+}$  ocorre no seio da solução. Após a sua precipitação, coloides de oleato de cálcio podem recobrir partículas minerais presentes na polpa (heterocoagulação) de acordo com as condições termodinâmicas previstas pela teoria DLVO (HORTA, 2013). Segundo Moudgil *et al.* (1987) *apud* Fuesternau e Han (2002), parece provável que a interação eletrostática seja responsável pela adsorção do precipitado, visto que a superfície da apatita está carregada negativamente nessa faixa pH e o oleato de cálcio está carregado positivamente. Gong *et al.* (1992), contudo, sugerem que a adsorção dos precipitados formados ocorre por interação íon-dipolo da extremidade positiva do complexo com os ânions fosfatos presente na superfície mineral.

Além disso, a precipitação do sal pode ocorrer por associação das cadeias hidrocarbônicas com a camada de oleato já adsorvida. Assim, à medida que ocorre a adsorção do precipitado, multicamadas de precipitados com orientação aleatória são formadas na superfície mineral (Figura 3.8) (GONG *et al.*, 1992).

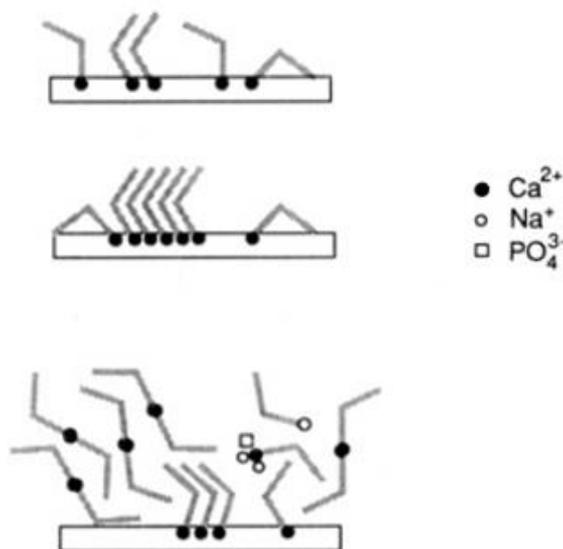


Figura 3.8 - Estrutura proposta para a adsorção de camada de oleato.  
Fonte: MIELCZARSKI *et al.* (1993a).

Fuesternau e Han (2002) afirmam ainda que, quando a superfície mineral é eletricamente neutra ou carregada negativamente, a precipitação do complexo metal-surfatante iônico deveria ocorrer simultaneamente na região interfacial e no seio da solução. Tal fenômeno ocorre especialmente em meios aquosos ricos em cálcio e magnésio, quando apresentam malefício ao processo de flotação, uma vez que resultam no aumento do consumo de coletor e na perda de seletividade (LEAL FILHO, 1999 *apud* HORTA, 2013).

### 3.3.2.1 Conformação do carboxilato de cálcio

Mielczarski *et al.* (1998) propuseram que durante a adsorção de oleato, especialmente na quimissorção, ocorre um mecanismo de reconhecimento molecular que pode promover a formação de distintas conformações do grupo carboxilato na interface, com diferentes distâncias entre os átomos de oxigênio e cálcio e ângulos do grupo funcional.

Esse mecanismo baseia-se na compatibilidade estrutural entre a estereoquímica molecular do adsorvato e a estrutura da superfície mineral, caracterizada pela distribuição e disponibilidade dos sítios de adsorção, de modo que as moléculas de oleato veem cada sítio de cálcio na superfície mineral de maneira distinta.

O grupo carboxilato pode interagir com cátions metálicos através de quatro estruturas distintas: iônica, unidentada, bidentada e modos em ponte (Figura 3.9). A interação iônica geralmente é observada em sais carboxilatos de metais alcalinos, quando o grupo carboxilato apresenta uma estrutura simétrica e os dois átomos de oxigênio estão igualmente associados ao cátion metálico. No modo unidentado, apenas um átomo de oxigênio está coordenado ao cátion metálico e a simetria do grupo carboxilato é reduzida em relação ao modo iônico. No modo de coordenação bidentado, os dois átomos de oxigênio do carboxilato são utilizados para quelar o cátion metálico e o grupo funcional possui a mesma simetria do estado iônico livre. Por fim, na coordenação em ponte, cada átomo de oxigênio se coordena apenas com um único cátion metálico, apresentando similaridades com a coordenação unidentada. Quando um dos íons metálicos é substituído por um átomo de hidrogênio de uma molécula de água, o sistema é denominado pseudo-ponte (EINSPAHR & BUGG, 1981; LU & MILLER, 2002; NARA *et al.*, 1996).

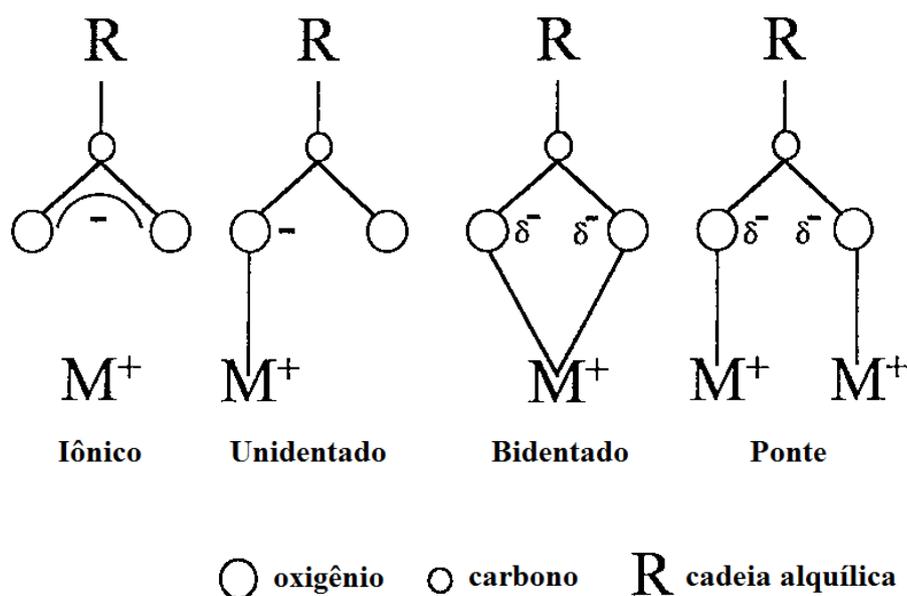


Figura 3.9 - Modos de coordenação de complexos carboxilato-metal monovalente.  
Fonte: Adaptado de Lu e Miller (2002).

Segundo Dudev e Lim (2007), o modo de ligação do grupo carboxilato é determinado principalmente pela competição entre o cátion metálico e os ligantes não ácidos, próximos à esfera de coordenação interna ou externa do metal, pelo segundo oxigênio carboxílico. Por exemplo, há uma tendência à formação do modo de coordenação bidentado em metaloproteínas quando as interações do segundo átomo de oxigênio do grupo funcional com o cátion metálico são mais favoráveis do que aquelas com os

outros ligantes. Essa condição é particularmente válida para cátions metálicos que possuem elevado número de coordenação e, portanto, forte repulsão estérica entre os ligantes, uma vez que é mais fácil a acomodação do modo bidentado, que demanda menos espaço que o modo unidentado. Além disso, as interações do cátion-carboxilato são favorecidas se o cátion metálico é um bom ácido de Lewis ou relativamente grande e pode acomodar outros ligantes que não o neutralizam, ou ainda se os ligantes não possuem suficientes átomos doadores para ligações de hidrogênio para a estabilização do segundo oxigênio carboxílico.

Cátions metálicos de cálcio possuem preferência em se ligar a átomos de oxigênio do que a átomos de nitrogênio, cloro ou bromo. Estes, raramente, se possível, se ligam a átomos de enxofre (KATZ *et al.*, 1996). Nesse sentido, o grupo carboxilato e as moléculas de água são os ligantes mais comuns e estáveis para os íons cálcio, de modo que é frequente a coordenação envolvendo os dois ligantes (LU & MILLER, 2002).

Segundo Lu e Miller (2002), quando o carboxilato adsorve-se na superfície da fluorita a partir de uma solução diluída, antes da monocamada estatística se completar e sob condições em que não há precipitação de sais dicarboxilato, há uma tendência da conformação no modo ponte devido à distância entre os íons cálcio ser semelhante à dos íons de oxigênio do carboxilato. Esse modo de coordenação é limitado à formação da monocamada completa, devido à disponibilidade dos sítios de cálcio, e é considerada a forma quimissorvida do carboxilato.

Estudos espectroscópicos prévios de Gong *et al.* (1992), quando comparados aos de Lu e Miller (2002), sugerem que a mesma conformação é observada na formação na monocamada de oleato quimissorvido sobre a superfície da apatita.

De acordo com Mkhonto *et al.* (2006), o modo de adsorção mais favorável do ácido metanoico sobre a superfície da fluorapatita é através da coordenação do oxigênio carbonílico com os átomos de cálcio na superfície. Quando a geometria da superfície permite, esse oxigênio se coordena com dois átomos de cálcio da superfície mineral. Contudo, os sítios de cálcio em superfície geralmente estão muito distantes para permitir essa coordenação, de modo que ligações de hidrogênio adicionais com átomos de oxigênio do grupo fosfato ou, mais raramente, com íons colunares podem

ocorrer. Ainda, Mielczarski e colaboradores (1993a) propuseram que as moléculas de água podem também estabilizar a estrutura bem ordenada das moléculas de oleato e diminuir a repulsão eletrostática entre elas (Figura 3.10).

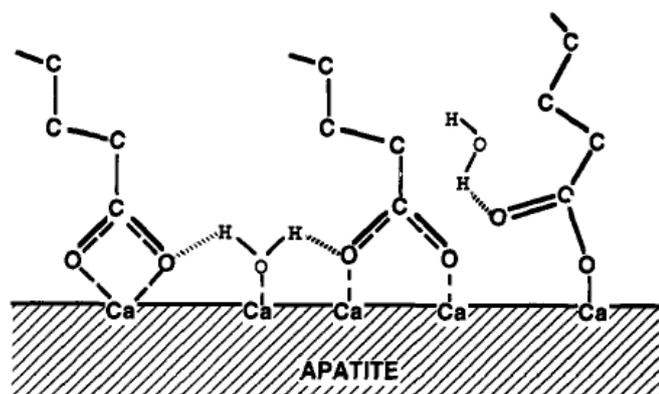


Figura 3.10 - Esquema de arranjo molecular na camada de adsorção de oleato próxima à superfície da apatita.  
Fonte: MIELCZARSKI *et al.* (1993a)

Quando somente grupos carboxílicos e moléculas de água estão coordenados ao íon cálcio, aparentemente, os grupos carboxílicos tendem a se ligar ao íon metálico em modo unidentado formando complexos de coordenação 6, sendo que o modo bidentado é uma forma alternativa usual. Contudo, se nenhuma molécula de água está presente, todos os grupos carboxílicos coordenam-se ao cátion metálico em modo unidentado (KATZ *et al.*, 1996). Esse tipo de coordenação é observado nos sais de cálcio precipitados (LU & MILLER, 2002).

A maioria das estruturas que contém íons divalentes de cálcio apresentam coordenação entre 6 e 8, sendo que os números de coordenação 7 e 8 são os mais comuns. À medida que aumenta o número de coordenação do cálcio, existe uma maior tendência de os grupos carboxílicos de ligarem na forma bidentada, ao passo que diminui a quantidade de coordenações unidentadas (EINSPAHR & BUGG, 1981; KATZ *et al.*, 1996).

### 3.3.3 Fatores que influenciam a eficiência de coletores derivados de ácidos graxos

Coletores originados a partir de ácidos graxos são ácidos fracos, com valores de  $pK_a$  em aproximadamente 4 (SOMASUNDARAN & ZHANG, 2000; QUAIST, 2016). Isto

significa que a ionização desses surfatantes é dependente do pH e que, em uma solução onde o pH é 4, metade da concentração do ácido está ionizada. Assim, em valores de pH maiores, o ácido encontra-se predominantemente ionizado; enquanto que em valores de pH menores que 3 todo o ácido encontra-se em sua forma molecular, devido à protonação do íon carboxilato pelo ácido. Contudo, a concentração relativa de cada espécie depende tanto da concentração do surfatante quanto do pH (Figura 3.11).

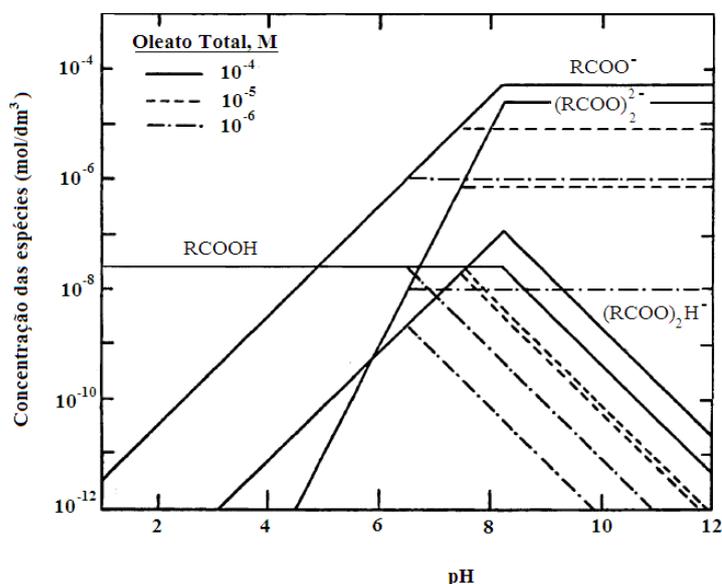


Figura 3.11 - Distribuição das espécies em solução aquosa em função do pH para concentrações de oleato de  $10^{-6}$ ,  $10^{-5}$  e  $10^{-4}$  mol.L<sup>-1</sup>.

Fonte: SHIBATA & FUESTERNAU (2003) *apud* COSTA (2012).

Nesse sentido, em pH básico, os sais de ácidos graxos se dissociam, dando origem aos íons metálicos e ao íon carboxilato, que é a parte solidofílica do surfatante responsável pela adsorção específica sobre a superfície mineral (Figura 3.12).

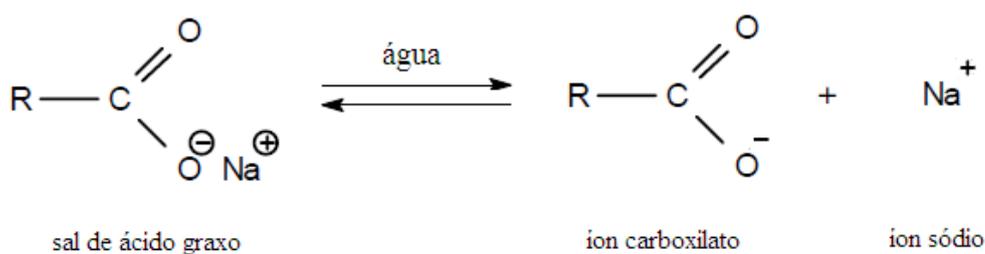


Figura 3.12 - Dissociação do sal sódico de ácido graxo.

Fonte: COSTA (2012).

Na faixa de pH intermediária, as espécies iônicas e moleculares podem ainda se associar e formar complexos iono-moleculares  $((\text{RCOOH})_2\text{H}^-)$ . E, à medida que a concentração de surfatante aumenta, pode ocorrer a precipitação ou micelização das moléculas do surfatante em solução. Além disso, as espécies de surfatante podem formar outros agregados, como o dímero  $(\text{RCOO})_2^{2-}$ , em soluções com concentrações pré-micelares (SOMASUNDARAN & ZHANG, 1999).

Rao e Forssberg (1997) afirmaram que a presença de surfatantes não iônicos reforça a adsorção dos surfatantes iônicos, o que os autores atribuem à interação entre as cadeias carbônicas e a redução da repulsão eletrostática entre as cabeças dos grupos polares, que são protegidos mutuamente pela molécula não iônica.

Já em pH ácido, pode ocorrer a adsorção física de moléculas neutras de ácido carboxílico sobre a superfície dos minerais levemente carregada positivamente, principalmente da ganga carbonática, a qual é estabelecida por ligações de hidrogênio com espécies  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (BOULOS *et al.*, 2014).

A concentração de coletor necessária para a qual a flotação é completa diminui à medida que o tamanho da cadeia carbônica é reduzido. Ensaios demonstraram que a flotação de calcita com ácido graxo de 14 carbonos só é obtida após a precipitação de oleato de cálcio a partir da solução (FUESTERNAU & HAN, 2002).

As insaturações também possuem papel importante nas características dos filmes adsorvidos a partir de soluções aquosas. Brandão e Pohling (1982) realizaram ensaios de microflotação utilizando os sais dos ácidos oleico, linoleico, linolênico, esteárico e palmítico para recuperação de apatita em vários valores de pH. Na faixa de pH entre 5,0 e 8,5, o coletor mais eficiente foi o linoleato, seguido por linolenato e oleato, enquanto os sais dos ácidos saturados não apresentaram recuperações significativas. Os autores concluíram que, além de aumentar a solubilidade dos sais de ácidos insaturados em relação aos sais de ácidos saturados, a reação de auto-oxidação das insaturações na presença de ar dissolvido resulta na polimerização parcial das cadeias hidrocarbônicas e produz uma película adsorvida muito estável. A estabilidade da película se deve às ligações covalentes laterais entre as cadeias hidrocarbônicas do coletor, bem como as ligações de van der Waals em partes das cadeias afastadas do sítio das antigas ligações  $\text{C}=\text{C}$  (BRANDÃO, 1988).

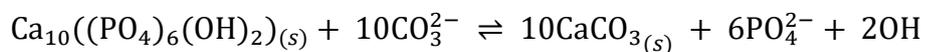
### 3.3.4 Seletividade

De acordo com Sis e Chander (2003a), a separação dos minerais apatita  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})]$ , fluorita ( $\text{CaF}_2$ ), calcita ( $\text{CaCO}_3$ ), scheelita ( $\text{CaWO}_4$ ), magnesita ( $\text{MgCO}_3$ ), dolomita  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$  e barita ( $\text{BaSO}_4$ ), presentes nos minérios fosfáticos e denominados levemente solúveis, é crítica na determinação da efetividade do processo de concentração. A separação seletiva entre essa classe de minerais e óxidos e silicatos tem sido realizada com sucesso pelo método de flotação. Contudo, a separação de dois minerais levemente solúveis é muito difícil devido às similaridades nas suas propriedades físico-químicas em solução aquosa, sendo um desafio para a indústria de flotação de fosfatos.

Em um sistema de flotação de fosfato, as propriedades superficiais das partículas são governadas pela composição iônica da solução, isto é, pelo processo de dissolução das espécies minerais presentes e pelos reagentes envolvidos. Como a apatita e a maioria dos minerais de ganga são classificadas como minerais levemente solúveis, a dissolução de íons a partir das estruturas cristalinas dá origem a subseqüentes reações de complexação, hidrólise, adsorção e precipitação, que podem provocar alterações nas propriedades de interface, bem como no comportamento das fases minerais mediante os processos de flotação e floculação. A recirculação de água de processo também contribui para a contaminação da fase aquosa (GUIMARÃES *et al.*, 2005; SOMASUNDARAN & ZHANG, 1999).

Dependendo das condições da solução, pode ocorrer a conversão mútua das superfícies dos minerais calcita e apatita em decorrência de reações de precipitação da fase mais estável em solução, segundo a Equação 3.2. A Figura 3.13 apresenta dados de análises eletrocinéticas que confirmam a conversão do sistema calcita-apatita na presença de sobrenadantes de uma das fases (EL-SHALL, 2004; SOMASUNDARAN & ZHANG, 1999).

(Equação 3.2)



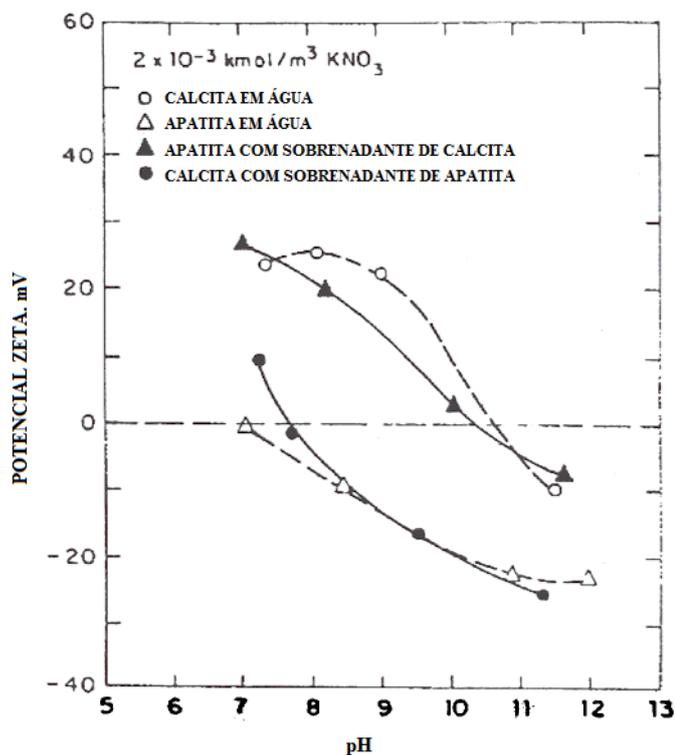


Figura 3.13 - Efeito da presença de sobrenadantes no potencial zeta e ponto isoelétrico dos minerais apatita e calcita.

Fonte: Adaptado de SOMASUNDARAN & ZHANG (1999).

A presença de íons  $\text{Ca}^{2+}$  em solução pode ainda promover a ativação das partículas de quartzo, afetando o teor dos concentrados. Esse efeito deletério pode ser evitado pela adição de silicato de sódio, que interage com os íons e forma silicato de cálcio. Assim, uma vez que em faixa básica de pH tanto o silicato de cálcio quanto o quartzo possuem carga superficial negativa, é possível dispersar e, portanto, separar as duas fases para subseqüentemente deprimir o quartzo (DHO E IWASAKI, 1990).

Nesse sentido, muitos pesquisadores têm voltado a sua atenção ao aumento da seletividade entre fosfatos e carbonatos. Segundo Abdel-Khalek (2000), a flotação reversa da ganga carbonática com a depressão do fosfato em meio levemente ácido é uma das técnicas mais promissoras já testadas. A depressão de apatita em meio ácido é possível devido à adsorção de  $\text{CaHPO}_4$  aquoso em sua superfície, que evita que surfatantes iônicos se aproximem da superfície das partículas minerais (EL-SHALL, 2004; SOMASUNDARAN & ZHANG, 1999).

A alta seletividade deste processo pode ainda ser explicada pela reação dos carbonatos com o ácido, que resulta na dissolução contínua ou remoção dos contaminantes da superfície e assegura a disponibilidade de superfície livre para a adsorção dos ácidos graxos. Esta reação pode ainda reduzir a precipitação de espécies iônicas que leva à conversão mútua das superfícies dos minerais apatita e calcita (ABDEL-KHALEK, 2000).

#### 3.3.4.1 Utilização de amido de milho como depressor na flotação direta

A fim de aumentar a seletividade na flotação direta de fosfato, todos os concentradores de minério fosfático de origem ígnea no Brasil utilizam o amido de milho como reagente depressor de ganga carbonática. O reagente é utilizado em várias faixas granulométricas, a qual é determinada baseando-se em custos associados e desconsiderando a qualidade do produto (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Depressores são reagentes adicionados a um sistema de flotação com a função de diminuir a recuperação de um determinado mineral na zona de espuma, seja pela ação inibidora sobre a adsorção do reagente coletor seja pela concessão de fortes propriedades hidrofílicas à superfície mineral (LASKOWSKI *et al.*, 2007). Assim, um reagente desse tipo deve possuir grupos funcionais que tenham preferência atrativa pelos minerais que devem permanecer em solução, alta hidrofiliabilidade decorrente da presença desses e/ou outros grupos funcionais em sua estrutura molecular, além de não possuir grupos funcionais que concorram com o reagente coletor pela superfície dos minerais que devem ser flotados (ZHANG *et al.*, 2007).

O amido é um polímero natural formado por monômeros de glicose cíclica e presente em grande quantidade nos vegetais. Consiste em duas frações predominantes, amilose e amilopectina (Figura 3.14), que são a parte ativa do reagente e principais responsáveis pela ação depressora, sendo distintas em estrutura e solubilidade. A amilose é a parte insolúvel do material e possui estrutura linear formada pelos monômeros conectados por ligações  $\alpha(1\rightarrow4)$ . A amilopectina, por sua vez, é a fração solúvel e de estrutura altamente ramificada. É formada por centenas de cadeias curtas similares à da amilose, as quais são interligadas por ligações  $\alpha(1\rightarrow6)$  nos pontos de ramificação. Cerca de 5-6% das ligações presentes na amilopectina são do tipo  $\alpha(1\rightarrow6)$ , variando em quantidade e configuração dependendo da fonte da qual o amido

é obtido. Atualmente, também é bem estabelecido que algumas moléculas de amilose apresentam leves ramificações (BULATOVIC, 2007; BULEÓN *et al.*, 1998; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

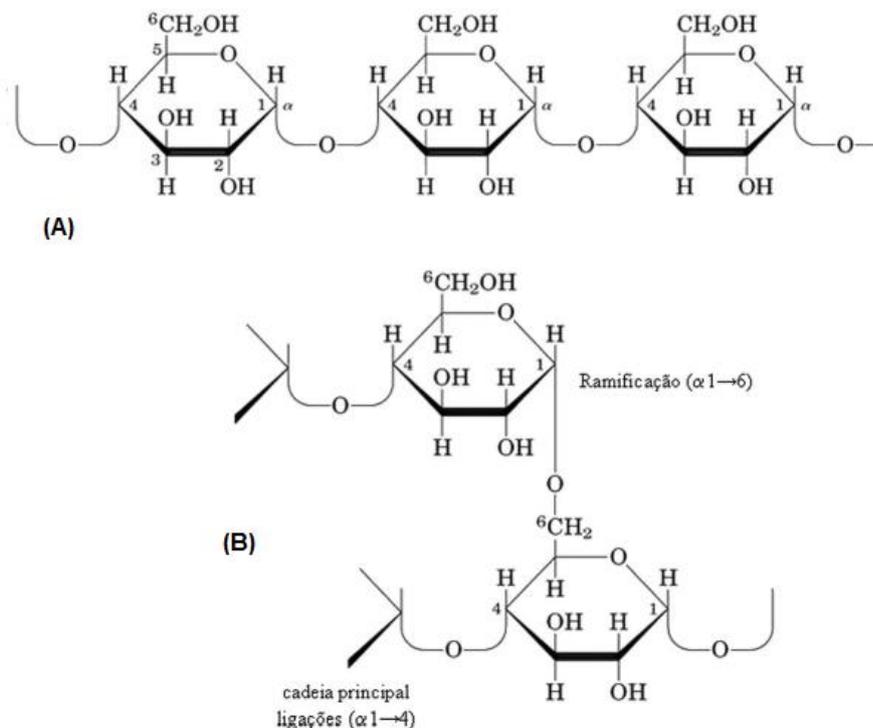


Figura 3.14 - Representação das cadeias da amilose (A) e da amilopectina (B).

Fonte: FRANCISCO JÚNIOR (2008). Disponível em:

<<http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc29/03-CCD-2907.pdf>>.

A proporção das quantidades de amilose e amilopectina presentes no amido não é constante. De acordo com Buleón *et al.* (1998), nos amidos mais comuns obtidos de endospermas de cereais, a composição percentual mássica de amilose e amilopectina varia dentro das faixas 18-33% e 72-82%, respectivamente. Contudo, essa variação não é prejudicial ao processo de flotação de minérios, uma vez que nenhuma das duas frações determina a aplicabilidade do amido. Várias outras modificações, entretanto, podem ser introduzidas intencionalmente ou acidentalmente durante a produção de modo a alterar as suas propriedades e eficiência como depressor (BULATOVIC, 2007).

No Brasil, o amido obtido a partir do milho é o tipo mais utilizado nas rotas de concentração por flotação devido à sua alta disponibilidade (ARAUJO *et al.*, 2005).

Esse material, denominado “amido não convencional”, apresenta granulometria abaixo de 0,710mm e teor de amido de aproximadamente 83,1% (em base seca), além de óleo, fibras e proteínas em sua composição. O teor de óleo, em sistemas de flotação de fosfato, pode ser de até 4%, pois a forte ação espumante dos reagentes coletores com alto grau de saponificação minimiza o efeito inibidor do óleo sobre a espuma. A fração fibrosa não causa qualquer benefício ou dano ao processo, ao passo que o efeito das proteínas ainda é desconhecido (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Todos os tipos de amido não-modificado e alto peso molecular, como o amido de milho, precisam ser submetidos ao processo de gelatinização para serem solubilizados e utilizados em sistemas de flotação. O processo pode ser conduzido por efeito térmico, com aquecimento a 56°C da água utilizada, ou pela adição de soda cáustica (NaOH). Apesar dos custos elevados e flutuações nos preços da soda cáustica, o último método é o mais praticado devido aos riscos associados ao manuseio de água quente (ARAUJO *et al.*, 2005).

Conforme Laskowski *et al.* (2007), a ação depressora dos polímeros consiste na formação de uma camada protetora ao redor das partículas minerais. Esta camada, por apresentar um grande número de grupos hidroxila em sua estrutura e, portanto, possuir caráter hidrofílico, interage fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, evitando que as partículas sejam recuperadas no produto flotado.

#### 3.3.4.1.1 Mecanismo de adsorção

No tocante à interação do amido com superfícies minerais, algumas hipóteses foram propostas, embora ainda não haja um consenso. Dentre elas, podem-se destacar: ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, eletrostáticas e do tipo ácido-base.

Inicialmente, foi proposto que a interação por ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila e hidroxicomplexos nas superfícies minerais fosse o principal mecanismo responsável pela adsorção do amido (AFENYA, 1982; HANNA, 1973; SUBRAMANIAN & NATARANJAN, 1988). No estudo de Hanna (1973), em que se investigou a adsorção de amido de batata sobre minerais levemente solúveis - fluorita, calcita e barita -, os dados das isotermas de adsorção-dessorção indicaram a atuação de fracas

forças atrativas, as quais o autor considerou que fossem ligações de hidrogênio e de origem eletrostática.

Contudo, o mecanismo de adsorção por ligações de hidrogênio é questionado por Liu e Laskowski (1989). Os autores ponderam que em soluções aquosas, se ligações de hidrogênio entre o amido e a partícula mineral pudessem ocorrer, tanto as moléculas de amido como as superfícies minerais já teriam estabelecido ligações deste tipo com as moléculas de água. Dessa forma, a formação de uma ligação de hidrogênio entre a molécula de amido e a superfície mineral envolveria a quebra das ligações já existentes, o que demandaria uma alta energia, até agora não estudada. Além disso, Liu e Laskowski (2002) ainda afirmam que, se ligações de hidrogênio fossem estabelecidas entre polissacarídeos e superfícies minerais, estas seriam facilmente quebradas para dar lugar a novas ligações químicas.

Anteriormente, Somasundaran (1969) já havia considerado a existência do mecanismo por ligações de hidrogênio em seu estudo sobre a adsorção de amido e oleato em calcita, contudo a avaliou como relativamente negligenciável.

Para que haja adsorção de polissacarídeos por interações hidrofóbicas, é necessário que a superfície mineral apresente hidrofobicidade natural ou induzida. Na prática, este mecanismo ocorre sobre minerais naturalmente hidrofóbicos, como talco, molibdenita e carvão. Nesses casos, prevalecem interações hidrofóbicas entre a cadeia hidrocarbônica do depressor e a superfície mineral, independentemente do pH (MILLER *et al.*, 1983).

No estudo de Liu e Laskowski (1989) sobre a adsorção de dextrina, reagente derivado da degradação térmica parcial do amido em condições ácidas, sobre quartzo modificado, percebeu-se que seriam necessários alguns requisitos para que fosse estabelecido esse tipo de interação com superfícies minerais hidrofóbicas resultantes da adição de reagente coletor. Assim, as cadeias hidrocarbônicas dos coletores devem ser curtas, de modo que possam ser envoltas pelos *loops* da molécula de polímero adsorvida, resultando em ligação hidrofóbica adicional entre o reagente e a superfície mineral. Caso contrário, as longas cadeias hidrocarbônicas tendem a se estender em direção à solução, não possuindo efeito reforçador na adsorção da dextrina.

Laskowski *et al.* (2007), contudo, demonstra que a hidrofobicidade superficial isoladamente não contribui significativamente à adsorção, mas que parece haver um efeito sinérgico com a presença de espécies metal-hidroxilados em superfície, as quais interagem com o reagente através de reações ácido-base.

As interações de caráter eletrostático entre as superfícies minerais e o amido, por sua vez, ocorrem devido à ionização dos grupos hidroxila, principalmente aqueles posicionados nos carbonos 2 e 6 do monômero de glicose, bem como de outros grupos funcionais presentes nas moléculas de amido (KHOSLA *et al.*, 1984; SOMASUNDARAN, 1969). Como o ponto de carga zero do amido deve-se situar em pH abaixo de 5,0 (PAVLOVIC, 2002), em faixa de pH de intermediária, o reagente apresenta carga superficial negativa enquanto muitos minerais possuem carga superficial positiva, de modo que são estabelecidas interações por atração eletrostática entre o polímero e os sítios positivos presentes nas superfícies minerais.

Esse mecanismo de adsorção foi proposto por Somasundaran (1969) como um dos responsáveis pela adsorção de amido sobre calcita. Também foi observado por Khosla *et al.* (1984) que o efeito depressor de amido e amilopectina sobre hematita ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ) foi mais acentuado em pH 6,0 do que em pH 8,0. Contudo, observou-se pouca influência do pH sobre a adsorção de amilose em calcita, de modo que os autores atribuíram os valores acentuados de adsorção de amido em valores mais baixos de pH primordialmente à adsorção de amilopectina.

Assim, infere-se que este mecanismo está relacionado à fração amilopectina, o que decorre de sua solubilidade em água. Isto é, a ionização dos grupos hidroxila é favorecida pela estrutura aberta e altamente ramificada da amilopectina, que promove a interação, por ligações de hidrogênio, dos grupos funcionais com as moléculas de água. Em contrapartida, a estrutura bem empacotada e linear da amilose favorece fortes ligações de hidrogênio intramoleculares e inibe o acesso das moléculas de água/solvente, desfavorecendo a ionização dos grupos funcionais (GREEN *et al.*, 1975).

Liu *et al.* (1994) observou resultados semelhantes em seus estudos de adsorção da dextrina sobre as superfícies dos minerais hematita, rutilo ( $\text{TiO}_2$ ), apatita, calcita e

fluorita. Para todos os minerais, observou uma forte dependência da adsorção do reagente depressor em relação ao pH do sistema, com altas densidades de adsorção em valores de pH próximos aos pontos isoelétrico dos minerais. Contudo, os autores concluíram que a dependência do pH era um reflexo da interação da dextrina com espécies metal-hidroxilados em superfície.

Assim, parece haver um mecanismo predominante na adsorção do amido sobre minerais levemente solúveis portadores de cálcio: reações do tipo ácido-base entre os grupos hidroxila do amido e as espécies metal-hidroxilado na superfície mineral.

O mecanismo de adsorção dos polímeros naturais em superfície mineral através de reações do tipo ácido-base com espécies metal-hidroxilados foi proposto por Liu *et al.* (2000). Nesta interação, os autores sugerem que as superfícies minerais hidroxiladas liberam um grupo hidroxila e o polímero libera dois prótons a partir de grupos hidroxila, formando um complexo polissacarídeo-metal (Figura 3.15). Deste modo, as espécies metal-hidroxilados na superfície mineral e o polímero atuam como uma base e um ácido de Bronsted, respectivamente (LASKOWSKI *et al.*, 2007).

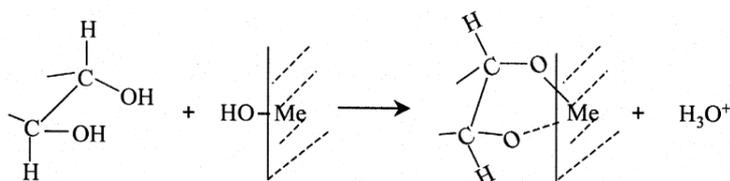


Figura 3.15 - Formação do complexo polímero-metal em superfície mineral.  
Fonte: LIU *et al.* (2000).

Liu e Laskowski (2002) observaram uma correlação entre os valores de pH de maior adsorção de dextrina e outros polímeros naturais e os pontos isoelétricos dos minerais em que adsorveram (Figura 3.16). Assim, considerando que a formação de hidróxidos superficiais ocorre mais facilmente em faixa de pH próxima aos pontos isoelétricos dos minerais (BALTAZAR, 2010), esta correlação é uma indicação do mecanismo de adsorção por interação com as espécies metal-hidroxilados.

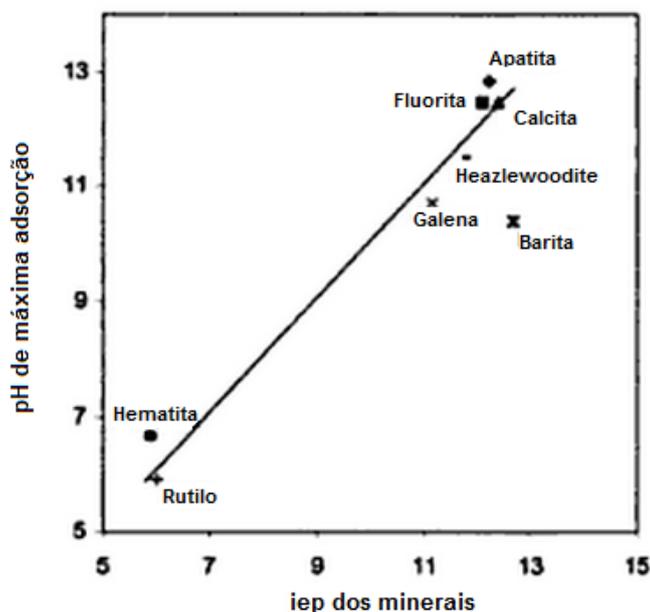


Figura 3.16 - Correlação entre o ponto isoelétrico de minerais e o pH de máxima adsorção de dextrina.

Fonte: Adaptado de LIU & LASKOWSKI (2002).

O ponto isoelétrico dos minerais é ainda um indício da basicidade de uma superfície mineral. Aqueles minerais que atingem seu ponto isoelétrico em pH alcalino tendem a adquirir excesso de carga superficial positiva pela liberação de íons  $\text{OH}^-$ , comportando-se como base de Bronsted. Em contrapartida, minerais que apresentam ponto isoelétrico em pH ácido tendem a comportar-se como ácidos de Bronsted (BALTAR, 2010). Portanto, como o polissacarídeo atua como um ácido em uma escala de acidez fixa, a basicidade da superfície determina a intensidade da interação: quanto maior for o comportamento básico da superfície mineral, mais intensa a interação com o amido.

A intensidade da interação, por sua vez, determina a “forma de manifestação” da ligação. Liu *et al.* (2000) e Laskowski *et al.* (2007) estabelecem que ocorre a formação de complexos químicos quando as interações do tipo ácido-base são fortes; enquanto que ligações de hidrogênio, um tipo de interação ácido-base segundo Fowkes (1989) *apud* Laskowski *et al.* (2007), são formadas por interações fracas.

#### 3.3.4.1.2 Amilose e amilopectina

Conforme Khosla *et al.* (1984), a interação de qualquer variedade de amido com superfícies minerais deve ainda ser explicada em termos de quantidades de amilose e amilopectina, seus respectivos pesos moleculares, tamanho de cadeia, padrões de ramificação, quantidades de grupos reativos, bem como do modo de preparo da solução de amido, que determina a magnitude das rupturas dos grãos de amido e a liberação das frações constituintes na fase aquosa. Nesse sentido, também foram propostos mecanismos de adsorção distintos para as frações amilose e amilopectina.

No estudo de Somasundaran (1969), o efeito reforçador mútuo na adsorção de oleato e amido sem resultar na hidrofobização das partículas de calcita foi atribuído à formação de um clatrato através de ligações apolares entre o amido em sua forma helicoidal e oleato em posição interna.

Contudo, apenas as moléculas de amilose formam estruturas helicoidais em solução. Esta configuração ocorre pela rotação de grupos hidroxila presentes nas unidades cíclicas da glicose para o exterior, de modo que seu interior é hidrofóbico e sua camada mais externa é hidrofílica (LIU *et al.*, 2000). Assim, de acordo com Khosla e Biswas (1984), o modelo de coadsorção proposto por Somasundaran (1969) só pode acontecer em sistemas que utilizam apenas amilose ou, possivelmente, amidos muito ricos em amilose. Logo, em sistemas ricos em amilopectina o mecanismo clássico de adsorção competitiva seria predominante, possuindo efeito prejudicial mútuo na adsorção do coletor.

Embora distintos, os papéis da amilopectina e amilose são igualmente cruciais na adsorção do amido. Apesar da adsorção molar nas superfícies minerais ser maior para a amilose, a magnitude da adsorção em termos de massa de constituinte do amido por unidade de área da superfície mineral é maior para a amilopectina, que possui maior peso molecular (KHOSLA & BISWAS, 1984).

#### 3.3.4.1.3 Seletividade

Uma vez que tanto a calcita quando as apatitas são minerais levemente solúveis e possuem espécies  $\text{Ca}^{2+}$  como sítios ativos em suas superfícies, e que esses sítios

interagem com as moléculas de amido através dos grupos hidroxila ao longo da estrutura polímero, o amido apresenta ação depressora sobre ambos os minerais. Contudo, o reagente apresenta certa seletividade, ainda que não totalmente compreendida, sendo mais eficiente para calcita do que para a apatita (GUIMARÃES *et al.*, 2005), para calcita do que dolomita, assim como para apatitas secundárias do que para apatitas primárias (BARROS *et al.*, 2008).

Esta seletividade pode ser explicada em termos de configuração estérica, a qual possui significativa influência na eficiência dos polímeros como depressores (BULATOVIC, 2007). Leal Filho *et al.* (2000) sugerem que a seletividade do amido entre os minerais apatita e calcita baseia-se na distância entre os sítios de cálcio nas superfícies minerais em determinado plano cristalográfico. Se esta distância for um valor múltiplo da distância entre os grupos hidroxilas presentes na molécula polimérica, há compatibilidade estérica entre o depressor e a superfície mineral, e o reagente atua efetivamente sobre o mineral (Figura 3.17).

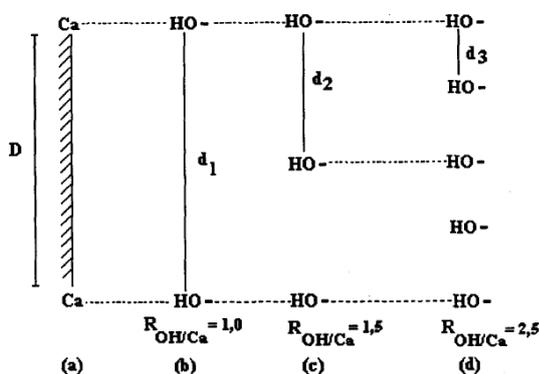


Figura 3.17 - Relação entre as distâncias dos sítios  $\text{Ca}^{2+}$  em superfície e os grupos hidroxila do amido.

Fonte: LEAL FILHO *et al.* (2000).

A quantificação da compatibilidade é dada por um parâmetro denominado *Total Fitting Number* ( $F_t$ ), que reflete a máxima compatibilidade esperada para um determinado plano cristalográfico de um mineral. Quanto maior for este valor, maior a compatibilidade entre o reagente e a fase mineral e mais intenso o efeito depressor. No estudo de Leal Filho *et al.* (2000), os valores de  $F_t$  obtidos para a apatita (plano 001) e calcita (plano 101) foram 8,49 e 51,50, respectivamente, explicando a preferência do amido pelo carbonato.

### 3.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO DO OLEATO DE SÓDIO EM MINERAIS LEVEMENTE SOLÚVEIS ATRAVÉS DE ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO (IR)

A espectroscopia é a ciência que lida com a produção, medida e interpretação de espectros obtidos a partir da interação da radiação eletromagnética com a matéria. Um dos principais objetivos dos métodos espectrométricos é o estudo dos níveis de energia de átomos ou moléculas, sendo que as absorções na região do infravermelho correspondem às transições vibracionais (PENNER, 2010).

Como consequência das forças de ligação e da massa molecular do sistema, grupos funcionais tendem a vibrar em frequências específicas e, portanto, absorver radiação infravermelha em frequências e intensidades essencialmente similares dentro daquela classe de compostos (WEHLING, 2010). Assim, frequências e intensidades das bandas exibidas no espectro de infravermelho de um material podem ser utilizadas para identificar compostos químicos em sua composição.

Nos sistemas de flotação de minerais utilizando sabões de ácidos graxos como coletores, a técnica pode ser utilizada na análise do grau de saponificação do reagente coletor e para verificar a adsorção do surfatante na superfície mineral.

Na análise do processo de saponificação, são levadas em consideração duas raias:  $1.745\text{cm}^{-1}$  e  $1.561\text{cm}^{-1}$ . A primeira é característica dos triglicerídeos e corresponde à vibração axial do grupo carbonila; enquanto a segunda é diagnóstica dos sabões de sódio e refere-se à vibração axial do grupo carboxilato (CARVALHO, 2013). A diminuição na razão entre as intensidades das duas raias ( $1.745\text{cm}^{-1}:1.561\text{cm}^{-1}$ ) é um indício da eficiência do processo de saponificação.

Para sistemas de adsorção, por outro lado, a aplicação de espectroscopia no infravermelho é extremamente útil para a identificação do tipo de adsorção ocorrida. Segundo Leja (1982), caso uma determinada espécie esteja fisicamente adsorvida, o espectro do sistema adsorvente-adsorvato não mostra novas bandas, mas uma superposição dos espectros individuais do adsorvente e do adsorvato. Em contrapartida, no caso de espécies quimissorvidas, ocorre uma mudança no espectro, com novas bandas e/ou desaparecimento ou deslocamento de outras bandas.

A interpretação dos espectros é realizada levando em consideração duas regiões de frequência: (1) entre 3.100 e 2.900 $\text{cm}^{-1}$ , relacionada às cadeias hidrocarbônicas; (2) entre 1.700 e 1.400 $\text{cm}^{-1}$ , referente ao grupo funcional carboxilato (KOU *et al.*, 2010). De acordo com Lu e Miller (2002), nessa última região podem ser verificadas: a vibração de estiramento do grupo funcional C=O do carboxilato na forma de ácido, representada pela banda em 1.700 $\text{cm}^{-1}$ ; a vibração de estiramento assimétrica  $\text{COO}^-$ , na banda em 1.550 $\text{cm}^{-1}$ ; e a vibração de estiramento simétrica de  $\text{COO}^-$ , na banda em 1.436 $\text{cm}^{-1}$ .

Com base em análises de espectroscopia no infravermelho, Mielczarski *et al.* (1993b) propôs dois conceitos de adsorção do oleato de sódio em minerais de cálcio. O primeiro sugere três formas das espécies de oleato adsorvidas: (i) oleato adsorvido quimicamente, compreendendo uma proporção 1:1 dos complexos oleato-cálcio da estrutura cristalina, limitado a uma monocamada e correspondente a uma única banda de absorção em cerca de 1.550 $\text{cm}^{-1}$ ; (ii) oleato de cálcio precipitado, adsorvido fisicamente, apresentando duas bandas de absorção em 1.575 $\text{cm}^{-1}$  e 1.535 $\text{cm}^{-1}$ ; e (iii) ácido oleico com uma banda em 1.712 $\text{cm}^{-1}$  no caso de adsorção a partir de uma solução ácida. Essas mesmas regiões foram adotadas no estudo realizado por Lu e Miller (2002) sobre as bandas na região do infravermelho que se referem a carboxilatos de cálcio adsorvidos.

O segundo conceito proposto por Mielczarski *et al.* (1993b) sugere uma quimissorção simultânea do oleato de cálcio monocoordenado e espécies de oleato de sódio a partir do começo da formação da camada superficial seguida de um processo de precipitação superficial de oleato de cálcio. Condensação bidimensional na superfície heterogênea ocorre a baixas concentrações, enquanto que em altas concentrações ocorre condensação tridimensional, com formação de bicamada ou multicamada. As bandas de absorção muito intensas da carboxila, que são mais úteis nos estudos de moléculas adsorvidas em menores coberturas aparecem na pequena faixa entre 1.540 e 1.580 $\text{cm}^{-1}$  para a maioria dos precipitados oleato-metal.

## CAPÍTULO 4

### 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este trabalho avaliou a possibilidade da utilização do óleo da polpa de patauá (*Oenocarpus bataua*) para a obtenção de um coletor para minérios fosfáticos. Para isso, foram realizados estudos de caráter fundamental e em escala de bancada. Também realizou-se a caracterização dos materiais utilizados neste trabalho, isto é, do óleo vegetal, reagente coletor derivado, minerais e minério fosfático, a fim de conferir maior confiabilidade e relevância aos resultados obtidos. Os procedimentos realizados neste trabalho estão apresentados em Figura 4.1 e Figura 4.2 e detalhados a seguir.

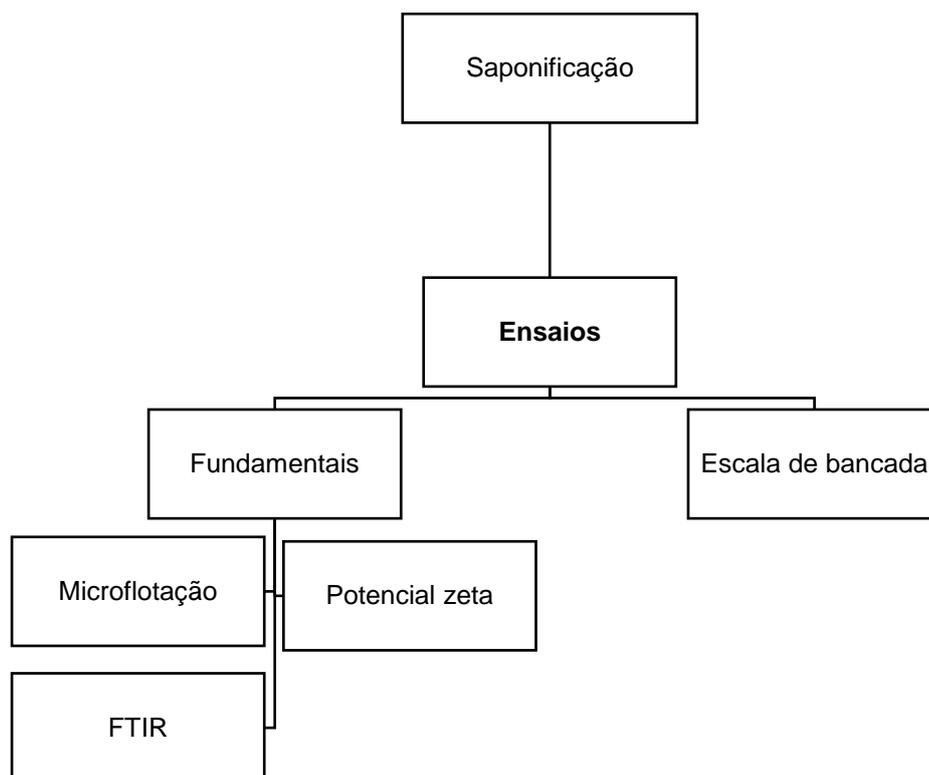


Figura 4.1 - Obtenção do reagente coletor e ensaios fundamentais e em escala de bancada.

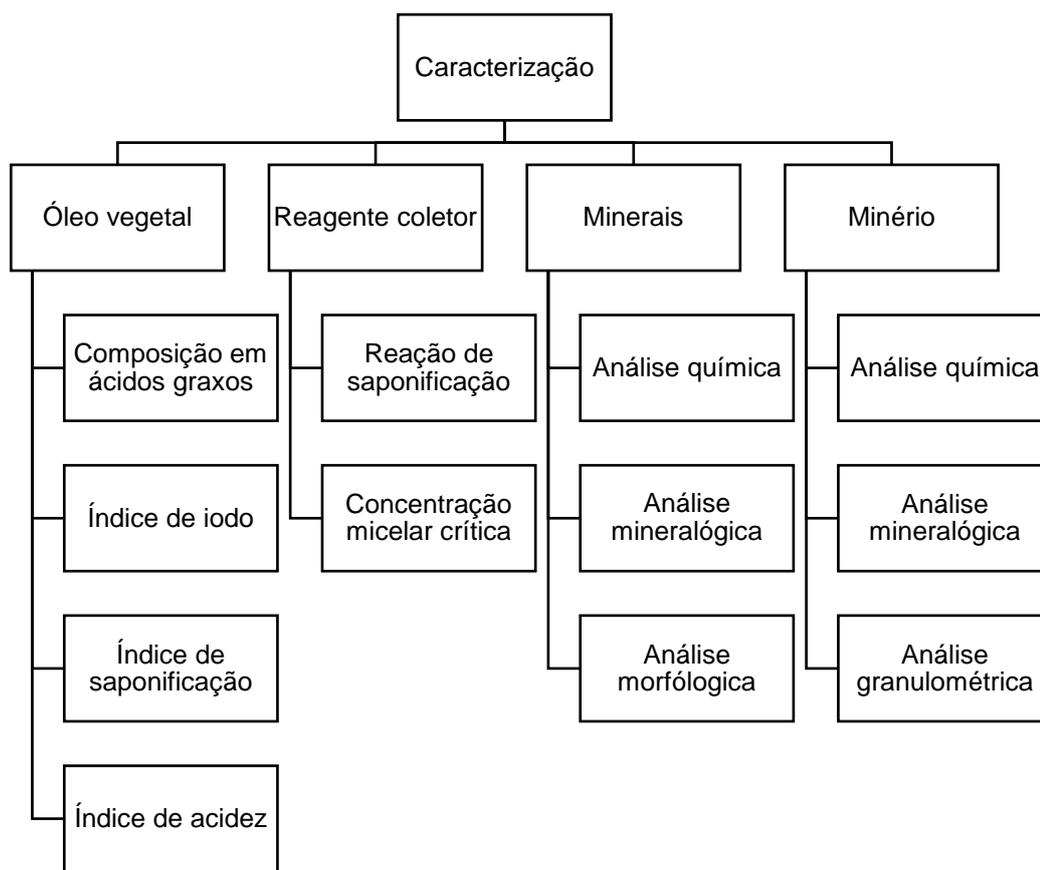


Figura 4.2 - Caracterização dos materiais utilizados no estudo.

#### 4.1 MATERIAIS

O óleo vegetal utilizado no estudo foi obtido junto à empresa Amazon Oil Industry, localizada no município de Ananindeua-PA. Este óleo é extraído da polpa do fruto pelo processo de prensagem a frio e sem utilização de solventes.

Nos estudos fundamentais, foram utilizados os minerais puros apatita, calcita e quartzo, uma vez que o primeiro é o principal mineral de interesse em minérios fosfáticos, e os outros constituem os principais minerais de ganga dos depósitos de fosfato brasileiros. Estes minerais foram adquiridos da empresa Luiz Menezes Comércio e Exportação de Minerais Ltda.

O minério estudado nos experimentos em escala de bancada é proveniente da jazida de Itataia - CE, cedido pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear.

## 4.2 PROCEDIMENTOS

### 4.2.1 Caracterização do óleo vegetal

#### 4.2.1.1 Análise da composição em ácidos graxos

A determinação da composição em ácidos graxos do óleo foi realizada por análise de Cromatografia Gasosa (GC), no laboratório de Cromatografia, pertencente ao Departamento de Química da UFMG. Antes, a amostra do óleo foi previamente submetida às reações de hidrólise e metilação (ANEXO A). O primeiro procedimento foi realizado com o objetivo de, através da quebra das ligações éster entre a molécula de glicerol e as moléculas de ácido graxo, disponibilizar os ácidos graxos individualmente para a análise por cromatografia. A reação de metilação, por sua vez, foi feita utilizando  $\text{BF}_3$  como catalisador ácido e teve como finalidade converter os ácidos graxos livres em seus respectivos metil ésteres de ácidos graxos (FAMES), isto é, suas formas voláteis (Figura 4.3). Estes foram, então, diluídos em 400 $\mu\text{L}$  de metanol e submetidos à análise.

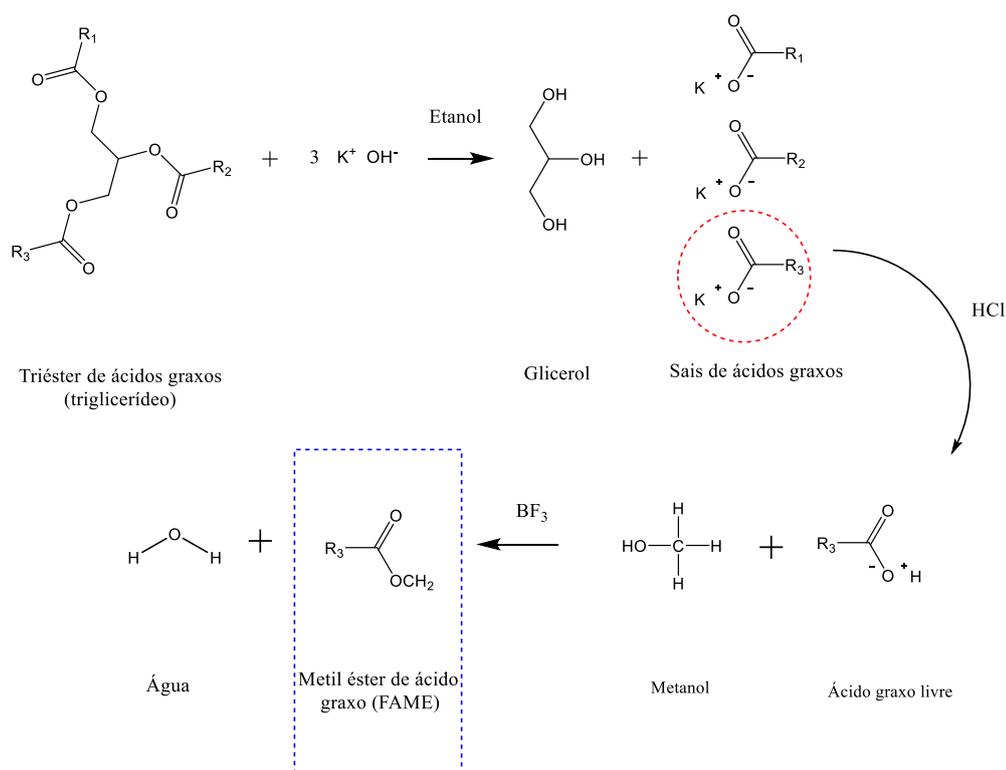


Figura 4.3 - Processo para obtenção dos FAMEs.

Fonte: Autoria própria

Adaptado de AOCS Lipid library

(Em: < <http://lipidlibrary.aocs.org/History/content.cfm?ItemNumber=40363>>)

A análise foi conduzida em Cromatógrafo a Gás HP7820A (Agilent), equipado com detector por ionização de chamas, e programa de aquisição de dados EZChrom Elite Compact (Agilent). Utilizou-se uma coluna BP20 15mx0,22mmx0,20 $\mu$ m (SGE) e hidrogênio como gás de arraste (3,0mL.min<sup>-1</sup>). O gradiente de temperatura empregado foi 100°C, 0min; e 7°C.min<sup>-1</sup> até 220°C. As temperaturas do injetor (split de 1/50) e do detector foram 250°C e 260°C, respectivamente. O volume de injeção foi de 1 $\mu$ L. A identificação dos picos foi feita por comparação com padrões de ácidos graxos metilados FAME C14-C22 (Supelco cat n°18917).

#### 4.2.1.2 Índice de iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes em um sistema. É expresso como o número de gramas de iodo que reagem com 100g de amostra, quando o iodo se fixa nas ligações duplas dos ácidos graxos.

➤ Método direto:

O método de Wijs é um dos mais utilizados na determinação direta do índice de iodo e aplicável a todos os óleos e gorduras que não contenham ligações duplas conjugadas (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Neste método, é realizada uma titulação volumétrica, com tiosulfato de sódio, da amostra que reagiu com uma solução de cloreto de iodo em ácido acético (solução de Wijs) (Figura 4.4). Amido de milho solúvel é usado como indicador do ponto final.

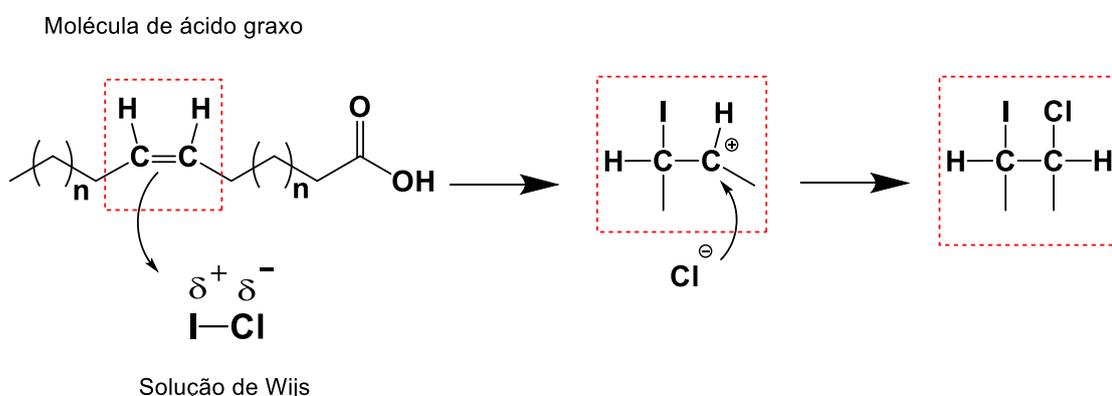


Figura 4.4 - Reação de halogenação entre ácidos graxos insaturados e cloreto de iodo.  
Fonte: Autoria própria.

Nesse estudo, a determinação direta do índice de iodo foi realizado conforme a norma ASTM D5554-15 (*Standard Test Method for Determination of the Iodine Value of Fats and Oils*). O procedimento consistiu em pesar cerca de 0,3g de óleo em um Erlenmeyer, quantidade indicada para valores aproximados de índice de iodo de 80 e utilização de solução iodo-cloro em 150% de excesso. Após, foram adicionados 20mL de ciclohexano à amostra, a fim de promover sua dissolução, e 25mL de solução iodo-cloro e homogeneizou-se. O frasco foi, então, selado com papel alumínio e colocado ao abrigo de luz por 1 hora. Depois do período de espera, foram adicionados 20mL de solução de KI (15% m/v) e 100mL de água destilada, seguidos de homogeneização.

A titulação foi realizada com solução padronizada de tiosulfato de sódio (0,1N), até que a cor amarela tivesse desaparecido. Depois, foram adicionados 2mL de solução de amido e prosseguiu-se com a titulação até que a cor azul desaparecesse. A Equação 4.1 foi utilizada para determinação do índice de iodo.

(Equação 4.1)

$$IV = \frac{(mL Na_2S_2O_3_{branco} - mL Na_2S_2O_3_{amostra}) \times Na_2S_2O_3_{normalidade} \times 12,69}{massa da amostra (g)}$$

Foram preparadas duas replicatas e dois brancos para a análise.

➤ Método indireto:

O método indireto é baseado no perfil de ácidos graxos do óleo e utiliza a Equação 4.2 para a determinação do índice de iodo da amostra:

(Equação 4.2)

$$IV = (\% C16:1 \times 0,950) + (\% C18:1 \times 0,860) + (\% C18:2 \times 1,732) + (C18:3 \times 2,616) \\ + (\% C20:1 \times 0,785) + (\% C22:1 \times 0,723)$$

#### 4.2.1.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantidade de álcali necessária para saponificar uma determinada quantidade de lipídeo, sendo aplicável a qualquer óleo ou gordura. Consiste em um indicativo do tamanho relativo das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos presentes no sistema, de modo que quanto menor for o tamanho da cadeia e, portanto, o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação. É expresso em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) por grama de amostra (CUPPETT, 2001; INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008).

➤ Método direto:

O procedimento padrão de análise envolve a utilização de solução alcoólica com excesso de KOH, o qual catalisa a reação de saponificação/quebra das ligações entre a molécula de glicerol e as moléculas de ácidos graxos. A fração de KOH que não reagir é, então, titulada com solução padrão de ácido clorídrico (HCl), utilizando fenolftaleína como indicador. A quantidade e a normalidade da solução de HCl utilizada para a neutralização é utilizada para a determinação do índice de saponificação (CUPPETT, 2001).

Assim, a determinação direta do índice de saponificação foi conduzida de acordo a norma ASTM D5558-95 (*Standard Test Method for Determination of the Saponification Value of Fats and Oils*). A análise foi realizada titulando o produto da saponificação do óleo com solução padronizada de HCl. Para isso, foi pesado cerca de 4g de óleo em um balão de três bocas e adicionado 50mL de solução alcoólica de KOH (4% m/v). Este material foi submetido a aquecimento (75°C), sob refluxo, por 1 hora. Após o tempo de reação, com o intuito de deixar o produto da saponificação esfriar, esperou-se 15 minutos para desconectar o condensador e imediatamente adicionou-se 1mL de fenolftaleína. A titulação foi conduzida até que a coloração rosa desaparecesse. A Equação 4.3 foi utilizada para o cálculo do índice de saponificação.

**(Equação 4.3)**

$$SV = \frac{(mL\ HCl_{branco} - mL\ HCl_{amostra}) \times HCl_{normalidade} \times 56,1}{massa\ da\ amostra\ (g)}$$

Três replicatas e três brancos foram preparados para a análise.

➤ Método indireto:

O método indireto novamente foi baseado no perfil de ácidos graxos do óleo e utilizou a Equação 4.4 para a determinação do índice de saponificação da amostra.

**(Equação 4.4)**

$$SV = \frac{3 \times 56,1 \times 1000}{(MM \times 3) + 92,09 - (3 \times 18)}$$

Onde:

MM: massa molar média dos ácidos graxos (g.mol<sup>-1</sup>);

3: número de ácidos graxos por triglicerídeo;

56,1: massa molar do KOH (g.mol<sup>-1</sup>);

1000: conversão de g para mg;

92,09: massa molar do glicerol (g.mol<sup>-1</sup>);

18: massa molar da água (g.mol<sup>-1</sup>).

#### 4.2.1.4 Índice de acidez ou ácidos graxos livres

O índice de acidez de um lipídeo é definido como a quantidade de hidróxido de sódio (em mg) necessária para a neutralização de um grama de amostra. É um indicador da acidez total do lipídeo ou da quantidade de ácidos graxos livres presente no sistema (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2008). Pode também ser expresso em termos de ácidos graxos livres (AGL), que consiste na porcentagem em massa dos grupos ácidos livres presentes na amostra. Para amostras em que o valor de AGL for atribuído apenas aos ácidos graxos, desconsiderando a influência de outros grupamentos ácidos como fosfatos ácidos e aminoácidos, um fator de conversão pode ser utilizado para converter AGL em índice de acidez. Este fator de conversão é específico para cada ácido graxo, de modo que é escolhido o fator referente ao principal componente ácido da amostra (CUPPETT, 2001).

A determinação do índice de acidez foi feita segundo a norma ASTM D5555-95 (*Standard Method for Determination of Free Fatty Acids Contained in Animal, Marine, and Vegetable Fats and Oils Used in Fat Liquors and Stuffing Compounds*). A metodologia consistiu em pesar, em um Erlenmeyer,  $7,0 \pm 0,5$ g de óleo, que é a quantidade indicada para índices de acidez esperados na faixa entre 1,0 e 30,0%. Após, foi adicionado à amostra 75mL de etanol neutralizado, isto é, titulado com solução de NaOH (0,25N) na presença de fenolftaleína e aquecido até 60-65°C. Adicionou-se também 2mL de fenolftaleína, prosseguindo para a titulação. A titulação foi realizada até a obtenção da mesma coloração apresentada pelo etanol neutralizado previamente à adição da amostra. A determinação do índice de acidez foi realizada através da Equação 4.5:

**(Equação 4.5)**

$$AV (\%) = \frac{mL \text{ de NaOH} \times NaOH_{normalidade} \times 28,2}{massa \text{ da amostra (g)}}$$

Três replicatas foram preparadas para a análise.

## 4.2.2 Obtenção e caracterização do reagente coletor

### 4.2.2.1 Saponificação

Para serem utilizados como reagentes coletores na flotação de minérios, os óleos vegetais devem ser submetidos ao processo de saponificação a fim de torná-los solúveis em água, possibilitando a sua adsorção sobre as superfícies minerais e consequente ação coletora.

Nesse estudo, foi empregado um método de saponificação a quente (aproximadamente 75°C), utilizando solução de hidróxido de sódio em etanol anidro e refluxo. O procedimento consistiu na reação de aproximadamente 4g do óleo com 100mL de solução alcoólica de NaOH 2,0%(m/v) em um balão que é submetido ao aquecimento em chapa aquecedora e refluxo com condensador. O tempo de reação foi de uma hora.

Ao fim do processo, o reagente em pó foi obtido por filtragem do produto da saponificação, em papel filtro Quanta® de abertura de 25µm com etanol anidro, e posterior secagem em estufa a aproximadamente 80°C por 18 horas.

### 4.2.2.2 Grau de saponificação

Para avaliar a eficiência da conversão do óleo em reagente coletor (sal de ácido graxo), foi utilizada a técnica de espectrometria no infravermelho. Nessa etapa, foram obtidos espectros do óleo vegetal e dos produtos da saponificação (sólido e líquido), sendo posteriormente comparados. Além disso, o reagente em pó também foi caracterizado com o intuito de verificar a evaporação da fase líquida e qualquer alteração na composição química do reagente coletor.

Os espectros foram obtidos em equipamento Nicolet 6700 - Thermo Scientific, em modo de Reflectância Total Atenuada (ATR). As análises foram realizadas no intervalo de 4000 a 675cm<sup>-1</sup>, com 16 varreduras, em resolução de 4cm<sup>-1</sup>, para cada amostra.

#### 4.2.2.3 Concentração micelar crítica

A determinação da concentração micelar crítica (CMC) do coletor foi realizada através de medidas de tensão superficial, utilizando o método de desprendimento do anel em tensiômetro Krüss. As concentrações das soluções de coletor foram variadas na faixa que começa na ausência do reagente, quando a tensão superficial é a apresentada pela água ( $72,7\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ), até altas concentrações, quando não houve variação da tensão superficial.

A partir das medidas de tensão superficial, a CMC foi calculada levando em consideração o ponto a partir do qual não ocorreu mais a redução da tensão superficial. Para isso, foi utilizado o método dos mínimos quadrados para determinação do ponto de descontinuidade.

### 4.2.3 Caracterização das amostras minerais

#### 4.2.3.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

Para análise química das amostras minerais, foram preparadas pastilhas a partir das frações minerais em granulometria inferior a  $38\mu\text{m}$  e ácido bórico PA (99,5%  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ), na proporção 4:1, em prensa de 20 toneladas. As pastilhas obtidas apresentavam dimensões aproximadas de 30mm de diâmetro e 100mm de espessura. A superfície de análise, isto é, contendo a fração mineral, apresentava apenas cerca de 10mm de espessura, de modo que o restante da pastilha foi preenchida por ácido bórico puro.

Foi utilizado o espectrômetro WDXRF Supermini 200 da Rigaku, com tensão de 50kV, corrente de 4mA e potência de 200W, tubo de raios-X de paládio, em atmosfera de vácuo. A varredura foi feita do flúor ao urânio, com filtro de zircônio (*Primary beam filter* Zr), detectores de metais pesados (SC- cintilador) e materiais leves (PC), três cristais difratores (LiF200 – Ti ao U; PET – Al ao Ti; Ge – P ao Ca), em temperatura em torno de 20°C e umidade controlada. Foram aplicados os métodos EZSCAN *long* e Quali nas análises, as quais foram realizadas em triplicata de cada lado da pastilha para averiguação do resultado. O tempo de análise foi de 35 minutos por varredura em todas as amostras.

#### 4.2.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

A análise morfológica das amostras minerais utilizadas nos ensaios de microflotação foi feita através de análises por microscopia eletrônica de varredura. As amostras minerais foram preparadas na forma direta e com recobrimento de carbono. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI-INSPECT S50, acoplado a espectrômetro dispersivo em energia de raios X, modelo EDAX-GENESIS, pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Com o intuito de verificar a composição das partículas e a distribuição de elementos traços, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados das amostras e análises químicas elementares globais e pontuais das partículas.

#### 4.2.3.3 Difração de Raios X (XRD)

A caracterização mineralógica das amostras minerais foi feita pela técnica de difratometria de raios X, de modo qualitativo e pelo método do pó, no qual as amostras minerais em granulometria inferior a  $38\mu\text{m}$  foram fixadas a um porta-amostra por prensagem manual. Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas padrões dos minerais disponíveis no banco de dados do *International Centre of Diffraction Data* (ICDD).

O procedimento foi realizado em equipamento Philips PANalytical X'Pert, sistema Epyrean, com tensão de 40kV, corrente de 40mA e feixe monocromático a partir de ânodo de cobre ( $\lambda_{\text{Cu-K}\alpha} = 1,5406\text{\AA}$ ). A varredura foi contínua, no intervalo  $2\theta$  de  $3,03^\circ$  a  $89,97^\circ$  e passo  $0,06^\circ \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 4.2.3.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros das amostras minerais foram obtidos na faixa de número de onda de  $4000$  a  $500\text{cm}^{-1}$ , em equipamento Nicolet 6700 - Thermo Scientific e modo de Reflectância Difusa (DRIFTS). Para cada amostra, foram feitas duas replicatas que foram submetidas a 64 varreduras cada, com resolução de  $4\text{cm}^{-1}$ .

O preparo das amostras consistiu em misturar, em almofariz e pistilo de porcelana, o pó mineral e KBr seco em estufa ( $110 \pm 2^\circ\text{C}$  por 12 horas) em proporção mássica de  $1_{\text{amostra}}:100_{\text{KBr}}$ .

#### 4.2.3.5 Análise térmica

A fim de estimar o teor de carbonato presente na amostra mineral de calcita, esta foi ainda submetida a análise térmica por termogravimetria (TGA) e análise térmica diferencial (DTA). Aproximadamente 15mg ( $\pm 1,0\text{mg}$ ) do mineral foram analisadas em equipamento SDT Q-600 simultâneo TG/DSC (TA Instruments, New Castle, DE, USA), com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , a partir da temperatura ambiente até  $1000^\circ\text{C}$ . Foram utilizados cadinhos de platina sem tampa e atmosfera inerte de gás nitrogênio com vazão de  $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Caracterização do minério

##### 4.2.4.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

A análise química da amostra de minério de Itataia foi realizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X. Na análise, foram adotados os mesmos procedimentos para o preparo da amostra, bem como as mesmas condições de análise, empregados na análise química das amostras minerais.

O teor de carbonato foi determinado por calcinação até  $950^\circ\text{C}$ .

##### 4.2.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

A análise morfológica da amostra de minério utilizada nos ensaios em bancada foi feita através de análises por microscopia eletrônica de varredura. A amostra de minério foi analisada na forma de seção polida e com recobrimento de carbono. O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo FEI-INSPECT S50, acoplado a espectrômetro dispersivo em energia de raios X, modelo EDAX-GENESIS,

pertencente ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais.

Com o intuito de verificar a composição das partículas e a distribuição de elementos traços, foram obtidas imagens de elétrons retroespalhados das amostras e análises químicas elementares globais e pontuais das partículas.

#### 4.2.4.3 Difração de Raios X (XRD)

Semelhantemente à técnica anterior, foram adotados os mesmos procedimentos utilizados na caracterização mineral.

#### 4.2.4.4 Massa específica

A determinação da massa específica do material foi realizada por picnometria. Para isso, pesou-se o picnômetro (25mL) vazio e seco; o picnômetro com água; o picnômetro com minério em um nível determinado; e o picnômetro com água e minério, anotando a massa em cada um dos procedimentos. Cada medida foi realizada em triplicata. Ressalta-se que a medida do sistema picnômetro, água e minério foi feita utilizando água aquecida, a fim de promover a expulsão de ar presente nos vazios entre as partículas minerais, e após 30 minutos, para a sedimentação e compactação do sólido, bem como resfriamento da água. A densidade relativa do minério foi calculada segundo a Equação 4.6. A densidade da água encontrada foi utilizada como fator de multiplicação para a determinação da massa específica.

**(Equação 4.6)**

$$\rho_r = \frac{m_{p+m} - m_p}{(m_{p+a} - m_p) - (m_{p+m+a} - m_{p+m})}$$

#### 4.2.4.5 Análise granulométrica

A análise granulométrica do material foi iniciada realizando um corte a úmido em peneira de 38 $\mu$ m, durante 10 minutos com vazão de 1L.min<sup>-1</sup>. Após, o material retido nessa etapa foi submetido ao peneiramento a seco em série de peneiras Tyler (malhas 600, 425, 300, 212, 150, 106, 75, 53, 45 e 38 $\mu$ m) de 8" de diâmetro, por 30 minutos. A

massa de Gaudin (Equação 4.7) foi o critério utilizado para a verificação do peneiramento.

(Equação 4.7)

$$m = \left( \frac{d_s + d_i}{2} \right) \times \rho \times A \times n$$

Onde:

m: massa máxima retida em cada peneira (g);

$d_s$ : abertura da peneira superior (cm);

$d_i$ : abertura da peneira em questão (cm);

$\rho$ : massa específica do minério ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ );

A: área da malha da peneira ( $\text{cm}^2$ );

n: camadas de partículas.

O material passante da etapa de corte a úmido foi posteriormente submetido à classificação em *Cyclosizer*.

De acordo com os valores obtidos na análise combinada (peneira + *Cyclosizer*), ajustou-se os valores segundo os modelos de distribuição granulométrica de Rosin-Rammler-Bennet (RRB) e Gates-Gaudin-Schuman (GGS). O melhor ajuste foi escolhido de acordo com o melhor coeficiente de determinação. Com base nos valores corrigidos, foram determinados para cada amostra os valores de  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{10}$ .

#### 4.2.5 Estudos fundamentais

Os estudos de caráter fundamental realizados tiveram uma abordagem físico-química, de modo a tentar observar e compreender a natureza e o mecanismo das reações químicas e físicas que ocorrem na interface coletor-superfície mineral (líquido-sólido). Em todos os ensaios foram utilizados os minerais puros apatita, calcita e quartzo.

##### 4.2.5.1 Microflotação

Para verificar o comportamento dos principais minerais presentes nos minérios fosfáticos brasileiros na presença do reagente coletor derivado do óleo de patauá, foram realizados estudos de microflotação em tubo de Hallimond, com auxílio de

agitador magnético e extensor de altura, para evitar arraste. Nos testes, foram analisadas as variáveis concentração do coletor e pH do meio.

Nos ensaios, primeiramente foi avaliado o comportamento dos minerais frente à variação de concentração do reagente coletor. Nesses testes, foi utilizado o pH 10, visto que a flotação de fosfatos ocorre em pH alcalino. A faixa de valores analisadas não ultrapassou o valor da CMC determinada previamente ou o valor de  $10\text{mg.L}^{-1}$ . Este limite máximo foi estabelecido em decorrência do estudo realizado por Sis e Chander (2003b), no qual foi observado que o ângulo de contato máximo da apatita, indicando portanto a condição de maior hidrofobicidade, é atingido nessa concentração. Acima deste valor, a superfície mineral fica saturada e ocorre a adsorção de multicamadas de reagente, diminuindo o ângulo de contato.

No estudo da variação do pH, foi avaliada a faixa de pH entre 4 e 12. Esses ensaios permitiram observar o efeito da ionização do reagente coletor na recuperação dos minerais.

O procedimento consistiu em pesar 1g de mineral, com granulometria entre 300 e  $106\mu\text{m}$ , que foi condicionado no tubo de Hallimond por 5 minutos com 50mL da solução coletora concentrada e em pH ajustado. Após, o restante do volume do tubo foi completado com água deionizada no pH determinado para o ensaio. O tempo de flotação foi de 1 minuto. Para a determinação da recuperação mineral, foi estabelecida uma relação mássica entre a massa inicial e a fração flotada.

Os parâmetros utilizados no ensaio estão descritos na Tabela 4.1 e o procedimento no ANEXO B.

Tabela 4.1- Parâmetros dos testes de microflotação

Parâmetros	
Granulometria	-300+106 $\mu\text{m}$
Tempo de condicionamento	5 min
Tempo de flotação	1 min
Vazão de $\text{N}_2$	50-60 $\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$
Agitação	Necessária para suspender todas as partículas sem promover arraste

#### 4.2.5.2 Potencial Zeta

Todas as medidas de potencial zeta foram realizadas em equipamento Zeta-Plus, da Brook Haven Instruments Corporation. Nos ensaios, os minerais apatita, calcita e quartzo foram utilizados na forma pura e em granulometria inferior a  $38\mu\text{m}$ . Para o preparo das amostras, foi utilizado KCl (1mM) como eletrólito indiferente; soluções de NaOH e HCl (1M) como moduladores de pH; água deionizada, com resistividade de  $12,8\text{m}\Omega\cdot\text{m}$ ; pHmetro; e reagente coletor preparado previamente.

As amostras analisadas consistiram em suspensões preparadas a partir de 1,0g das amostras minerais condicionadas com 50mL da solução do eletrólito indiferente. Para as curvas dos minerais puros, os minerais foram submetidos à agitação por 1 hora e, depois, filtrados em papel filtro com abertura de  $25\mu\text{m}$ . O material filtrado foi, então, submetido a ajuste de pH e às medidas de potencial zeta. Já para a determinação das curvas dos minerais condicionados com o coletor, empregou-se metodologia semelhante, porém com ajuste de pH e adição de 2mg do reagente coletor após 30 minutos de agitação, e ajuste de pH previamente à filtração. Alíquotas de 2mL foram retiradas e submetidas às medidas de potencial zeta para valores aproximados de pH 4, 6, 8, 10 e 12.

#### 4.2.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Foi aplicada a técnica de espectroscopia no infravermelho a fim de verificar e identificar o tipo de adsorção do coletor derivado do óleo de patauá sobre as superfícies minerais. Para isso, 0,15g de cada amostra mineral foi condicionado com 100mL de solução coletora com concentração de  $50\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , durante 5 minutos. Este

material foi filtrado e lavado gentilmente três vezes com água deionizada. Após, o material foi seco em estufa a 80°C, por aproximadamente 24 horas.

O preparo das amostras, bem como as condições para a obtenção dos espectros, foram os mesmos utilizados para as amostras puras, conforme descrito na Seção 4.2.3.4.

#### **4.2.6 Estudos em escala de bancada**

Os estudos em escala de bancada foram realizados de modo a visualizar, em um sistema mais próximo ao real, os fenômenos relacionados à adsorção do reagente coletor analisados nos estudos fundamentais. Nessa etapa, foram avaliados os efeitos gerados pela heterogeneidade da superfície do minério, bem como os efeitos de interação entre as fases minerais presentes no sistema.

Os ensaios consistiram em uma única etapa de flotação (etapa *rougher*) do minério fosfático de Itataia-CE. O sistema de reagentes utilizado consistiu apenas em coletor derivado do óleo de patauá e solução de hidróxido de sódio 10%(m/v) como reagente modulador de pH.

Na realização destes ensaios, foi realizado um Projeto Fatorial Completo em três níveis, com repetições no ponto central para estimativa de erro experimental. Este planejamento possibilitou a quantificação do efeito das variáveis controladas, bem como as possíveis interações entre si. As variáveis controladas foram dosagem de coletor e pH da polpa, enquanto teor e recuperação de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foram variáveis de resposta. A partir destas, foram avaliadas as influências isoladas e/ou combinadas das variáveis controláveis.

Assim, foram realizados 7 experimentos, sendo 4 da combinação dos níveis alto (+1) e baixo (-1) e 3 referentes ao ponto central (0). A Tabela 4.2 apresenta as variáveis de entrada e seus respectivos níveis no projeto fatorial.

Tabela 4.2 - Variáveis de entrada e seus respectivos níveis

Variáveis	Níveis		
	Baixo (-1)	Central (0)	Alto (+1)
X <sub>1</sub> – dosagem de coletor (g/t)	500	750	1.000
X <sub>2</sub> – pH	8,0	9,0	10,0

Os parâmetros estabelecidos para todos os ensaios de flotação estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Parâmetros dos testes em escala de bancada

Parâmetro	Valor
Vazão de ar (NL/min)	2
Tempo de condicionamento com coletor (min)	5
Tempo de flotação (min)	4
Dosagem de espumante (g/t)	50
% sólidos no condicionamento	50
% sólidos na flotação	25
Agitação (RPM)	1.000

Após cada ensaio, foi realizada a análise química, segundo a metodologia adotada para a caracterização do minério, dos produtos flotado e afundado a fim de determinar a recuperação metalúrgica do processo.

## CAPÍTULO 5

### 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO VEGETAL

##### 5.1.1 Perfil de ácidos graxos

O perfil de ácidos graxos obtido para a amostra de óleo de patauá em estudo é apresentado na Tabela 5.1. Os valores das quantidades de ácidos graxos mostram que a amostra em estudo apresenta um perfil de ácidos graxos que predominantemente corresponde aos níveis de ácidos graxos estabelecidos pela empresa fornecedora. Contudo, uma significativa diferença é observada na quantidade de ácido oleico (cis-9-octadecenoico), principal ácido graxo constituinte do óleo de patauá, sendo o valor inferior ao estabelecido, ao passo que a quantidade de ácido linoleico (cis,cis-9,12-octadienoico) é superior ao valor especificado pelo fornecedor.

Tabela 5.1 - Perfil em ácidos graxos do óleo de patauá.

Ácido Graxo (IUPAC)	Amostra	Amazon Oil (%)	AOCS*
Dodecanoico	2,9		
Tetradecanoico	0,9		
Hexadecanoico	12,3	6,0 – 15,0	9,0
Cis-9-hexadecenoico	3,0	< 2,0	
Octadecanoico	3,2	2,0 – 9,5	6,0
Cis-9-octadecenoico	60,6	68,0 – 83,0	81,0
Cis,cis-9,12-octadecadienoico	12,4	2,0 – 9,0	4,0
Cis,cis,cis-9,12,15-octadecatrienoico	0,7	< 0,5	
Eicosanoico	2,2		
Outros	1,8		

\* (Firestone, 2013)

Com relação ao perfil estabelecido pela *American Oil Chemists Society* (FIRESTONE, 2013) como característico do óleo de patauá, a composição encontrada para a amostra em questão diverge mais significativamente, de modo que a quantidade de ácidos graxos insaturados é cerca de 10% menor do que o “padrão”. Novamente, a diferença reside nas quantidades dos ácidos oleico e linoleico: o primeiro é cerca de 20% inferior ao estabelecido, enquanto o segundo é mais de três vezes superior.

Segundo Heppard *et al.* (1996), há, de modo geral, uma relação inversamente proporcional entre a quantidade de ácidos graxos poli-insaturados presentes em óleos vegetais e a temperatura em que ocorre o desenvolvimento das plantas. Isto é, ocorre o aumento da quantidade de ácidos graxos insaturados em resposta à menor temperatura durante o desenvolvimento. Em seu estudo, à medida que as temperaturas de crescimento decaíam, os autores observaram o aumento gradual da quantidade dos ácidos linoleico e linolênico nas sementes de soja, compensados pela diminuição do teor de ácido oleico.

Cheesbrough (1989) também relata que alterações na composição em ácidos graxos é uma resposta fenotípica das plantas às mudanças de temperatura do ambiente. Segundo ele, a relação inversa entre a temperatura de desenvolvimento e a porcentagem de ácidos graxos insaturados foi observada em todos os tipos de plantas.

Nesse sentido, a variação observada nas quantidades de ácido oleico e linoleico presentes no óleo pode ser associada à atuação da enzima  $\omega$ -6 dessaturase, que é o catalisador da principal rota de produção de ácidos graxos poli-insaturados. De fato, esse tipo de proteína é responsável pela inserção da ligação dupla entre os carbonos nas posições 12 e 13 das cadeias hidrocarbônicas, convertendo o ácido oleico em linoleico. Assim, como há o aumento da atividade dessa enzima com a diminuição da temperatura (CHEESBROUGH, 1989), é provável que os frutos dos quais foi obtido o óleo tenham se desenvolvido em região e época em que as temperaturas foram mais amenas.

Por se tratar de uma matéria-prima de origem natural, variações em algumas características, tais como nas porcentagens de ácidos graxos saturados e insaturados, são esperadas em decorrência de variações naturais nas condições climáticas e de solos. Além disso, variedades dentro da própria espécie ou espécies híbridas também podem alterar de alguma forma os óleos obtidos dos frutos.

### 5.1.2 Propriedades químicas do óleo: índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez.

A Tabela 5.2 apresenta os valores obtidos para os parâmetros químicos do óleo em estudo.

Tabela 5.2 - Parâmetros químicos do óleo de patauá

	Amostra		Amazon Oil	AOCS*
	Método direto	Método indireto		
<b>Índice de Iodo (g I<sub>2</sub>.g<sup>-1</sup>)</b>	76,7±1,7	78,3	75-78	75-80
<b>Índice de Saponificação (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	190,3±4,3	194,4	192–209	190–196
<b>Índice de Acidez (mg KOH.g<sup>-1</sup>)</b>	43,2±0,3		<20,0	

\* (Firestone, 2013)

Os índices de iodo e saponificação são, respectivamente, indicativos do grau de insaturação e do tamanho relativo das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos presentes em uma amostra de óleo e/ou gordura. Os valores obtidos analiticamente para esses índices correspondem à composição em ácidos graxos do óleo em estudo, o que é comprovado pelos valores teóricos, encontrados a partir dessa composição. Esses valores se enquadram nos intervalos propostos pela empresa fornecedora e pela *American Oil Chemists' Society* como padrão para o óleo de patauá.

Dentre os parâmetros analisados, destaca-se o índice de acidez, uma vez que o valor obtido é superior em mais de duas vezes ao especificado pela empresa fornecedora. A acidez de um óleo vegetal é resultado do processo de hidrólise dos glicerídeos em ácidos graxos pela ação de enzimas denominadas lipases. Essas enzimas ocorrem naturalmente em matérias-primas graxas, porém sua quantidade pode ser elevada significativamente pela ação de fitopatógenos, isto é, organismos que provocam doenças em vegetais pelo distúrbio do metabolismo celular seja pela secreção de enzimas, toxinas ou outras substâncias, como pela absorção de nutrientes. Esses organismos podem ser provenientes do solo, água, ar e utensílios, e seu ataque geralmente inicia-se em regiões de vulnerabilidade dos frutos, como orifícios, rachaduras e injúrias mecânicas. Durante o manejo dos frutos, o controle do nível de acidez é realizado por medidas como fumigação com solução de formol, esterilização dos frutos previamente ao seu despulpamento e redução da umidade por tratamento

térmico, todas com o objetivo de minimizar a atividade microbiológica (CETEC, 1983; FARIAS, 2010). Assim, o elevado índice de acidez observado no óleo em estudo pode ser correlacionado ao manejo dos frutos durante o processo de obtenção do óleo.

O índice de acidez é um parâmetro utilizado como um índice da qualidade/conservação na indústria alimentícia. Segundo a RDC nº 270 da ANVISA, óleos prensados a frio, não refinados e destinados ao consumo humano podem apresentar, no máximo, um índice de acidez de 4,0mg KOH.g<sup>-1</sup>. Deste modo, o material pode ser considerado inadequado para tal finalidade.

Contudo, como o estudo visa a utilização do óleo como reagente em flotação, um índice de acidez tão elevado constitui-se uma característica interessante. O processo de saponificação, utilizado para a obtenção do reagente coletor, baseia-se na quebra das ligações éster do triglicerídeos e neutralização dos ácidos graxos liberados. Assim, uma quantidade significativa de ácidos graxos encontrados na forma livre, prontamente disponíveis para a reação de neutralização, pode ser considerada benéfica, visto que proporcionam a formação imediata de sabão. Este produto, segundo Caires (1992) e Oliveira (2005), age como catalisador da reação, proporcionando uma melhor conversão do óleo em reagente coletor (sabão).

## 5.2 OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO REAGENTE COLETOR

### 5.2.1 Grau de saponificação

Os espectros relativos ao óleo e aos produtos da reação de saponificação estão apresentados na Figura 5.1. Na figura, estão presentes as bandas relativas às cadeias hidrocarbônicas, presentes nas moléculas de ácidos graxos (ANEXO D), e destaca-se as bandas relativas ao ânion carboxilato e aos álcoois (etanol e glicerol). No caso do ânion carboxilato, ressalta-se no espectro do produto sólido, o desaparecimento das bandas características dos triglicerídeos e ácidos graxos livres (1744 e 1711cm<sup>-1</sup>, respectivamente) e o aparecimento de uma banda em 1558cm<sup>-1</sup>, associada aos sais sódicos de ácidos graxos (MIRGHANI *et al.*, 2002). Tal mudança no espectro reflete a reação de saponificação e indica que o processo foi aproximadamente completo, não sendo possível, entretanto, especificar o grau de conversão do óleo em reagente coletor. Já as bandas associadas aos álcoois (Tabela 5.3) ocorrem nos dois produtos,

visto que tanto a reação de saponificação como o processo de filtragem ocorrem em meio alcoólico.

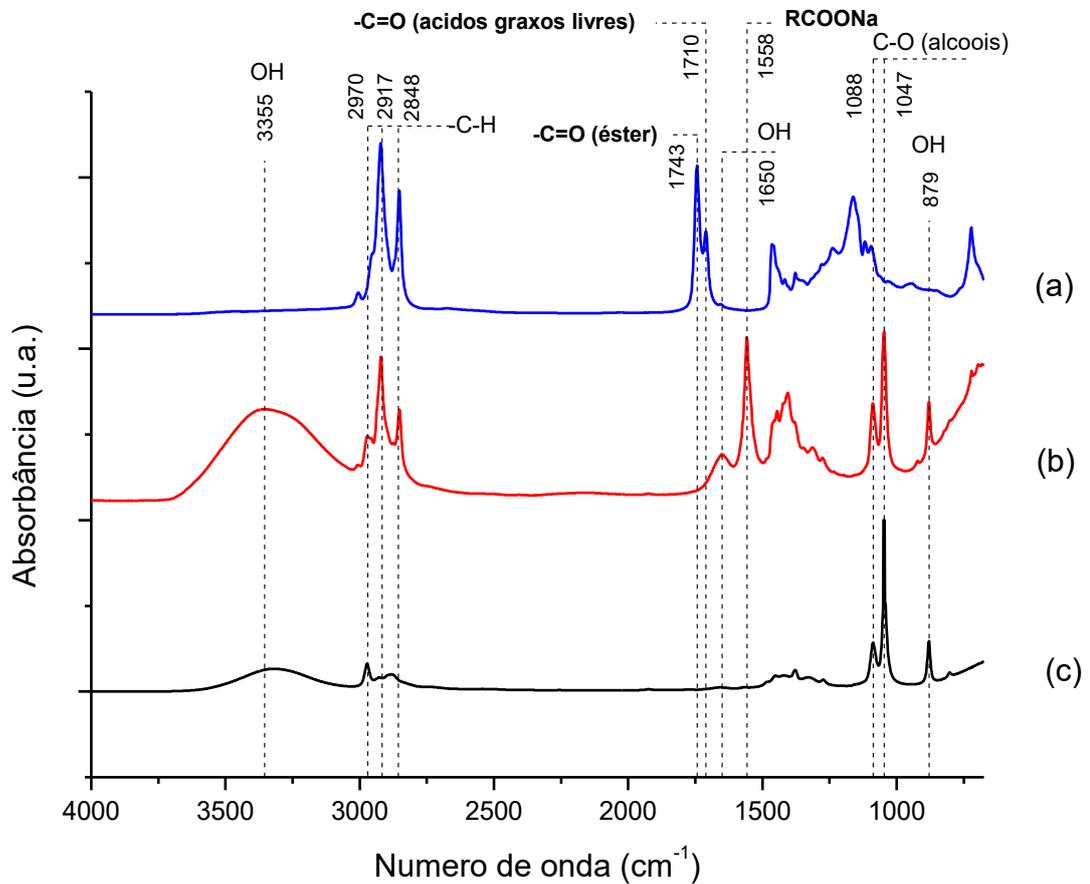


Figura 5.1 - Espectros do óleo vegetal e dos produtos líquido e sólido da reação de saponificação. (a) Óleo vegetal; (b) produto sólido (retido); (c) produto líquido (filtrado).

Tabela 5.3 - Bandas de FTIR associadas aos espectros da amostra de óleo e dos produtos da saponificação

Faixa (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Modo de vibração
3700 – 3000	OH (álcoois) <sup>a</sup>	Estiramento
3009 – 3005	=C-H (cis) <sup>b,c,d</sup>	Estiramento
2971	-C-H <sup>e</sup>	Estiramento
2946 - 2881	-C-H(CH <sub>2</sub> ) <sup>b,c,d</sup>	Estiramento assimétrico
2881 – 2782		
1616 – 1507	-C=O (RCOONa) <sup>f</sup>	Estiramento
1310 – 1312	C-O (RCOOH) <sup>g</sup>	Estiramento
	OH (álcoois) <sup>g</sup>	Dobramento
1080 – 1086	C-O (álcoois) <sup>g,h</sup>	Estiramento
1045 – 1048	C-O (álcoois) <sup>g,h</sup>	Estiramento
1050	C-O (poliálcoois) <sup>i</sup>	
877	OH (etanol) <sup>h</sup>	Dobramento <i>out of plane</i>

<sup>a</sup> Calvino-Casilda *et al.* (2011)    <sup>d</sup> Zhang *et al.* (2012)    <sup>g</sup> Gomes *et al.* (2014)  
<sup>b</sup> Lerma-García *et al.* (2010)    <sup>e</sup> Coronado *et al.* (2003)    <sup>h</sup> Gallignani *et al.* (2005)  
<sup>c</sup> Rohman & Che Man (2010)    <sup>f</sup> Mirghani *et al.* (2002)    <sup>i</sup> Ring *et al.* (2006)

Aponta-se ainda a presença de bandas de cadeias hidrocarbônicas na região entre 3000 e 2800cm<sup>-1</sup> nos dois produtos, as quais podem ser atribuídas aos álcoois ou ainda ser indicativas da presença de coletor na fase analisada. A presença do coletor no produto líquido decorreria de pequenas quantidades não retidas pelo papel filtro durante a filtração.

### 5.2.2 Obtenção do reagente em pó

Com relação ao reagente em pó, os espectros do produto sólido antes e após secagem (Figura 5.2) demonstram que a mudança mais nítida é o desaparecimento de bandas típicas do grupo hidroxila (Tabela 5.3), as quais podem ser associadas à evaporação de voláteis presentes na amostra. O composto volátil que ocorre em maior quantidade é o etanol, resíduo dos processos de saponificação e filtração.

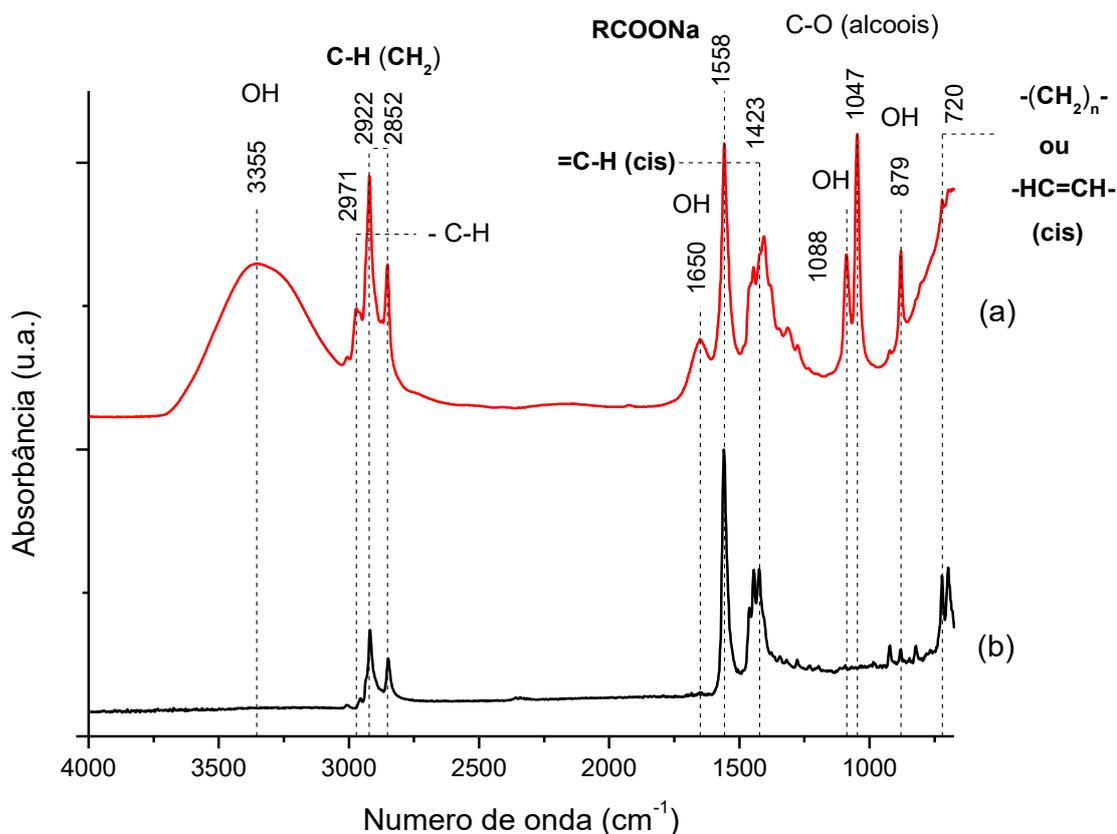


Figura 5.2 - Espectros do produto sólido da saponificação antes (a) e após (b) secagem.

O espectro do produto sólido antes da secagem também indica a presença, mesmo que de forma minoritária, de água adsorvida, visto que, segundo, Van der Voort *et al.* (1993), o pico em 1650cm<sup>-1</sup> pode ser atribuído à vibração de dobramento das ligações HOH em moléculas de água. De fato, estes autores utilizaram esta banda como um índice para medição de umidade em processos de controle de quantidade de produtos com grandes quantidades de gordura. Além disso, a banda na região em aproximadamente 3400cm<sup>-1</sup> pode, da mesma forma, ser associada à água adsorvida no coletor. Como as moléculas de sais de ácidos graxos são anfifílicas, em fase sólida, apresentam a tendência de assumir estruturas folheadas, com os grupos hidrofóbicos em um lado e os hidrofílicos em outro. Deste modo, as moléculas de água tendem a adsorver-se entre as camadas das moléculas de coletor, próximos à cabeça polar, originando uma ampla banda de baixa intensidade nessa região, provocada pela presença das moléculas de água (DE MUL *et al.*, 2000).

### 5.2.3 Concentração micelar crítica

As medidas de tensão superficial em função da concentração do reagente coletor, em pH 10, estão mostradas na Figura 5.3. Como indicado na imagem, o reagente apresenta forte ação tensoativa, reduzindo significativamente os valores de tensão superficial em pequenas concentrações. Os valores obtidos para a concentração pré-micelar e a concentração micelar crítica do reagente coletor foram 21 e 53mg.L<sup>-1</sup>, respectivamente. Esses valores indicam que as espécies do coletor podem estar na forma de hemimicelas nesta faixa de concentração e somente após 53mg.L<sup>-1</sup> começam a se associar como micelas (CAO *et al.*, 2015).

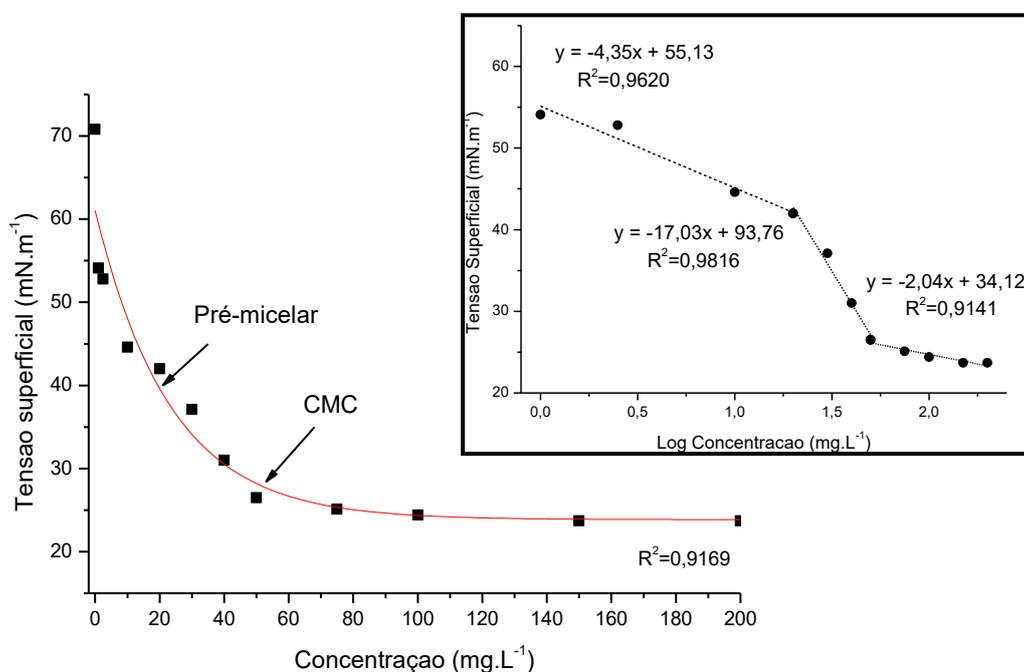


Figura 5.3 - Variação da tensão superficial com a concentração do coletor em pH 10,0.

Dependendo das condições do meio, como pH e temperatura, valores distintos de CMC podem ser obtidos para um mesmo reagente coletor. Para o oleato de sódio puro, Cao *et al.* (2015) afirma que esse valor é de 300mg.L<sup>-1</sup> em pH 9,5; enquanto no estudo de Kakehashi *et al.* (2004) foi atribuído o valor de 127mg.L<sup>-1</sup> (0,45mM) para o oleato em solução de 5mM de NaOH. Embora ambos os valores diverjam significativamente, percebe-se que o valor da CMC do coletor de patauá é amplamente inferior. Tal fato decorre da mistura de sais de ácidos graxos de diversos tamanhos de cadeia hidrocarbônica presentes no reagente.

Segundo Kanicky e Shah (2002), a incompatibilidade entre duas moléculas de cadeias hidrocarbônicas de tamanhos diferentes resulta em um pobre empacotamento molecular devido à energia vibracional extra criada pelo movimento térmico do segmento a mais da cadeia de maior tamanho (Figura 5.4). Tendo em vista que os coletores obtidos a partir dos óleos vegetais são misturas em diferentes proporções de diversos sais de ácidos graxos, esse tipo de coletor irá saturar a interface em menores concentrações do reagente, uma vez que diminuirá a capacidade de adsorção desta, e formará micelas mais rapidamente.

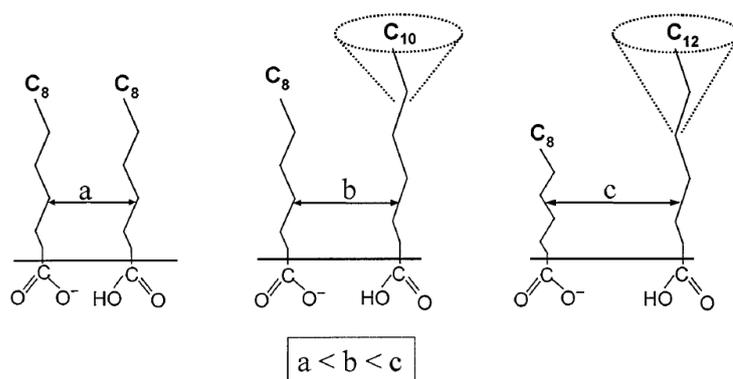


Figura 5.4 - Incompatibilidade das cadeias hidrocarbônicas resultando em aumento da distância intermolecular.

FONTE: Kanicky e Shah, 2002.

Resultados semelhantes foram encontrados para os reagentes coletores obtidos a partir de óleos vegetais amazônicos estudados por Costa (2012). O coletor de buriti, que possui composição semelhante ao óleo de patauá, apresentou CMC de  $48\text{mg.L}^{-1}$ .

O coletor misto (mistura dos ácidos oleico, linoleico e linolênico) estudado por Cao *et al.* (2015) também apresentou uma redução significativa no valor da CMC em relação ao oleato de sódio puro ( $70\text{mg.L}^{-1}$ ). Embora os sais de ácidos graxos possuam o mesmo tamanho de cadeia, as diferentes configurações de suas cadeias, como resultado das quantidades distintas de insaturações, podem produzir o mesmo tipo de efeito no grau de empacotamento das moléculas na interface. A ausência de cadeias saturadas pode ser o motivo de não ter ocorrido uma redução tão acentuada quanto ao dos coletores obtidos a partir dos óleos vegetais, visto que a ausência de insaturações confere um caráter mais hidrofóbico e menos solúvel às moléculas de reagente, tendendo a diminuir o valor da concentração necessária para a formação de micelas.

É importante ressaltar que este valor é particularmente válido para o pH 10,0. Como o pH possui influência sobre a ionização das moléculas do coletor, e espécies não iônicas apresentam menores valores de CMC (GRACIAA *et al.*, 2000), novas medidas são necessárias para verificar o valor dessa propriedade sob outras condições.

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS

#### 5.3.1 Apatita

A composição química da amostra de apatita, em termos de óxidos equivalentes, é apresentada na Tabela 5.4. A partir dos valores obtidos, percebe-se que a amostra é composta predominantemente por óxido de cálcio e fosfato, com quantidades menores de dióxido de silício e flúor. Essa composição química sugere uma matriz apatítica, contendo pequenas quantidades de sílica. As razões  $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$  e  $\text{F/P}_2\text{O}_5$  obtidas indicam que a amostra é constituída de fluorapatita, visto que, segundo McClellan (1980), elas são 1,32 e 0,09 para este tipo de mineral. Tal conclusão coincide com a ocorrência da fluorapatita em ambientes ígneos, como os complexos alcalino-carbonatitos, que são as principais fontes de apatita no Brasil (TOLEDO & PEREIRA, 2001).

Tabela 5.4 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de apatita obtida por XRF

Óxido	% massa
CaO	53,2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39,4
F	3,1
SiO <sub>2</sub>	1,8
SO <sub>3</sub>	0,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5
Cl	0,2
CeO <sub>2</sub>	0,2
ThO <sub>2</sub>	<0,1
SrO	<0,1
K <sub>2</sub> O	<0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
MgO	<0,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,35
F/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,08

Outros elementos também ocorrem como traços na amostra (Tabela 5.4). A presença de cloro em pequenas quantidades indica o processo de substituição aniônica isomórfica, que ocorre frequentemente na estrutura cristalina das apatitas (DANA, 1971; KLEIN & DUTROW, 2008), e provavelmente é a causa do menor valor da razão  $F/P_2O_5$  observado. Mecanismos de substituição catiônica, por sua vez, são responsáveis pela presença dos Elementos Terra-Raras, bem como de tório, ferro, estrôncio, potássio e magnésio no sítio do cálcio; e de enxofre, arsênio e alumínio na posição do fósforo na estrutura cristalina do mineral (GULBRANDESEN, 1966; McCLELLAN, 1980; TOLEDO & PEREIRA, 2001).

O espectro no infravermelho obtido para amostra de apatita é apresentado na Figura 5.5. As bandas localizadas em 575 e 604, em aproximadamente 960, e 1049-1091 $cm^{-1}$  correspondem ao grupo fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), e são designadas como os modos vibracionais de dobramento ( $\nu_4$ ), estiramento simétrico ( $\nu_1$ ) e estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ), respectivamente (BALAN *et al.*, 2011; IGISU *et al.*, 2014; REHMAN & BONFIELD, 1997). As bandas em 600 e 1090 $cm^{-1}$  podem ainda ser associadas à presença de íons  $HPO_4^{2-}$  na amostra (ZENDAH *et al.*, 2012).

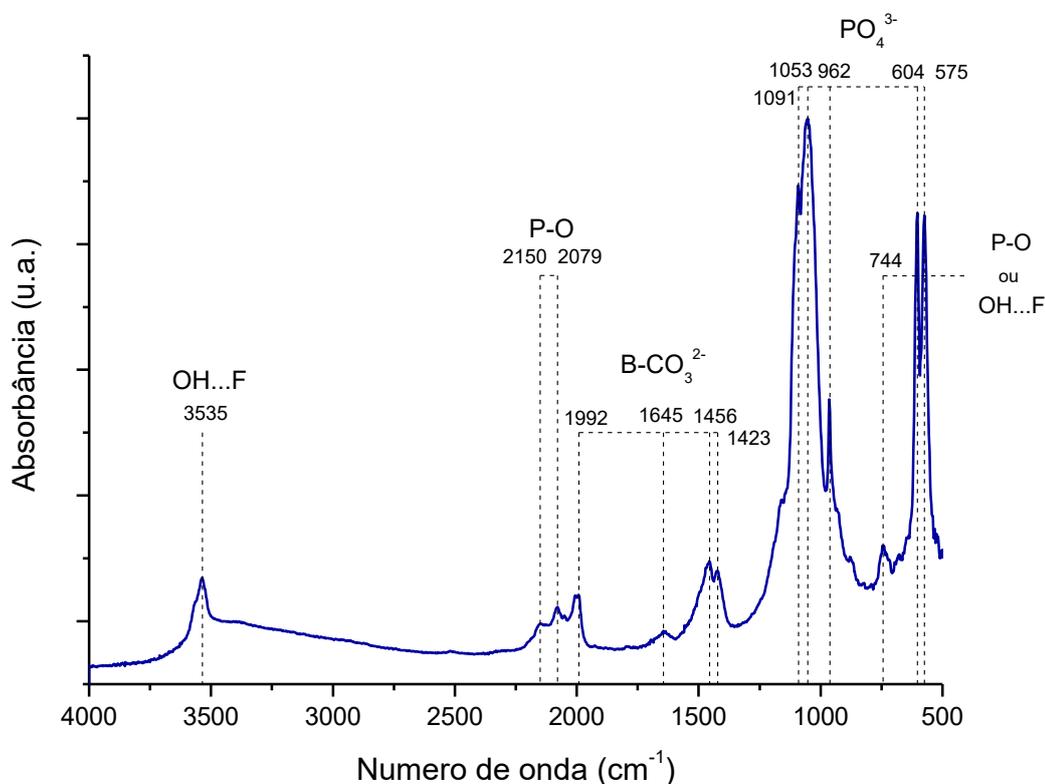


Figura 5.5 - Espectro de FTIR da amostra de apatita.

Com relação às bandas presentes na região entre 1400 e 1600 $\text{cm}^{-1}$ , essas são relativas ao modo de estiramento assimétrico ( $\nu_3$ ) do grupo carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), sendo que aquelas compreendidas no intervalo entre 1400 e 1440 $\text{cm}^{-1}$ , geralmente na forma de um duplete, são típicas da substituição do ânion fosfato pelo carbonato na estrutura das apatitas (substituição tipo B) (ELLIOT, 2002; FLEET, 2009; IGISU *et al.*, 2014; TACKER, 2008). Estudos de Fleet (2009) e Tacker (2008) também associam picos na região aproximada de 1450 $\text{cm}^{-1}$  à vibração de estiramento assimétrico de grupos carbonatos nesse mesmo tipo de substituição. Contudo, Tacker (2008) ressalta que picos compreendidos na região entre 1450 e 1470 $\text{cm}^{-1}$  são difíceis de serem atribuídos exclusivamente a um único tipo de substituição, pois podem refletir sobreposições das bandas de estiramento assimétrico dos tipos A (ânion colunar – F, OH, Cl – por carbonato) e B.

Além disso, os picos em 1635 e 1990 $\text{cm}^{-1}$  foram atribuídos ao  $\text{CO}_3^{2-}$  em espectros de amostras sintéticas de hidroxiapatita analisadas por Berzina-Cimdina e Borodajenko (2012).

De acordo com Veiderma *et al.* (1998), a região compreendida entre 3500 e 3600 $\text{cm}^{-1}$  é característica da vibração de estiramento do grupo hidroxila em flúor-hidroxi-apatitas. Nessa região de domínio, os autores identificaram picos em 3536 e 3534 $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de apatitas provenientes de duas regiões distintas da Rússia, os quais foram atribuídos a vibrações de estiramento de ligações de hidrogênio entre os íons hidroxila e flúor.

A vibração do íon hidroxila ligado a um íon flúor por ligação de hidrogênio pode ainda gerar um pico em 745 $\text{cm}^{-1}$  (FREUND & KNOBEL, 1977 *apud* VEIDERMA *et al.*, 1998). Este pico, contudo, pode também ser atribuído à vibração de estiramento assimétrico das ligações entre os átomos de fósforo e oxigênio do ânion fosfato, que ocorre na faixa 745-720 $\text{cm}^{-1}$  (KNUBOVETS, 1993 *apud* VEIDERMA *et al.*, 1998).

Por fim, *overtones* e combinações de vibrações P-O ou fosfatos que apresentam componentes  $\text{HPO}_4^{2-}$  podem ocorrer em 2150, 2080 e 2000 $\text{cm}^{-1}$  (ELLIOTT, 2002; IGISU *et al.*, 2014).

As micrografias de elétrons retroespalhados (Figura 5.6A) mostram o mapa composicional das partículas de apatita, demonstrando que, de modo geral, as partículas apresentam composição homogênea, com exceção de pequenas inclusões. Estas inclusões foram identificadas como quartzo (Figura 5.6B) e uma mistura de torita e monazita ((Ce,La,Y,Th)PO<sub>4</sub>) (Figura 5.6C), minerais frequentemente associados às apatitas. A monazita geralmente ocorre simultaneamente com a apatita em ambientes em que ocorreram processos de alteração hidrotermal, quando substituições mútuas podem suceder (TOLEDO & PEREIRA, 2003).

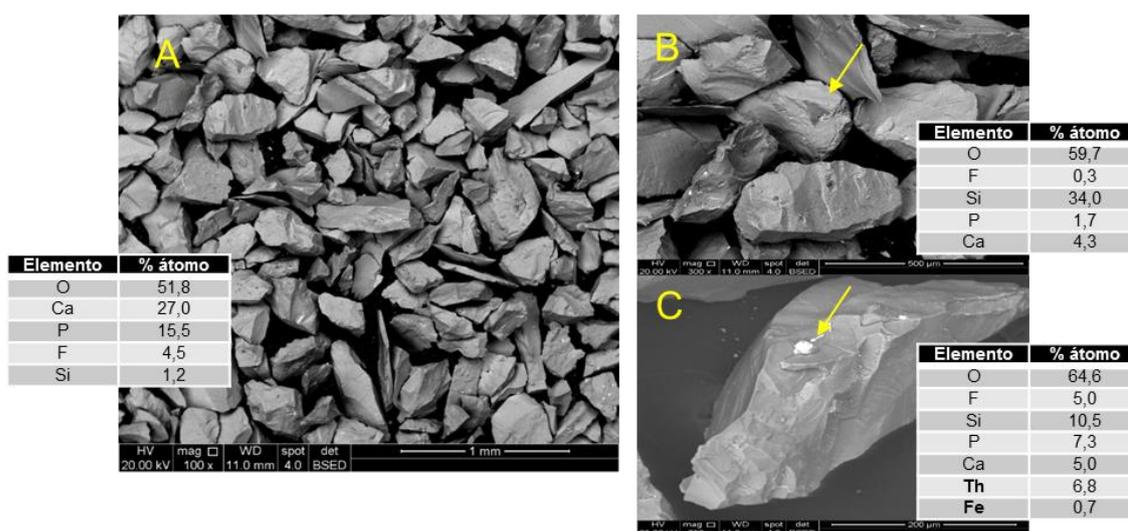


Figura 5.6 - A) Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de apatita; B) Inclusão de quartzo; C) Inclusão de monazita/torita.

### 5.3.2 Quartzo

A Tabela 5.5 apresenta a composição química da amostra de quartzo em termos de óxidos equivalente, demonstrando a predominância de dióxido de silício, na forma de quartzo, e cerca de 2,0% de elementos traços, como sódio, ferro, cálcio, fósforo, enxofre, cloro e alumínio.

Tabela 5.5 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de quartzo obtida por XRF

Óxido	% massa
SiO <sub>2</sub>	97,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5
K <sub>2</sub> O	0,3
Na <sub>2</sub> O	0,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,2
CaO	<0,1
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1
SO <sub>3</sub>	<0,1
Cl	<0,1

A Figura 5.7 mostra que a amostra é homogênea, sem a presença de inclusões ou partículas de outra composição. Deste modo, propõe-se que a presença dos elementos traços decorre de processos de substituição de silício por Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, OH<sup>-</sup> e H<sub>2</sub>O na estrutura cristalina do mineral. Essa substituição pode gerar um desequilíbrio eletrônico na estrutura cristalina do mineral, como consequência da diferença entre as valências, demandando a incorporação de íons monovalentes (compensadores eletrônicos), como Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>, para o restabelecimento do equilíbrio (ROSSMAN,1994).

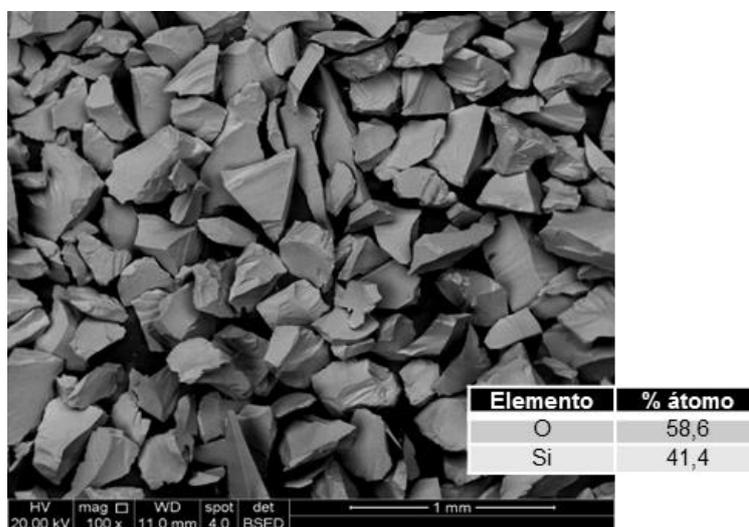


Figura 5.7 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de quartzo.

### 5.3.3 Calcita

O resultado da composição química da amostra determinada por XRF é apresentado na não é significativa na amostra.

Tabela 5.6, em termos de óxidos equivalentes. Os valores revelam uma amostra composta predominantemente por oxigênio e cálcio, indicando o alto teor de  $\text{CaCO}_3$  (calcita), e por cerca de 1% de elementos traços, provavelmente como impurezas. Dentre estes, apenas o magnésio pode estar situado na estrutura cristalina do mineral em decorrência de leve substituição do cálcio. Esse processo, conforme Dana (1971), é limitado pelo elevado raio do íon cálcio, de tal forma que sua ocorrência não é significativa na amostra.

Tabela 5.6 - Composição em óxidos equivalentes da amostra de calcita obtida por XRF

Óxido	% massa
CaO	98,9
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,5
MgO	0,4
SO <sub>3</sub>	<0,1
SrO	<0,1
K <sub>2</sub> O	<0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
SiO <sub>2</sub>	<0,1
Cl	<0,1

A Figura 5.8 mostra que as partículas da amostra apresentam forma “aproximadamente” romboédrica, com planos de clivagem bem definidos, típicos da calcita (DANA, 1971).

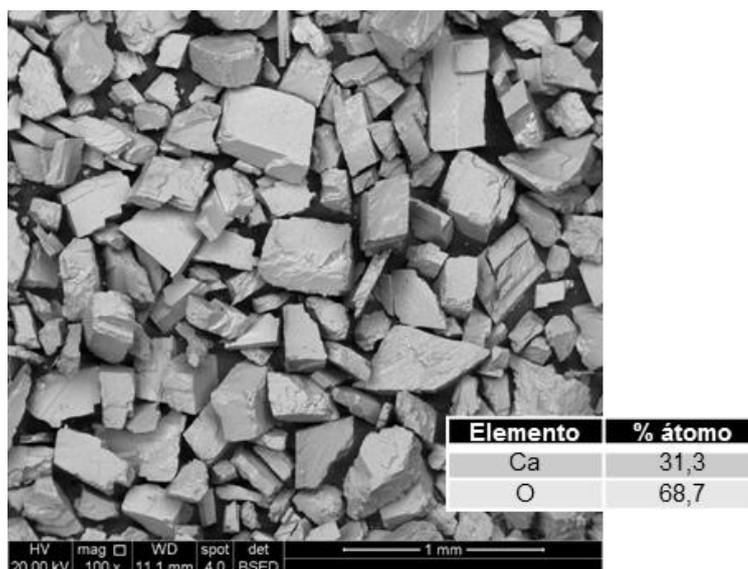
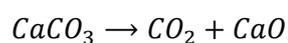


Figura 5.8 - Imagem de elétrons retroespalhados da amostra de calcita.

O resultado da Análise Térmica da calcita é apresentado na Figura 5.9. Nela, percebe-se uma grande variação de massa relacionada à descarbonatação da calcita (Equação 5.1). Essa reação de decomposição térmica ocorre na faixa de temperatura entre 600 e 850°C, com perda de 44% da massa da amostra, correspondendo à proporção estequiométrica de CO<sub>2</sub> em carbonato de cálcio (RODRIGUEZ-NAVARRO *et al.*, 2009). Contudo, a variação mássica da amostra foi inferior à teórica, correspondendo a um teor estimado de 98,7% de carbonato de cálcio na amostra. Esse valor condiz com os resultados obtidos pela análise de Fluorescência de Raios-X.

(Equação 5.1)



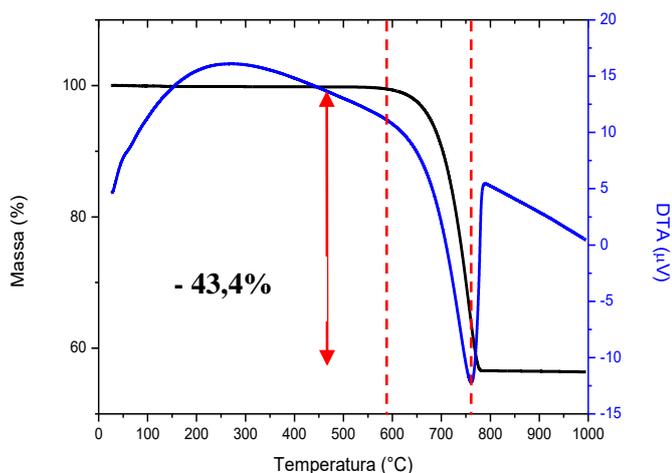


FIGURA 5.9 – Análise térmica da amostra de calcita.

## 5.4 CARACTERIZAÇÃO DO MINÉRIO

### 5.4.1 Fluorescência de Raios X (XRF)

Os resultados da composição química da amostra são apresentados na Tabela 5.7 em termos de óxidos equivalentes. A partir dos valores obtidos, percebe-se que a amostra é composta predominantemente por cálcio, silício e fósforo, com quantidades menores de alumínio, ferro e sódio, sugerindo um material composto por carbonatos, quartzo, apatita e outros aluminossilicatos. Composição semelhante à esta foi observada por Albuquerque (2010) e Costa (2012) para o mesmo minério.

Tabela 5.7- Composição em óxidos equivalentes da amostra de minério

Óxido	% massa
<b>CaO</b>	<b>35,8</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	<b>27,2</b>
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	<b>19,1</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,8
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
Na <sub>2</sub> O	2,5
MgO	1,8
K <sub>2</sub> O	0,5
ZrO <sub>2</sub>	0,5
TiO <sub>2</sub>	0,4
SO <sub>3</sub>	0,3
SrO	0,2
<b>U<sub>3</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>0,2</b>
Cl	<0,1
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
MnO	<0,1
ZnO	<0,1
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,1

O minério da jazida de Santa Quitéria é um colofanito, isto é, uma rocha rica em colofana, que é uma variedade criptocristalina da apatita. Segundo Biazzi *et al.* (2014), o urânio presente no minério ocorre intimamente associado a este mineral e, como descrito anteriormente, decorre do processo de substituição catiônica. O teor médio de urânio no minério é de aproximadamente 0,1%, de modo que o valor apontado nessa análise é levemente superior. O estudo anterior de Albuquerque (2010) já demonstrava que a amostra em questão apresenta um teor mais elevado de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sendo fruto de variações naturais de concentração de elementos dentro da jazida.

A presença de ferro, cálcio, magnésio, sódio e potássio também pode ser atribuída a minerais silicatos, os quais foram observados nas análises de Albuquerque (2010) e Costa (2012) para este minério. Já os outros elementos que também ocorrem como traços na amostra são, em sua maioria, decorrentes de mecanismos de substituição na estrutura cristalina da apatita.

#### 5.4.2 Difração de Raios X (XRD)

O difratograma obtido para a amostra de minério pode ser observado na Figura 5.9. Neste padrão de difração, foram observados os picos referentes aos minerais fluorapatita (ficha 87-2462, ICDD), quartzo (88-2302), calcita (88-1807), flogopita (85-

2272), montmorilonita (13-0135), biotita (88-1906), albita (84-0752) e anfibólios (73-1135).

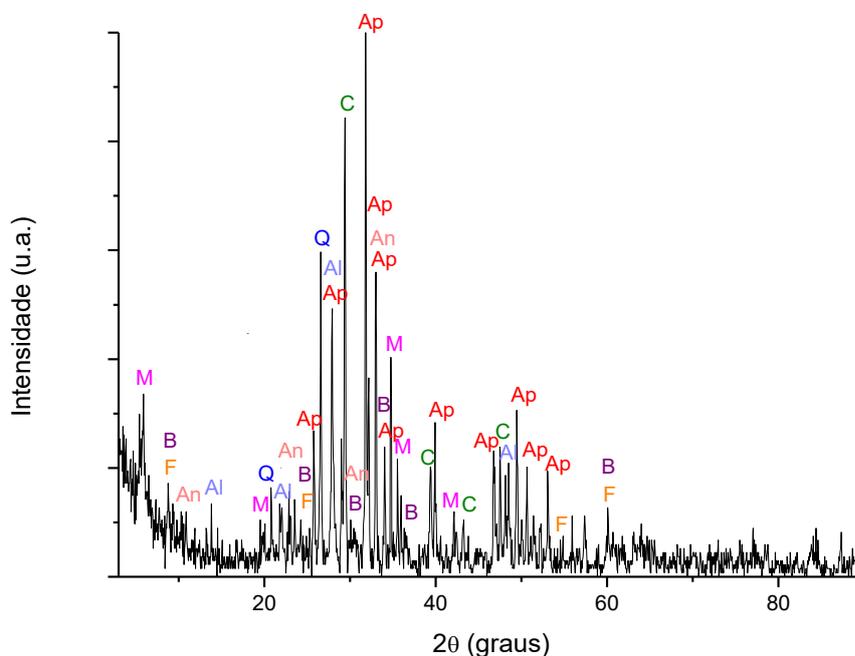


Figura 5.9 - Difratograma do minério proveniente da jazida de Santa Quitéria – CE. Ap: apatita; Q: quartzo; C: calcita; F: flogopita; M: montmorilonita; B: biotita; Al: albita; An: anfifólios.

A composição mineralógica encontrada corresponde à composição química observada na análise química do material, uma vez que é possível observar a presença de apatita, calcita, quartzo e minerais silicatos. Esses mesmos minerais foram detectados durante as caracterizações do minério de Santa Quitéria realizadas por Albuquerque (2010) e Costa (2012).

#### 5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Energia Dispersiva (EDS)

Na figura 5.18 é mostrada uma imagem de elétrons retroespalhados da amostra do minério de Itataia. Nela, é possível observar a presença de das diversas fases minerais presentes no material estudado. A composição elementar, resultado de microanálises por EDS, de cada uma das fases apontadas é apresentada na Tabela 5.8, cujo quadro resume a análise. A composição elementar das fases apontadas indica uma assembleia mineralógica composta por apatita, quartzo, calcita, dolomita,

flogopita, montmorilonita, biotita, albita e anfibólio, conforme apontado anteriormente. A presença de óxido de ferro não foi identificada anteriormente, contudo, magnetita e hematita são minerais que ocorrem frequentemente em assembleias mineralógicas de minérios fosfáticos (ALBUQUERQUE, 2010).

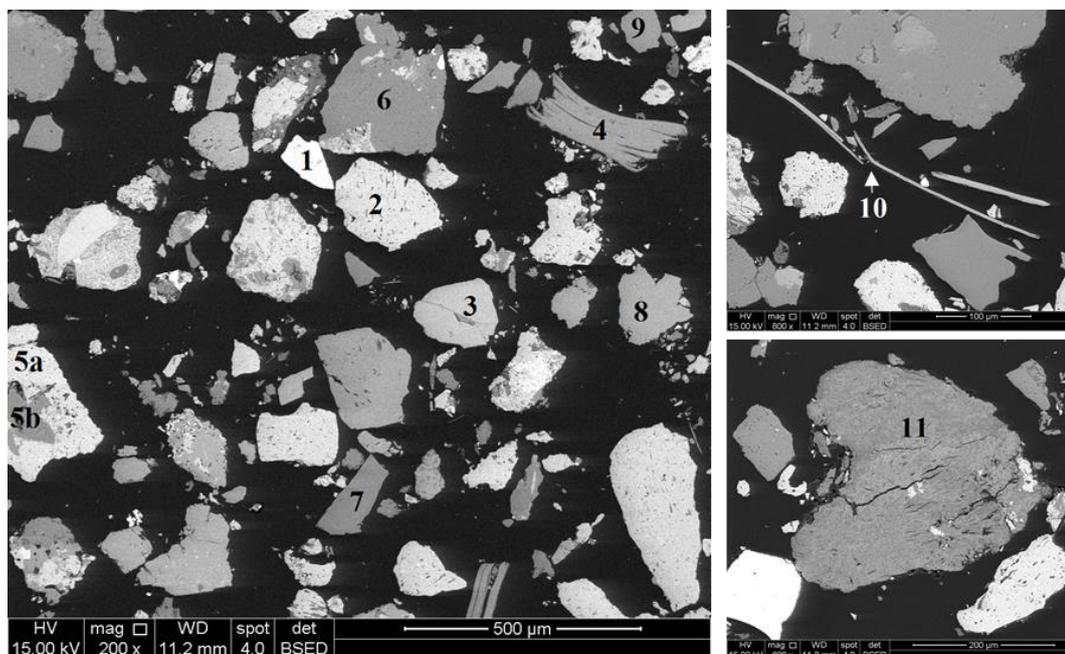


Figura 5.10 - Fases minerais presentes na amostra de Itataia: (1) óxido de ferro ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ); (2) apatita [ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$ ]; (3) anfibólio; (4) flogopita [ $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})_3\text{Si}$ ]; (5a) apatita; (5b) quartzo ( $\text{SiO}_2$ ); (6) quartzo; (7) dolomita [ $(\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3$ ]; (8) calcita ( $\text{CaCO}_3$ ); (9) albita ( $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)\text{-Ab}_{90}\text{An}_{10}$ ); (10) biotita ( $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ ); (11) montmorilonita [ $(\text{AlMg})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_{10}\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ].

Tabela 5.8 - Composição elementar das fases minerais presentes no minério de Itataia - CE

Partícula	% At										
	O	Mg	Si	Ca	Fe	P	U	Al	K	Na	Ti
1	51,7	0,7	1,1	0,6	45,9						
2	48,3	10,5	1,5	29,5	1,1	18,5	0,1				
3	43,8	10,5	28,7	11,9	4,2			0,9			
4	41,8	19,2	23,1	0,3	1,6			8,5	5,5		
5 <sup>a</sup>	48,2	0,7	1,1	28,8	1,2	17,4		0,5	0,3	1,8	
5 <sup>b</sup>	51,6	0,2	46,1	0,3	0,3	0,1		0,7	0,1	0,6	
6	50,7		48,2		0,2			0,9			
7	61,0	16,3	0,5	18,2	3,4			0,6			
8	63,3	1,1	0,7	33,9	0,3			0,7			
9	45,4	0,1	30,8	3,1	0,3			14,0		6,3	
10	50,4	7,8	19,8	0,3	4,9			11,3	3,9	0,3	1,3
11	51,1	1,6	29,0	1,8	4,1			11,7		0,7	

A Figura 5.11, por sua vez, aponta a presença de urânio associado a uma partícula de apatita. A inclusão indica o processo de substituição catiônica descrito anteriormente.

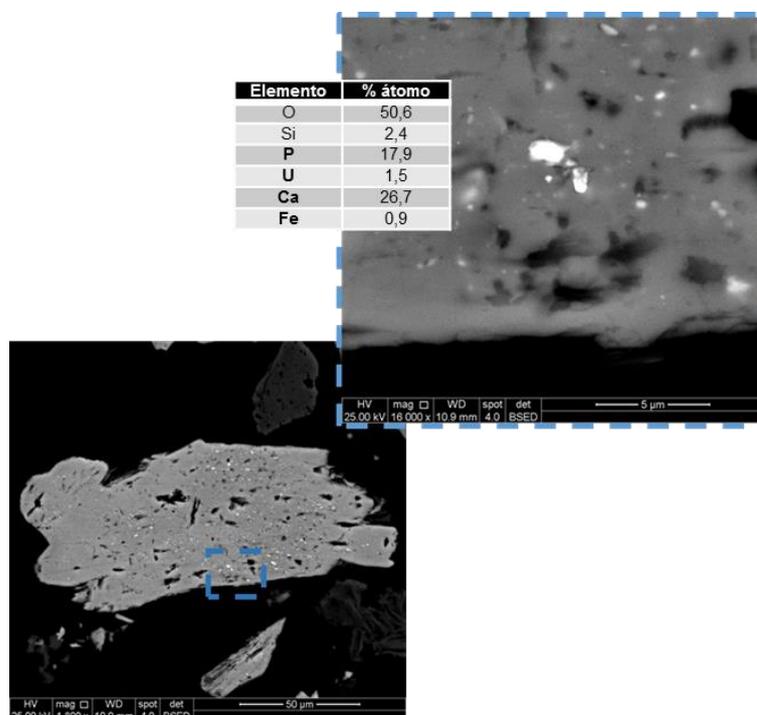


Figura 5.11 - Inclusão de urânio associada à partícula de apatita.

#### 5.4.4 Massa específica do minério

O valor da massa específica do minério determinada por picnometria foi  $3,1 \pm 0,1 \text{ g.cm}^{-3}$ . O valor obtido é muito próximo ao obtido por Costa (2012), que determinou o valor de  $3,0 \text{ g.cm}^{-3}$  por análise de picnometria de hélio. Todos os valores medidos durante o procedimento estão no ANEXO H.

#### 5.4.5 Análise granulométrica

A distribuição granulométrica do minério de Itataia usada nos testes de flotação em bancada, bem como as condições do ensaio em *cyclosizer*, estão descritos no ANEXO I. O ajuste da distribuição de tamanhos das partículas da amostra de minério foi realizado segundo os modelos de Gates-Gaudin-Schumann e Rosin-Rammler (Figura 5.12), de modo que o último apresentou melhor coeficiente de determinação ( $R^2$ ), com

valor igual a 0,9924. Segundo este ajuste, os valores dos diâmetros  $d_{90}$ ,  $d_{50}$  e  $d_{10}$  são aproximadamente 180, 63 e  $13\mu\text{m}$ , respectivamente.

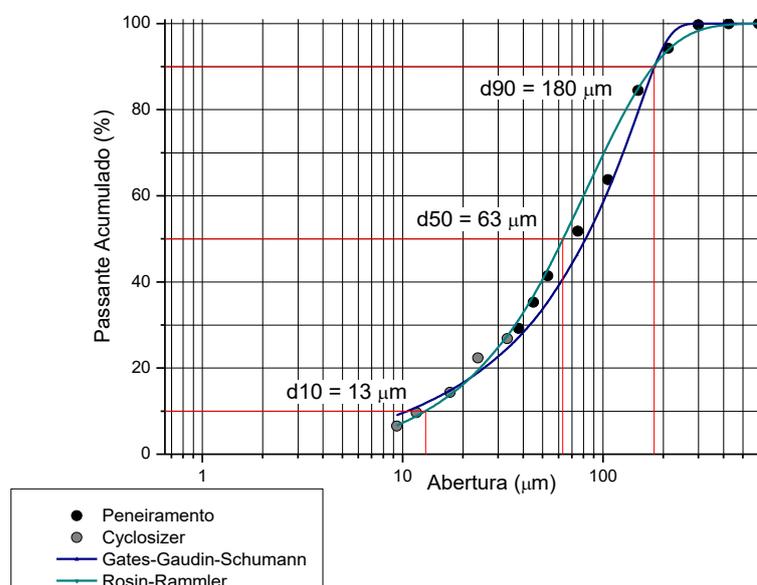


Figura 5.12 - Curva de distribuição granulométrica da amostra de minério de Itataia.

A distribuição granulométrica obtida é semelhante à encontrada por Costa (2012) para o mesmo minério, em que 38% do material foi passante na malha  $38\mu\text{m}$  e aproximadamente 2,5% foi retido na malha de  $212\mu\text{m}$ . De acordo com estudos prévios com o minério de Santa Quitéria, esta faixa granulométrica apresenta um grau de liberação de 91% (AQUINO, 1987 e 1991 *apud* ALBUQUERQUE, 2010), sendo, deste modo, considerada adequada para os ensaios de flotação, visto que a liberabilidade é um dos requisitos necessários aos processos de concentração mineral.

Curvas de recuperação em função do tamanho de partículas apresentam uma forma típica, sendo que, de modo geral, é possível dividi-la em três regiões: partículas finas, difíceis de flotar e de menor seletividade; partículas de tamanho intermediário, mais flotáveis; e partículas grosseiras, que podem ou não ser facilmente flotáveis, dependendo do mineral e das condições do ensaio (TRAHAR, 1981).

A primeira região é caracterizada pela dificuldade de recuperação das partículas finas como resultado da menor probabilidade de colisão entre as partículas e as bolhas de ar. Como essas partículas possuem menor massa, tendem a seguir o fluxo hidrodinâmico e não oferecem resistência suficiente para o processo de expulsão de

água da lamela, que envolve a bolha de ar, e é necessário para a adesão das partículas hidrofóbicas. A flotação em células mecânicas convencionais podem ser ineficientes em promover a recuperação dessas partículas (SANTANA *et al.*, 2012; TRAHAR, 1981).

Já a região das partículas mais grosseiras é caracterizada pelo evento de descoleta, isto é, as partículas chegam a aderir às bolhas de ar, mas, devido à elevada massa, promovem a ruptura da bolha e retornam à polpa. Segundo Jameson (2012), a força para o desprendimento varia com o quadrado do diâmetro da partícula. Além disso, ressalta-se que essa fração é mais difícil de ser suspensa e que o tempo de contato das partículas com as bolhas de ar é inversamente proporcional ao tamanho da partícula. Como essas partículas aderem mais lentamente, dependendo da velocidade tangencial apresentada por elas, pode não haver tempo necessário para que ocorra a adesão e recuperação dessas partículas no produto flotado (JAMESON, 2012; WOODBURN *et al.*, 1971).

Os valores limítrofes entre essas regiões geralmente não é bem definido e variável, dependendo das características do minério e das condições de flotação. Para o minério de Santa Quitéria, estudos levaram à determinação dos limites superior e inferior para a fração intermediária, que serão empregados industrialmente nos circuitos de flotação, como 210 e 5 $\mu$ m, respectivamente (BIAZZI *et al.*, 2014). De acordo com o modelo ajustado de Rosin-Rammler para amostra, estima-se que 90% da amostra encontra-se dentro da faixa granulométrica estabelecida como ideal para a flotação do minério de Itataia.

## 5.5 ESTUDOS FUNDAMENTAIS

### 5.5.1 Microflotação

#### 5.5.1.1 Variação da concentração de coletor

A Figura 5.13 apresenta a variação na recuperação dos minerais estudados em função da concentração de reagente coletor. Observa-se que o reagente mostrou-se eficiente na recuperação de apatita, obtendo recuperações elevadas a partir da concentração de 1 mg.L<sup>-1</sup>. Tal valor é significativamente menor do que os reportados por Pugh e Stenius (1985) e Barros *et al.* (2008), quando concentrações acima de 20mg.L<sup>-1</sup> foram

necessárias para a recuperação de apatitas primárias. Entretanto, o valor obtido nesse estudo se aproxima dos valores observados por Costa (2012), que também estudou a flotabilidade da apatita utilizando reagentes coletores derivados de óleos vegetais. Para esses coletores, concentrações de 2,5 e 5mg.L<sup>-1</sup> foram necessárias para a recuperação máxima do mineral.

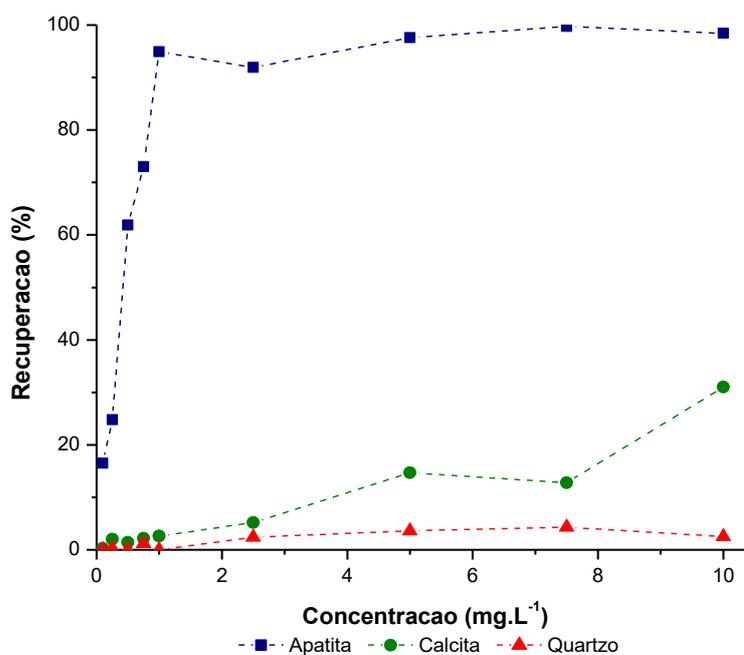


Figura 5.13 - Recuperação dos minerais apatita, calcita e quartzo em função da variação da concentração do reagente coletor.

Analogamente ao mecanismo de formação das micelas, a diferença significativa nas concentrações mínimas para a recuperação máxima de apatita em estudos de microflotação utilizando o oleato de sódio puro e misturas de sais de ácidos graxos pode ser reflexo do modo de empacotamento das moléculas de coletor na superfície mineral. Assim como, em relação ao oleato de sódio puro, é necessária uma menor quantidade do coletor para saturar a interface, também ocorrerá a formação da monocamada completa na superfície mineral em menores concentrações do reagente obtido do óleo de patauá. Isto é, menores quantidades deste tipo de coletor são necessárias para conferir maior hidrofobicidade à partícula mineral. Costa (2012) atribuiu à essa diferença de concentração o efeito da ação individual e/ou combinada de cada sal de ácido graxo presente nos coletores de óleos vegetais amazônicos.

Dentre os coletores estudados por Costa (2012), aqueles que apresentaram comportamento mais próximo ao observado para o coletor derivado do óleo de patauá, e também demandaram menores concentrações para a recuperação de apatita, foram

os que tinham menores proporções entre os ácidos linoleico e oleico (AL:AO<20%). Embora ambos os sais de ácidos graxos insaturados sejam igualmente eficientes na recuperação de apatita, os resultados estão em acordo com o comportamento observado em plantas industriais, que estabeleceu que altas proporções AL:AO não são benéficas para a flotação de fosfato (GUIMARAES *et al.*, 2005).

Ainda em relação ao estudo de Costa (2012), o menor valor da concentração de coletor necessária para a recuperação máxima de apatita observado no presente estudo pode decorrer dos processos de filtragem e secagem que possivelmente produziram um reagente de maior pureza. Além disso, também há que se considerar a possível influência do grau de saponificação dos óleos vegetais. Em caracterização prévia por Espectroscopia de Infravermelho, observou-se o completo desaparecimento das bandas relativas aos triglicerídeos e ácidos graxos livres, de modo que se sugere um grau de saponificação de 100% do coletor derivado do óleo de patauá. Como não há informações disponíveis sobre essa variável no estudo dos outros óleos vegetais, não há como analisar o seu efeito na eficiência dos outros coletores.

No tocante à recuperação de calcita, dentro da faixa de concentração estudada, o coletor demonstrou-se seletivo. Contudo, é necessário ressaltar que, como em pH básico o mecanismo de adsorção dos sais de ácidos graxos baseia-se no mecanismo de adsorção química nos sítios de cálcio e/ou outros cátions de elementos da família dos metais alcalinos terrosos, é possível e provável a recuperação de calcita em maiores concentrações de reagente. De fato, Pugh e Stenius (1985) já demonstraram a necessidade de maiores concentrações de oleato de sódio para a recuperação de calcita em relação aos minerais apatita e fluorita.

Outro fator importante a ser considerado é que a seletividade observada nos ensaios de microflotação não será necessariamente refletida nos ensaios de flotação em bancada, visto que não foi analisada a influência da interação dos íons em solução e o efeito de conversão do sistema calcita-apatita na presença de sobrenadante de uma das fases.

A ausência de recuperação de quartzo observada é esperada. Tal comportamento é explicado pela não possibilidade de adsorção do coletor pelo mecanismo químico, baseado na formação de um composto insolúvel do carboxilato com um metal alcalino

terroso. Tampouco a interação eletrostática ocorre de maneira significativa, visto que tanto o grupo polar do coletor quanto a superfície mineral estão carregados negativamente.

#### 5.5.1.2 Variação do pH

A variação na recuperação dos minerais estudados em função do pH da solução do reagente coletor é apresentada na Figura 5.14. Primeiramente, ressalta-se a variação significativa na recuperação de apatita com o pH da solução, refletindo a ionização das moléculas do reagente coletor. Como coletores originados de ácidos graxos apresentam valores de  $pK_a$  em aproximadamente 4 (SOMASUNDARAN & ZHANG, 2000; QUAST, 2016), região de pH onde começou a ocorrer a recuperação do mineral, sugere-se que à medida que o surfatante estava disponível em sua forma ionizada houve a adsorção do reagente na superfície mineral e sua consequente recuperação.

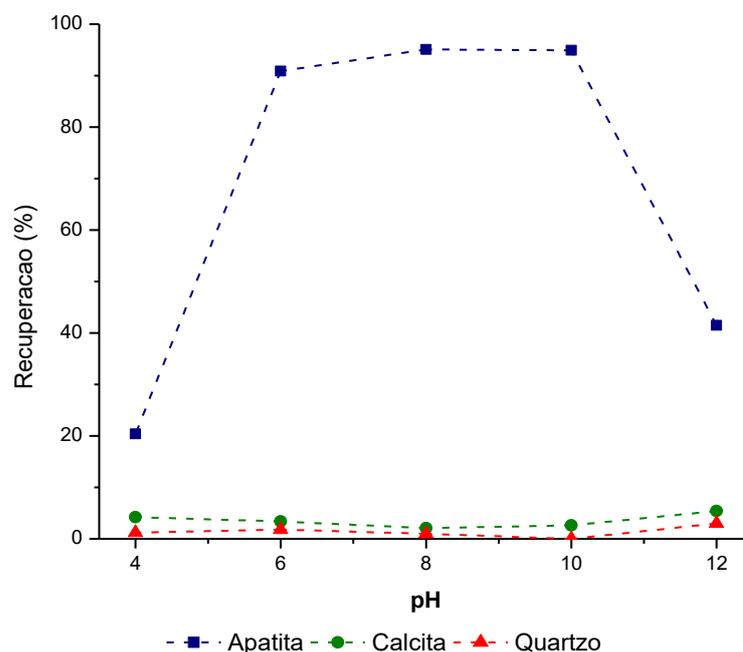


Figura 5.14 - Recuperação dos minerais apatita, calcita e quartzo em função da variação do pH.

Os resultados obtidos se assemelham aos relatados por Brandão *et al.* (1994), que estudou a influência do pH na flotabilidade de apatita com diferentes sais de ácidos graxos individualmente. Em seu estudo, somente os sais de ácidos graxos insaturados promoveram a recuperação de apatita, principalmente na faixa intermediária de pH, sendo que o ácido linoleico foi o único que estendeu a sua ação até pH 10,0.

Costa (2012) também observou semelhante fenômeno nos diversos coletores derivados dos óleos amazônicos. O coletor derivado do óleo de buriti, que é o que mais se assemelha ao óleo em estudo, apresentou a curva mais parecida ao resultado obtido nos ensaios.

Cao *et al.* (2015) observaram que o aumento do pH na faixa entre 3 e 9 promoveu o aumento da hidrofobicidade de uma amostra de fluorapatita condicionada com o coletor misto. Já em pH 11,5, houve um decréscimo no ângulo de contato.

A variação na hidrofobicidade da apatita é resultante da distribuição das espécies químicas em solução. Em pH ácido, a forma molecular é dominante, promovendo uma fraca adsorção física do coletor na superfície mineral, o que resulta em pequeno ângulo de contato. Em soluções levemente alcalinas, coexistem a espécie iônica e o complexo ionomolecular, que, ao adsorverem, aumentam significativamente a hidrofobicidade. E em pH acima de 10, a espécie dimérica torna-se dominante e sua adsorção resulta em diminuição do ângulo, visto que seu arranjo com os grupos polares voltados para as extremidades expõe um grupo hidrofílico novamente para a solução (Figura 5.15) (CAO *et al.*, 2015; COSTA, 2012; VUCINIC *et al.*, 2010).

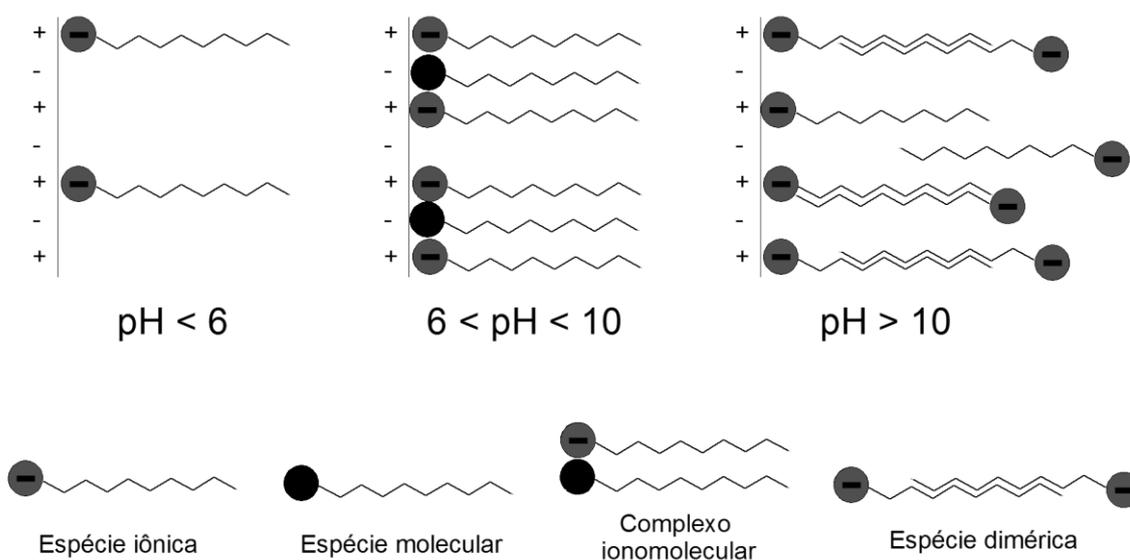


Figura 5.15 - Mecanismos de interação da superfície da apatita com as espécies de oleato presentes em solução conforme o pH.

Fonte: Autoria própria.

Não houve variação na recuperação de calcita decorrente da adsorção do reagente coletor. Nesse caso, ressalta-se novamente o fator concentração do coletor, pois a utilização de uma concentração mais baixa de reagente pode mascarar a interação entre coletor e o mineral, visto que são necessários maiores valores para a recuperação deste mineral.

A variação do pH também não influenciou na recuperação de quartzo. Uma vez que o mecanismo de adsorção químico é descartado, a única forma do mineral ser recuperado é através da fisissorção do reagente coletor. Contudo, como o ponto isoelétrico do mineral ocorre geralmente abaixo de 2,0 (Figura 5.15), em toda faixa de pH estudada e em que o coletor se encontra na forma ionizada, o mineral possui carga superficial negativa. Deste modo, ocorre a repulsão entre o grupo polar e solidofílico do coletor e a superfície mineral, impedindo a adsorção do reagente.

### **5.5.2 Potencial zeta**

A Figura 5.16 apresenta as curvas de potencial zeta para o reagente coletor e para apatita, pura e condicionada com coletor, para a faixa de pH entre 4 e 12. Os primeiros dados que devem ser observados correspondem à curva do coletor (curva c). Como abordado anteriormente, o  $pK_a$  dos ácidos graxos ocorre em valores aproximados de pH 4, ponto que se aproxima ao ponto isoelétrico do reagente estudado. O valor medido refere-se às espécies coloidais que, no caso dos ácidos graxos, ocorrem em soluções ácidas, quando o limite de solubilidade é excedido. Segundo Laskowski (1993), essa espécie, ao contrário das micelas, possui ponto isoelétrico claro que ocorre pode ser identificado em faixa de pH aproximada em 2-3. Em valores de pH mais alcalinos, torna-se perceptível a ionização do coletor pelas medidas de cargas cada vez mais negativas como consequência do aumento gradativo da quantidade de espécies ionizadas.

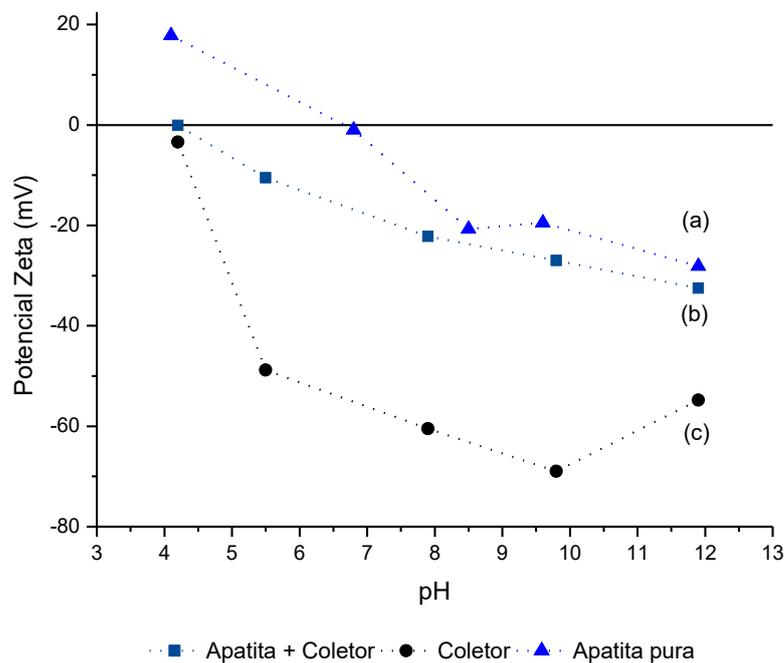


Figura 5.16 – Potencial zeta da amostra de apatita.

Pela curva do mineral puro (Figura 5.16, curva a), observa-se que o ponto isoelétrico do mineral em estudo ocorre em aproximadamente 6,5. Dependendo de sua composição, as apatitas podem exibir diferentes comportamentos eletrocinéticos, refletindo, especialmente, a presença de “impurezas” em sua rede cristalina devido aos mecanismos de substituição iônica (MISHRA, 1978; SIMUKANGA & LOMBE, 1995). Assim, diversos valores de ponto isoelétrico foram obtidos para diferentes apatitas, variando de aproximadamente 4,0 para algumas fluorapatitas até 7,4 para uma hidroxiapatita sintética (AMAKONAH & SOMASUNDARAN, 1985; CAO *et al.*, 2015; MISHRA, 1978; SIMUKANGA & LOMBE, 1995; SOMASUNDARAN & AGAR, 1972) O valor aqui encontrado se assemelha ao da apatita proveniente da jazida de Chilembwe, Zambia, (pH. 6,0) que assim como a apatita deste trabalho possui deficiência em flúor.

Para os minerais levemente solúveis, os principais ânion e cátion do sólido são determinadores de potencial. Contudo, devido às reações de hidrólise desses minerais, suas atividades mudam com a concentração dos íons  $H^+$ ,  $OH^-$  ou qualquer outro produto da hidrólise (PARKS, 1975). Para a apatita, as reações de protonação e desprotonação dos íons  $Ca^{2+}$  e  $PO_4^{3-}$  são, portanto, os principais responsáveis pelas suas propriedades superficiais em meio aquoso. Nesse sentido,

Vucinic (2010) afirma que, em meios mais ácidos (abaixo do ponto isoelétrico), a adsorção química de íons de hidrogênio e  $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$  formado em solução são os geradores de carga positiva na superfície mineral, ao passo que, em meio mais alcalino (acima do ponto isoelétrico), a adsorção de hidroxila e íons  $\text{HPO}_4^{2-}$  em sítios superficiais positivos ( $\text{Ca}^+$  e  $\text{HPO}_4\text{Ca}^+$ ).

A curva do mineral após o condicionamento com o coletor (Figura 5.16, curva b) aponta um decréscimo nos valores de potencial zeta, indicando o aumento da carga líquida negativa da superfície mineral em decorrência da adsorção do coletor. Observa-se também que ocorreu o deslocamento do ponto isoelétrico do mineral para um menor valor de pH, fenômeno também observado no estudo de Kou e colaboradores (2010). Como o reagente em estudo possui um caráter aniônico (Figura 5.16, curva c) e sua adsorção ocorre sobre os sítios positivos de cálcio, é esperado que ocorra esse tipo de alteração na carga superficial do mineral. De fato, segundo Rao *et al.* (1990), o aumento do módulo da carga negativa da apatita após condicionamento com oleato indica a alta afinidade do oleato com os sítios superficiais de cálcio. Assim, como essa tendência se estendeu por toda a faixa de pH analisada, mesmo quando o mineral já apresentava uma carga superficial líquida negativa, parece provável que a quimissorção seja o mecanismo predominante na adsorção do coletor.

As variações no potencial zeta do mineral também podem ser explicadas em termos de distribuição das espécies do coletor. Em valores menores de pH, a forma molecular dos ácidos graxos é prevalente e não contribui significativamente para mudança de potencial zeta, sendo a diminuição no potencial zeta resultante da adsorção de espécies iônicas em pequenas quantidades. Em meios neutro e levemente alcalino, íons e complexos iono-moleculares estão em solução, produzindo uma magnificação no decréscimo dos valores de potencial zeta. Já em valores mais elevados de pH, ocorre a adsorção de espécies diméricas na superfície mineral (CAO *et al.*, 2015).

A variação do potencial zeta da calcita em função do pH é apresentado na Figura 5.17. Semelhantemente à apatita, o comportamento eletrocinético da calcita parece ser dependente da sua origem. Contudo, soma-se a essa variável o efeito da presença de íons em solução, principalmente de cátions cálcio e carbonato, que parece influenciar significativamente as propriedades superficiais desse mineral (SIMUKANGA & LOMBE, 1995). Nesse sentido, Simukanga e Lombe (1995) perceberam diferentes

pontos isoelétricos da calcita proveniente da jazida Kaluwe, dependendo de qual água fosse utilizada nos ensaios. Em água destilada, o mineral apresentou ponto isoelétrico em pH 6,1, alterando para 8,8 quando água local foi utilizada nos ensaios. Já Amankonah e Somasundaran (1985) encontraram um ponto isoelétrico em pH 7,4, enquanto Pugh e Stenius (1985) afirmam que esse ponto ocorre em pH aproximado de 9,5. Para a amostra mineral em questão, o ponto isoelétrico ocorre em aproximadamente 5,5 (Figura 5.17, curva a), estando próximo ao reportado por Simukanga e Lombe (1995).

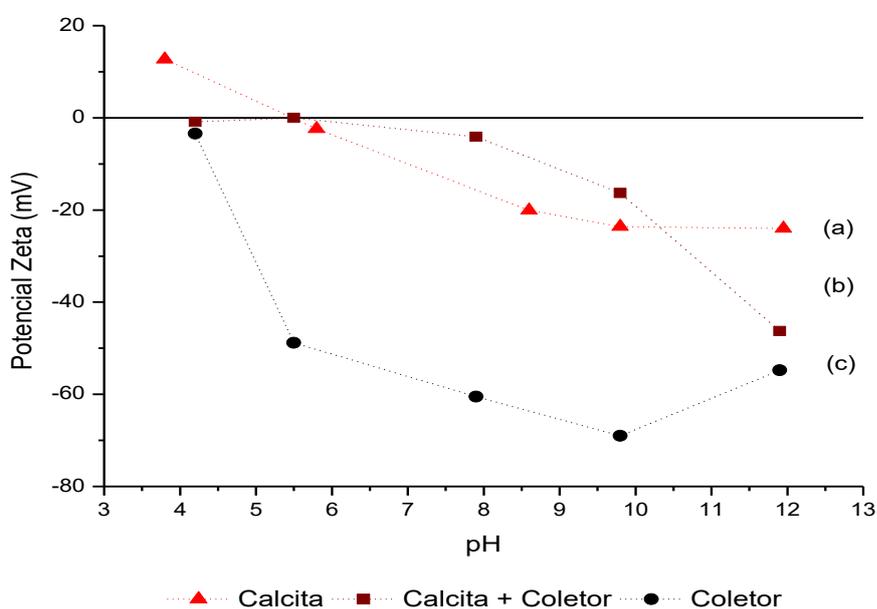


Figura 5.17 - Potencial zeta da amostra de calcita.

Por apresentar propriedades semelhantes à apatita, também é esperado o decréscimo dos valores de potencial zeta da calcita como consequência da adsorção do coletor. Assim, é possível perceber novamente a diminuição do potencial zeta nos valores de pH entre 4 e 6, e em pH 12. O deslocamento do potencial zeta do mineral em direção a valores mais positivos na região de pH levemente alcalino pode se indicativo da adsorção dos precipitados de dioleato de cálcio sobre os ânions na superfície mineral.

Nesse sentido, a presença de íons carbonato na amostra de apatita, conforme observado no espectro de FTIR do mineral (ANEXO G), pode também estar relacionado ao maior valor do ponto isoelétrico observado. Visto que o potencial zeta da calcita ocorre em meios mais alcalinos, esse deslocamento pode ser um reflexo do ânion presente em ambos minerais.

Na Figura 5.18 é apresentado o comportamento eletrocinético do quartzo, antes e após condicionamento com coletor. A curva do mineral (Figura 5.18, curva a) aponta valores de carga superficial negativos para toda a faixa de pH estudada, estando de acordo com Parks (1965), que diz qualquer valor de ponto isoelétrico encontrado para o quartzo que se encontre em valores de pH igual ou abaixo de 2,0 devem ser considerados. Tal comportamento foi observado nos estudos de Simukanga e Lombe (1995), quando o quartzo da jazida de Chilembwe mostrou-se carregado negativamente em toda faixa de pH estudada (até pH 2,0).

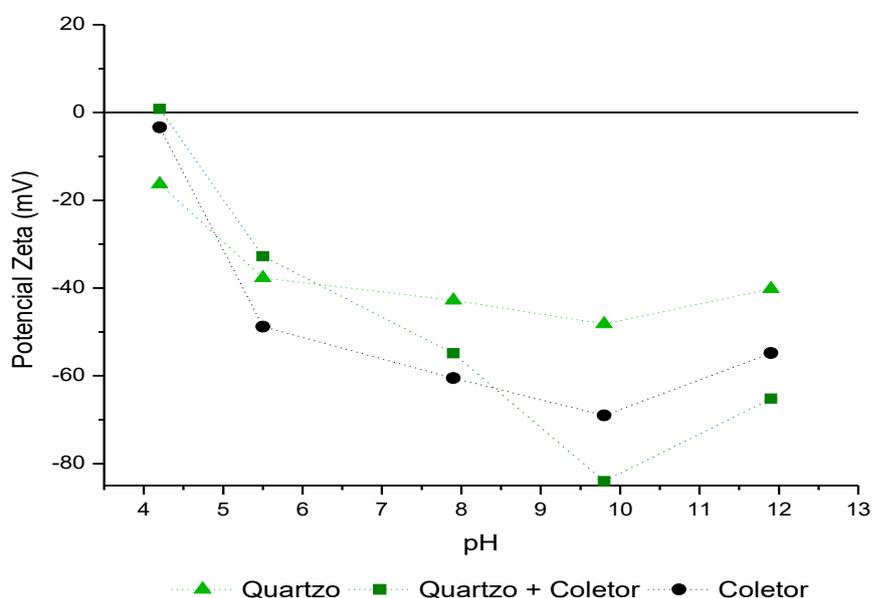


Figura 5.18 - Potencial zeta do quartzo.

Contudo, o comportamento do mineral condicionado com coletor (Figura 5.18, curva b), parece obedecer a mesma tendência do coletor puro. Como não são esperadas interações significativas entre o quartzo e coletor, visto que ambos possuem carga superficial negativa e não há afinidade química entre eles, parece possível que haja o predomínio de espécies do reagente coletor no material analisado, resultando nos valores obtidos.

### 5.5.3 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As Figura 5.19 e Figura 5.21 apresentam os espectros das amostras minerais prévia e após condicionamento com reagente coletor em diferentes valores de pH. Os espectros completos dos minerais puros encontram-se no ANEXO G. Aqui, foram destacadas duas regiões, sendo que a primeira, compreendida entre 3100 e 2800 $\text{cm}^{-1}$ , é típica das cadeias hidrocarbônicas, e a segunda, localizada entre 1750 e 1400 $\text{cm}^{-1}$ , refere-se ao grupo funcional carboxilato (KOU *et al.*, 2010).

Na Figura 5.19, observam-se os picos relativos às vibrações dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$  das cadeias hidrocarbônicas, localizados em 2922 e 2852 e 2958 $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente. A presença destas bandas, mesmo que em intensidades distintas, nos espectros de todas as amostras minerais indica que houve adsorção do reagente coletor em todos os sistemas. Ressalta-se, contudo, que as diferentes intensidades dos picos das cadeias hidrocarbônicas, refletem, de certo modo, a seletividade observada nos ensaios de microflotação.

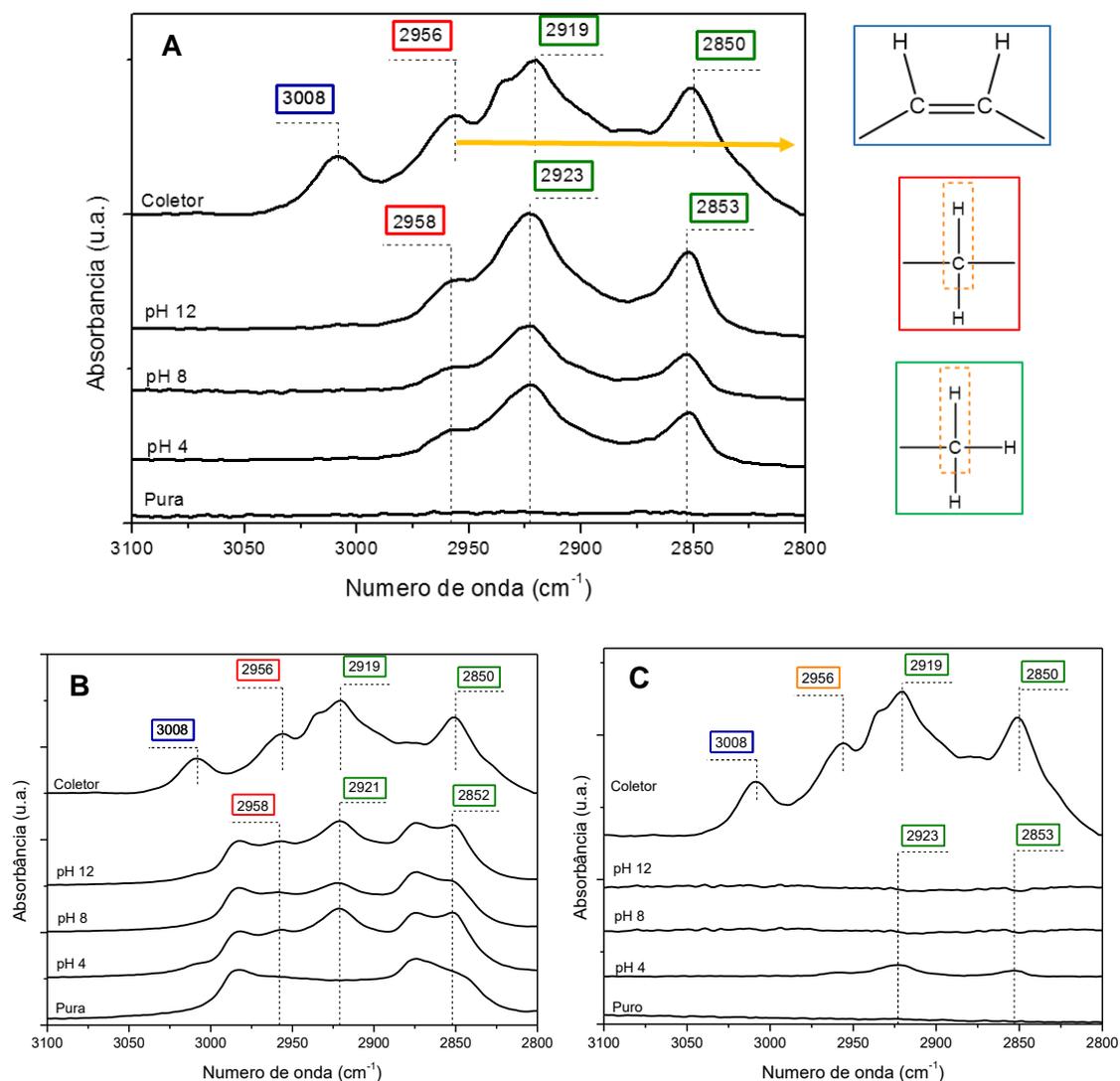


Figura 5.19 - Espectro de infravermelho das amostras minerais, antes e após condicionamento com coletor, na região das cadeias hidrocarbônicas. A) Apatita; B) Calcita; C) Quartz.

A presença do pico em  $3005\text{cm}^{-1}$  aponta a presença de insaturações cis, presentes nas cadeias das moléculas de oleato e linoleato, que ocorrem em quantidades significativas no coletor (KOU *et al.*, 2010; LERMA-GARCIA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2012). O seu desaparecimento nos espectros relativos à interação coletor-mineral, indicam a reação de auto-oxidação das insaturações conforme Brandão (1988).

É possível observar nos gráficos que nos espectros referentes à interação da superfície mineral com o coletor ocorreu um pequeno deslocamento das bandas das cadeias hidrocarbônicas para números de onda menores do que o apontado no

espectro do mineral puro. De acordo com Lu e Miller (2002), esse tipo de *shift* é típico do aumento da interação das cadeias hidrocarbônicas, refletindo o menor grau de empacotamento das moléculas do reagente coletor na superfície mineral do que como coletor puro. Como discutido anteriormente, quando adsorvidas, as moléculas do reagente apresentam uma energia vibracional extra oriunda dos diferentes tamanhos e configurações das cadeias hidrocarbônicas, não permitindo uma interação tão intensa entre elas. Na forma em pó, por outro lado, as moléculas de sais de ácidos graxos tendem a assumir estruturas folheadas, com os grupos hidrofóbicos em um lado e os hidrofílicos em outro, resultando em maior intensidade na interação e diminuição da energia vibracional.

Ressalta-se, contudo, que para o processo de flotação ser bem sucedido, não há necessidade de formação na superfície mineral de uma monocamada completa ou uma densidade de adsorção muito elevada. De fato, a formação de regiões de maior adsorção do coletor (*patches*) na superfície mineral, especialmente em superfícies heterogêneas (MIELCZARSKI *et al.*, 1993b), são suficientes para promover a interação com as bolhas de ar e recuperação das partículas minerais na região de espuma (Figura 5.20). Além disso, Garrett (1993) *apud* Pugh (2007) disse que partículas muito hidrofóbicas (ângulos de contato maiores que 90°) podem desestabilizar a espuma e, assim, comprometer a recuperação de partículas minerais.

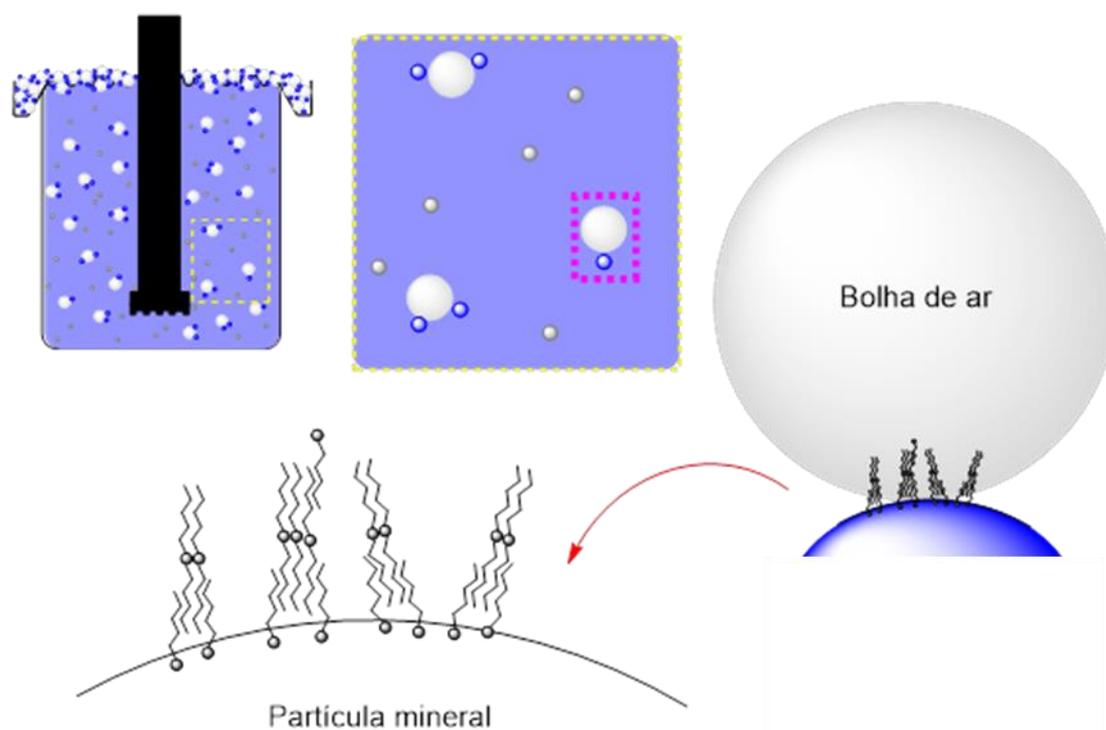


Figura 5.20 - Interação das moléculas adsorvidas na superfície mineral com as bolhas de ar e a conseqüente recuperação.

FONTE: Autoria própria.

Com relação à variação de pH, percebe-se no espectro da apatita que a intensidade dos picos é menor para o valor de pH igual a 4. Como já discutido anteriormente, este resultado pode ser consequência da ionização do reagente coletor, que se torna mais intensa à medida que o pH torna-se mais alcalino. Em contrapartida, é nessa faixa de pH os picos apresentam maior intensidade no espectro do quartzo. Tal fato pode decorrer da menor carga superficial líquida negativa do quartzo, visto que encontra-se mais próximo ao seu ponto isoelétrico (PARKS, 1965), resultando em menor repulsão das moléculas de coletor e permitindo sua adsorção, mesmo que em poucas quantidades. Ressalta-se, entretanto, que esta mudança de intensidade não é significativa, assim como ocorre nos espectros da calcita, corroborando com os resultados de microflotação.

Na Figura 5.21, ressalta-se as absorções típicas do ânion carboxilato adsorvido na superfície de minerais portadores de cálcio, localizadas em  $1575$ ,  $1557$  e  $1540\text{cm}^{-1}$ . É aceito que, em sistemas que possuem minerais com cálcio em sua estrutura cristalina, o mecanismo de quimissorção de grupos carboxilatos compreende a formação de um complexo com o metal, o qual ocorre preferencialmente por pontes estabelecidas entre

os átomos de oxigênio do grupo funcional e os íons cálcio da superfície mineral (Figura 5.22). Esta configuração pode envolver um ou dois átomos de cálcio, dependendo da geometria da superfície, sendo limitada à monocamada. No espectro de FTIR, essa interação é identificada por uma única banda de absorção centrada em cerca de  $1550\text{cm}^{-1}$  (GONG *et al.*, 1992; KOU *et al.*, 2010; LU & MILLER, 2002; MIELCZARSKI *et al.*, 1993b).

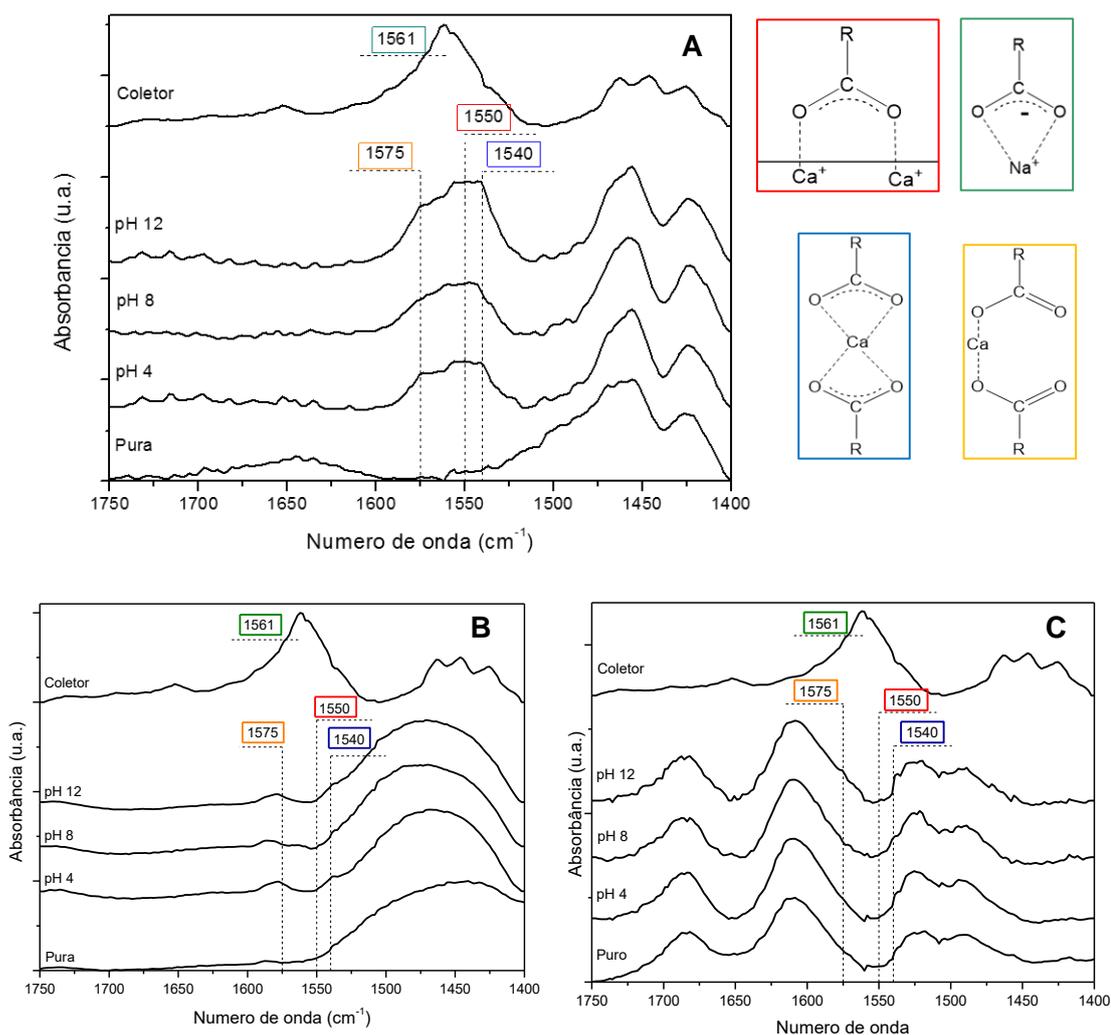


Figura 5.21 - Espectro de infravermelho das amostras minerais, antes e após condicionamento com coletor, na região do grupo carboxilato. A) Apatita; B) Calcita; C) Quartzo.

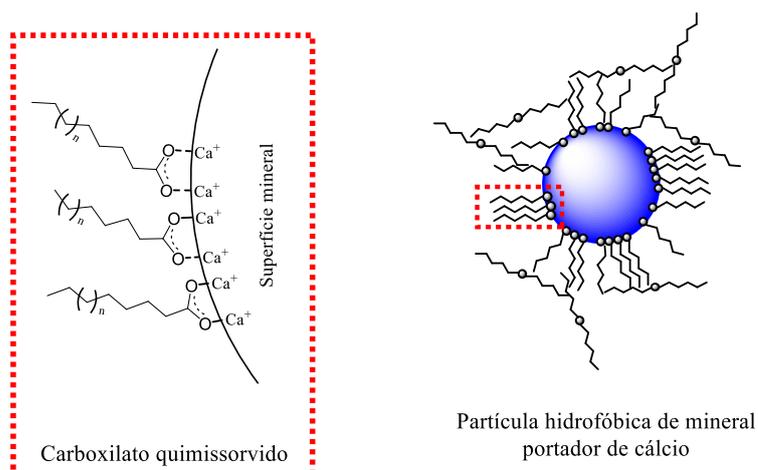


Figura 5.22 - Configuração do carboxilato quimissorvido sobre a superfície de mineral portador de cálcio.

FONTE: Aatoria própria.

Já a adsorção do sal dicarboxilato de cálcio, seja em multicamadas ou como sais precipitados, é caracterizada por um duplete em aproximadamente  $1575$  e  $1540\text{cm}^{-1}$ . A formação desse duplete reflete a coexistência de dois tipos de coordenação dos grupos carboxilato presentes nos complexos tridimensionais de carboxilato-cálcio: o modo unidentado, que contribui com a vibração assimétrica em aproximadamente  $1575\text{cm}^{-1}$ ; e o modo bidentado, correspondente à vibração em aproximadamente  $1540\text{cm}^{-1}$  (Figura 5.23) (KOU *et al.*, 2010; LU & MILLER, 2002; MIELCZARSKI *et al.*, 1993b).

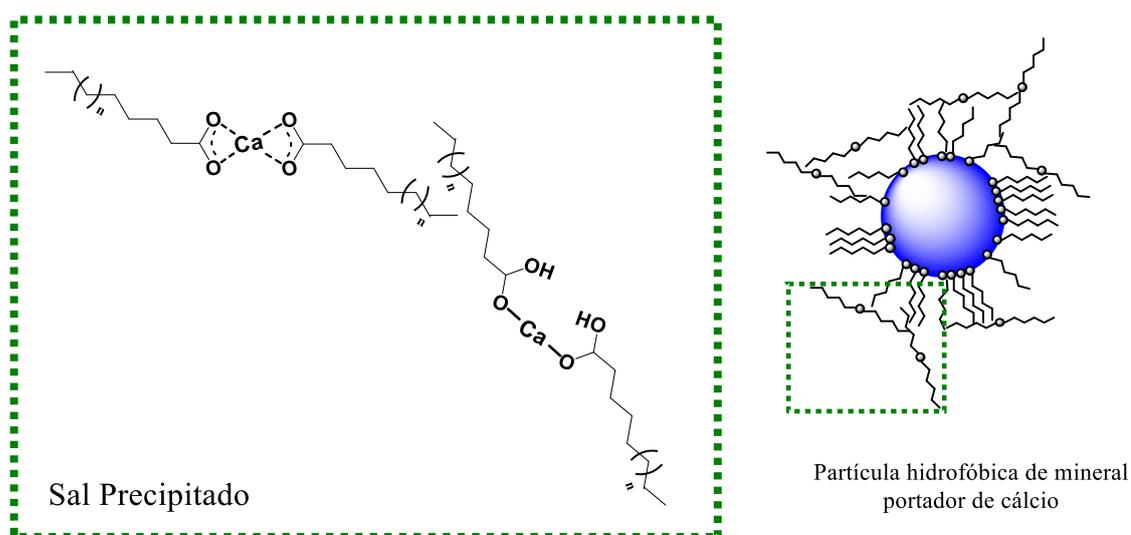


Figura 5.23 – Conformação dos complexos de carboxilato de cálcio precipitados.

Fonte: Aatoria própria.

Entretanto, percebe-se que, em todos os valores de pH analisados, não foi formado um duplete bem definido no espectro da apatita, Segundo Mielczarski *et al.* (1993b), o oleato de cálcio é um dos poucos sais de ácidos graxos que exibe um duplete bem definido nos espectros de FTIR, contudo, presença de isômeros e homólogos pode resultar na formação de um “semiduplete” em coberturas próximas à formação da monocamada. Assim, este formato de banda parece ser o mais provável de ser percebido em sistemas envolvendo coletores derivados de óleos vegetais, refletindo os diversos sais de ácidos graxos presentes em sua composição.

Deste modo, a partir da comparação dos espectros de FTIR, sugere-se que, em todos os valores de pH estudados, os mecanismos de quimissorção e precipitação de sais insolúveis de cálcio sobre a superfície mineral governem a adsorção do reagente coletor em estudo sobre a apatita. Em contrapartida, não é possível observar/determinar o mecanismo predominante na adsorção do reagente coletor na superfície da calcita.

Como esperado para o quartzo, não são percebidas absorções nos números de onda típicos da quimissorção ou dos precipitados. Parece haver uma pequena absorção na região típica da ligação iônica do carboxilato (aproximadamente  $1710\text{cm}^{-1}$ ) (MIELCZARSKI *et al.*,1993b), porém, de modo pouco significativo como indicado na região das cadeias hidrocarbônicas.

Ressalva-se que, apesar das análises realizadas, as áreas superficiais das amostras analisadas não proporcionaram elevada definição na região do carboxilato. Para uma análise mais acurada, é recomendada a utilização de amostras com área superficial na ordem de  $10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ .

## 5.6 ESTUDOS EM ESCALA DE BANCADA

Na flotação em escala de bancada, foi avaliada a eficiência da recuperação de fosfato (apatita), bem como de carbonato de cálcio e sílica, em resposta à mudança das variáveis pH e dosagem. Os dados dos ensaios são apresentados no ANEXO J.

A Tabela 5.9 apresenta as condições e os resultados dos ensaios em escala de bancada. Os resultados, conforme a Figura 5.24, apontam que as recuperações de

$P_2O_5$ ,  $CaCO_3$  e  $SiO_2$  não foram afetadas significativamente pela dosagem do coletor e pelo pH da flotação. De fato, dentro das faixas analisadas para as duas variáveis, os resultados obtidos foram semelhantes.

Tabela 5.9 - Matriz de experimentos com os resultados dos ensaios em escala de bancada

Teste	1	2	3	4	5	6	7
<b>Dosagem (<math>g \cdot ton^{-1}</math>)</b>	1000	1000	500	500	750	750	750
<b>pH</b>	8	10	8	10	9	9	9
<b>Recuperação (%)</b>							
$P_2O_5$	41,5	39,5	36,7	45,2	39,2	41,4	42,5
$CaCO_3$	34,6	37,2	33,8	37,2	36,4	37,7	38,9
$SiO_2$	7,7	7,4	6,7	10,9	8,1	8,1	8,1
$U_3O_8$	28,9	27,7	26,3	31,4	28,9	28,5	30,5
Mássica	26,5	25,6	23,6	28,4	25,9	26,7	28,1
<b>Teor (%)</b>							
$P_2O_5$	24,4	24,3	24,3	24,6	24,0	24,0	24,4
CaO	37,0	37,7	37,8	35,6	35,4	35,9	36,0
$SiO_2$	6,6	6,6	6,5	8,7	7,25	6,9	6,4
$U_3O_8$	0,15	0,15	0,16	0,16	0,16	0,15	0,16

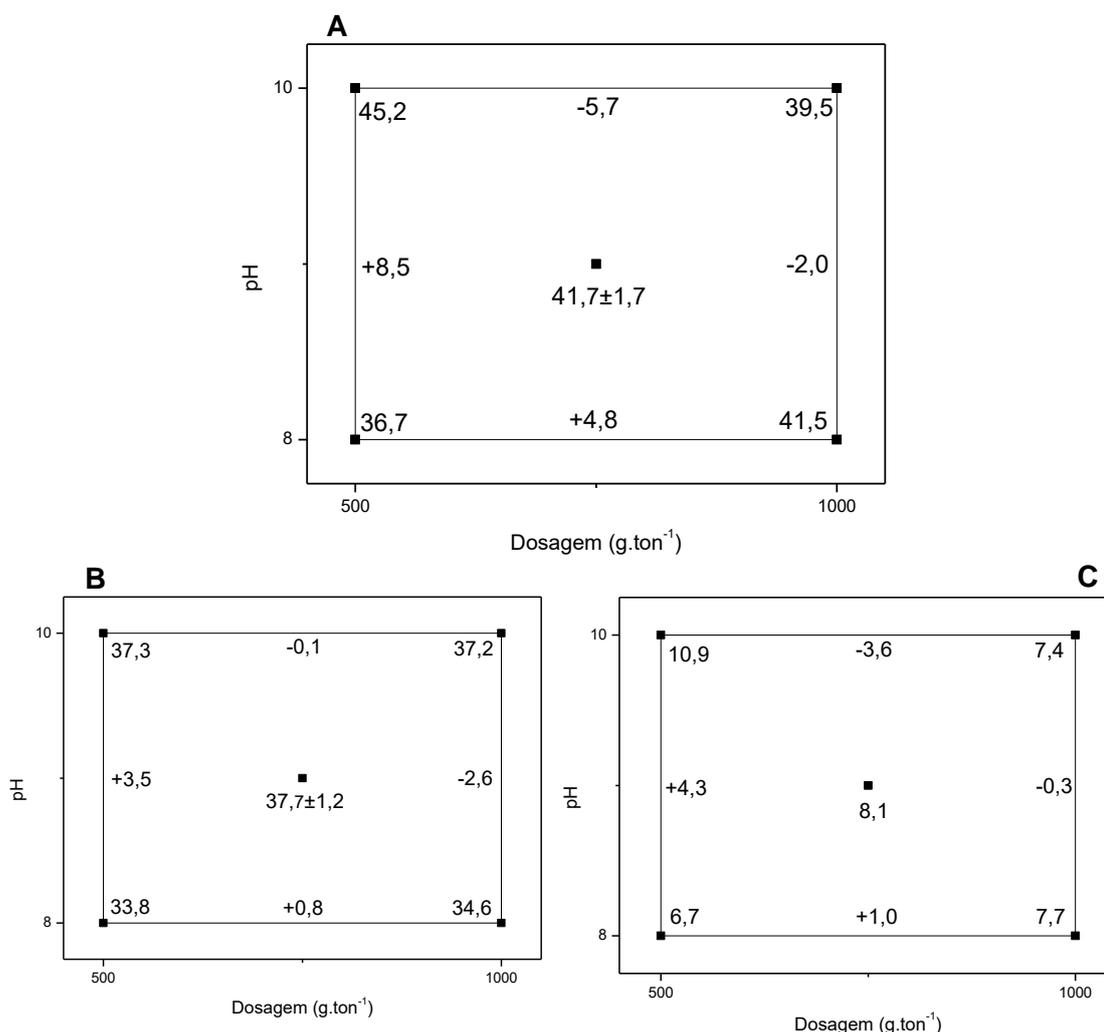


Figura 5.24 - Diagrama para interpretação dos resultados do projeto fatorial completo. A) Recuperação de  $P_2O_5$ ; B) Recuperação de  $CaCO_3$ ; C) Recuperação de  $SiO_2$ .

Com relação à variação de pH, os resultados confirmam o efeito pouco pronunciado dessa variável observado nos ensaios de microflotação. Como discutido anteriormente, dentro da faixa analisada, a espécie ionomolecular é predominante, de modo que sua ação é a responsável pelo resultado similar nos ensaios.

No tocante à dosagem, parece que o nível inferior dos experimentos já estabelece a condição “ótima” para o coletor estudado, de modo que o aumento em até duas vezes da quantidade de reagente não produziu mudanças significativas. Como abordado anteriormente, o empacotamento ruim das moléculas de reagente na superfície mineral resulta em saturação da monocamada em menores quantidades. Assim, sugere-se que, não só há a formação da monocamada nas superfícies minerais como

também o limite de solubilidade do dioleato de cálcio é atingido em valores de dosagem abaixo de  $500\text{g.t}^{-1}$ , de tal forma que a adição de mais reagente proporciona apenas a precipitação do sal sem posterior adsorção na interface sólido-líquido.

Contudo, ressalta-se que o minério de Itataia parece responder melhor a reagentes coletores obtidos a partir de óleos com maiores níveis de ácido linoleico. Albuquerque (2010) obteve recuperação de 84,1% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  com dosagem de  $1228,2\text{g.t}^{-1}$  de coletor do óleo de soja. Já Costa (2012) obteve recuperação acima de 85% de  $\text{P}_2\text{O}_5$  com os coletores de soja, maracujá e castanha, que possuem níveis mais elevados de ácido linoleico. Para os coletores que apresentavam níveis de ácido linoleico abaixo de 10%, isto é, os derivados dos óleos de inajá, buriti, andiroba e açaí, a recuperação de  $\text{P}_2\text{O}_5$  variou entre 45 e 68%. É importante pontuar que esta variação foi também influenciada pela diferença nos níveis de ácido palmítico (ácido hexadecanóico) na composição dos óleos.

Os resultados também demonstram que a seletividade observada nos ensaios de microflotação não foram reproduzidos na escala de bancada. Albuquerque (2010) e Costa (2012) já haviam observado que a flotação do minério de Itataia utilizando sais de ácidos graxos como coletor sempre proporciona a recuperação de carbonatos em proporção aproximada de 1:1 com fosfato, independentemente da utilização de qualquer depressor.

Já a recuperação de quartzo foi baixa, ocorrendo em teores aproximados de 7% no produto flotado. Tal resultado também condiz com o observado nos estudos de Albuquerque (2010) e Costa (2012).

## CAPÍTULO 6

### 6 CONCLUSÃO

O óleo de patauá analisado apresentou composição em ácidos graxos consistente com a literatura, mas um teor incomum de ácidos graxos livres. O índice de acidez de  $40\text{mg KOH.g}^{-1}$  supera em duas vezes o especificado pela empresa fornecedora. Esta característica é potencialmente favorável para sua aplicação como reagente em flotação, visto que favorece o processo de saponificação e resultou em um reagente coletor com um grau de saponificação de aproximadamente 100%.

O coletor derivado do óleo de patauá, por possuir em sua composição vários ácidos graxos de cadeias distintas, possui concentração micelar crítica que pode chegar a ser seis vezes menor que a observada para o coletor puro de oleato de sódio. Tal valor decorre da tendência das moléculas de apresentarem um menor grau de empacotamento em relação a reagentes compostos por apenas um tipo de molécula, levando à saturação das interfaces com menores valores de concentração.

Esse modo de empacotamento também refletiu nos ensaios de microflotação, promovendo a recuperação de apatita com concentrações até 20 vezes menores que as necessárias para o oleato de sódio puro. A formação da monocamada mais rapidamente, bem como a composição do óleo rica em ácidos graxos insaturados, principalmente oleico e linoleico, favoreceu a recuperação de apatita nesses ensaios.

Nesses testes, o coletor apresentou seletividade em relação aos minerais calcita e quartzo, a qual, posteriormente, não foi observada na escala de bancada. Com relação ao pH, os ensaios de microflotação e em escala de bancada coincidem e demonstram que o coletor possui uma faixa ótima de atuação em pH neutro a levemente alcalino (6 a 10), de modo que a recuperação dos minerais não é afetada significativamente dentro desses limites.

A adsorção do reagente coletor sobre a apatita foi verificada em todos os valores de pH analisados, sendo governada pelos mecanismos de quimissorção e precipitação de sais insolúveis de cálcio sobre a superfície mineral, os quais resultaram em decréscimo dos valores da carga líquida superficial do mineral nas medidas de

potencial zeta. Em sistemas isolados, a adsorção do coletor foi pouco significativa sobre os outros minerais, sendo evidenciada nos espectros de FTIR ou por pequenas mudanças nos valores de potencial zeta.

Para o sistema de Itataia, os ensaios em escala de bancada demonstraram que o coletor obtido possui um poder de coleta muito inferior que o óleo de soja saponificado. Sugere-se sua utilização em combinação com outros óleos ricos em ácido linoleico, constituindo uma alternativa ao processo de hidrogenação.

Conta ainda a favor do óleo de patauá a sua não aplicação em grande escala industrial. Deste modo, a sua utilização para a obtenção de um reagente não só diminuiria o deslocamento de óleos alimentícios para outros fins, como também proporcionaria a valorização de um produto nacional e, principalmente, da indústria mineira, pois estaria vinculada à marca “Amazônia”.

## **CAPÍTULO 7**

### **7 CONTRIBUIÇÃO PARA A LITERATURA**

#### 7.1 Trabalhos completos publicados em Anais de Congressos Nacionais

OLIVEIRA, P.S.; PERES, A.E.C.; MANSUR, H.S. In: 22º CBECiMat (Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais), Natal – RN. De 06 a 10 de novembro de 2016.

## CAPÍTULO 8

### 8 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar em maior detalhe os deslocamentos das bandas na região do grupo metileno e correlacionar com a organização das moléculas de sais de ácidos graxos na interface mineral, bem como o consequente poder de recuperação do reagente;
- Utilizar o coletor de patauá em outras etapas de flotação em bancada para o minério de Itataia, como a flotação reversa de calcita, a fim de obter teores de  $P_2O_5$  aceitáveis para a indústria de fertilizantes.
- Avaliar a mistura do coletor do óleo de patauá com outros coletores obtidos de óleos ricos em ácido linoleico e com coletores sintéticos.

## CAPÍTULO 9

### 9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-KHALEK, N.A. Technical note: Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues. *Minerals Engineering*, v. 13, n. 7, 2000. p.789-793

ABOUZEID, A.-Z.M.; Physical and thermal treatment of phosphate ores – An overview. *International Journal of Mineral Processing*, 85, 2008, p.59-84.

AFENYA, P.M. Adsorption of xanthate and starch on synthetic graphite. *International Journal of Mineral Processing*, 9, 1982. p.303-319

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

AL-THYABAT, S.; HARAREH, M.; TARAWNEH, K.; AL-ZOUBI, H. Preliminary investigations into the use of jojoba oil as a possible collector in phosphate flotation. IN: ZHANG, P.; MILLER, J.; EL-SHALL, H. *Beneficiation of phosphate ores: new thought, new technology, new development*. Englewood: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc., 2012. p.343-352

AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P. Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite. *Colloids and Surfaces*, 15, 1985. p. 335 – 353

ANGEIRAS, A.G. Geology and metallogeny of the northeastern Brazil uranium-phosphorous province emphasizing the Itataia deposit. *Ore Geology Reviews*, 3, 1988. p.211-225

ANVISA, Brasília. *RDC n°270*. Regulamento técnico para óleos vegetais, gorduras vegetais e creme vegetal. Brasília, 2005. 7p.

ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C. Reagents in iron ore flotation. *Minerals Engineering*, 18, 2005. p.219-224

BALAN, E.; DELATTRE, S.; ROCHE, D.; SEGALIN, L.; MORIN, G.; GUILLAUMET, M.; BLANCHARD, M.; LAZZERI, M.; BROUDER, C.; SALJE, E.K.H. Line-broadening effects in the powder infrared spectrum of apatite, *Physics and Chemistry of Minerals*, 38, 2011. p.111-122

BALICK, M.J. Amazonian oil palms of promise: A survey. *Economic Botany*, 33(1), 1979, pp.11-28

BALICK, M.J.; GERSHOFF, S.N. Nutritional evaluation of the *Jessenia bataua* palm: Source of high quality protein and oil from tropical America. *Economic Botany*, 35(3), 1981, p. 261-271.

BALTAR, C.A.M. *Flotação no tratamento de minérios*. 2ª ed. - Recife: Ed. Universitária da UFPE, 2010.

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

BEDDIAF, S.; CHIH, S.; LEGHRIEB, Y. The determination of some crystallographic parameters of quartz, in the sand dunes of Ouargla, Algeria. *Journal of African Earth Sciences*, 106, 2015. p.129-133

BERZINA-CIMDINA, L.; BORODAJENKO, N. Research of calcium phosphates using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. IN: THEOPHANIDES, T. *Infrared Spectroscopy – Materials Science, Engineering and Technology*. Rijeka: InTech, 2012. p. 123- 148

BIAZZI, F.M. *et al. Estudo de Impacto Ambiental – Projeto Santa Quitéria (volume 1)*. São Paulo: Arcadis Logos, 2014. 382 p.

BORDES, R.; HOLMBERG, K. Amino acid-based surfactants – do they deserve more attention? *Advances in Colloid and Interface Science*, 2015.

BOULOS, T.R.; YEHIA, A.; IMBRAHIM, S.S.; YASSIN, K.E. A modification in the flotation process of a calcareous-siliceous phosphorite that might improve the process economics. *Minerals Engineering*, 69, 2014. p.97-101

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 Metalurgia Extrativa, 1988, São Paulo. *Anais...* São Paulo: 1988. p.324-336

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, n. 7, 1994. p.917-925

BRANDÃO, P.R.G.; POHLING, G.W. Anionic flotation of magnesite. *Canadian Metallurgical Quarterly*, v. 21, n. 3, 1982. p.211-220

BULATOVIC, S.M. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice*. 2 ed. Amsterdã: Elsevier Science & Technology Books, 2007, vol. 1.

BULEÓN, A.; COLONNA, P.; PLANCHOT, V.; BALL, S. Starch granules: structure and biosynthesis. *International Journal of Biological Macromolecules*, 23, 1998. p.85-112

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

CALVINO-CASILDA, V.; MUL, G.; FERNÁNDEZ, J.F.; RUBIO-MARCOS, F.; BAÑARES, M.A. Monitoring the catalytic synthesis of glycerol carbonate by real-time attenuated total reflection FTIR spectroscopy. *Applied Catalysis A: General*, 409-410, 2011. p.106-112

CAO, Q.; CHENG, J.; WEN, S.; LI, C.; BAI, S.; LIU, D. A mixed collector system for phosphate flotation. *Minerals Engineering*, 78, 2015. p.114-121

CARVALHO, I.S.B. *Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: Avaliação por espectrometria de infravermelho*. Belo Horizonte: UFMG, 2013, 45p. (Monografia, Especialização em Engenharia de Recursos Minerais)

CETEC – Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais. *Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais*. Belo Horizonte: CETEC, 1983.

CHEESBROUGH, T.M. Changes in the enzymes for fatty acids synthesis and desaturation during acclimation of developing soybean seeds to altered growth temperature. *Plant Physiology*, 90, 1989. p.760-764

CLARK, R.N. Spectroscopy of rocks and minerals, and principles of spectroscopy. IN: RENCZ, A.N. *Remote Sensing for the Earth Sciences: Manual of Remote Sensing*, 3 ed., Vol. 3. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 1999. p. 3-52

CORONADO, J.M.; KATAOKA, S.; TEJEDOR-TEJEDOR, I.; ANDERSON, M.A. Dynamic phenomena during photocatalytic oxidation of ethanol and acetone over nanocrystalline TiO<sub>2</sub>: simultaneous FTIR analysis of gas and surface species. *Journal of Catalysis*, 219, 2003. p. 219-230

CORREA, M. *Varietades gemológicas de quartzo na Bahia, geologia, mineralogia, causas de cor, e técnicas de tratamento*. São Paulo: USP, 2010. 170 p. (Dissertação de mestrado em Mineralogia e Petrologia)

COSTA, D.S. *Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos*. Belo Horizonte: UFMG, 2012, 191p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

CPRM – Serviço Geológico do Brasil. *Geologia da Folha de Itatira\* SB.24-V-B-V*. Brasília, 2008. 196 p.

CUPPETT, S.L. Oil quality indices. IN: WROLSTAD, R.E. *Current Protocols in Food Analytical Chemistry*. Hoboken: John Wiley & Sons Inc., 2001. p. D1.2.1-D1.2.15

DANA, J.W. *Manual de mineralogia*. 3 ed. Rio de Janeiro: LTC, 1971. 2v.

DE ALMEIDA, S.S.; ROCHA FILHO, G.N.; ZOGHBI, M.G.B. *O potencial da flora oleífera na Amazônia*. Belém, 2009.

DE MUL, M.N.G.; DAVIS, H.T.; EVANS, D.F.; BHAVE, A.V.; WAGNER, J.R. Solution Phase Behavior and Solid Phase Structure of Long-Chain Sodium Soap Mixtures. *Langmuir*, 16, 2000. p. 8276-8284

DHO, H.; IWASAKI, I. Role of sodium silicate in phosphate flotation. *Minerals & Metallurgical Processing*, 7, 1990. p.215-221

DUDEV, T.; LIM, C. Effect of carboxylate-binding mode on metal binding/selectivity and function in proteins. *Accounts of Chemical Research*, 40, 2007. p.85-93

DUTRA, C.V.; FORMOSO, M.L.L. Considerações sobre os elementos terras raras em apatitas. *Geochimica Brasilienses*, 9, 1995. p. 185-199

- EINSPAHR, H.; BUGG, C.E. The geometry of calcium-carboxylate interactions in crystalline complexes. *Acta Crystallographica*, B37, 1981. p.1044-1052
- ELLIOT, J.C. Calcium phosphate biominerals, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 48, 2002. p. 427–453
- EL-SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N.; EL-MOFTY, S. Beneficiation technology of phosphates: challenges and solutions. *Minerals and Metallurgical Processing*, 21, 2004. p.17-26
- EMBRAPA. *Coleta de germoplasma em populações naturais de patauá *Jessenia bataua* (Mart.) Burret e *Bacaba Oenocarpus spp.** Belém, 1991.
- EMBRAPA. *Ecologia e manejo de patauá (*Oenocarpus bataua* Mart.) para a produção de frutos e óleo.* Rio Branco, 2004.
- FA, K.; NGUYEN, A.; MILLER, J.D. Interaction of calcium dioleate collector colloids with calcite and fluorite surfaces as revealed by AFM force measurements and molecular dynamics simulation. *International Journal of Mineral Processing*, 81, 2006. p.166-177
- FAO – Food and Agricultural Organization of the United States. *Forecasting long-term global fertilizer demand.* Roma, 2008.
- FARIAS, T.M. *Biometria e processamento dos frutos da macaúba (*Acrocomia sp*) para a produção de óleos.* Belo Horizonte: UFMG, 2010, 93p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química)
- FIRESTONE, D. *Physical and chemical characteristics of oils, fats and waxes.* Urbana: AOCS Press, 3 ed., 2013.
- tackeT, M.E. Infrared spectra of carbonate apatites:  $\nu_2$ -Region bands, *Biomaterials*, 20, 2009. p.1473-1481
- FONSECA, D.S. Fosfato. IN: DNPM. *Sumário Mineral 2014.* Brasília, 2014.
- FREE, M.L.; MILLER, J.D. Kinetics of 18-carbon carboxylate adsorption at the fluorite surface. *Langmuir*, 13, 1997. p.4377-4382
- FUESTERNAU, M.C.; HAN, K.N. Metal-surfactant precipitation and adsorption in froth flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 2002. p.175-182.
- GALLIGNANI, M.; AYALA, C.; BRUNETTO, M.R.; BURGUERA, J.L.; BURGUERA, M. A simple strategy for determining ethanol in all types of alcoholic beverages based on its on-line liquid-liquid extraction with chloroform, using a flow injection system and Fourier transform infrared spectrometric detection in the mid-IR. *Talanta*, 68, 2005. p.470-479
- GALVÁN-RUIZ, M.; HERNANDEZ, J.; BANOS, L.; NORIEGA-MONTES, J.; RODRIGUEZ-GARCIA, M.E. Characterization of calcium carbonate, calcium oxide, and calcium hydroxide as starting point to the improvement of lime for their use in construction (Technical Notes). *Journal of Materials in Civil Engineering*, 21, 2009. p.694-698

GNANASARAVANAN, s.; RAJKUMAR, P. Characterization of minerals in natural and manufactured sand in Cauvery River belt, Tamilnadu, India. *Infrared Physics & Technology*, 58, 2013. p. 21-31

GOMES, J.F.; GARCIA, A.C.; GASPAROTTO, L.H.S.; DE SOUZA, N.E.; FERREIRA, E.B.; PIRES, C. Influence of silver on the glycerol electro-oxidation over AuAg/C catalysts in alkaline medium: a cyclic voltammetry and in situ FTIR spectroscopy study. *Electrochimica Acta*, 144, 2014. p. 361-368

GONG, W.; PARENTICH, A.; LITTLE, L.; WARREN, L. Adsorption of oleate on apatite studied by Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy. *Langmuir*, 8, 1992. p. 118-124

GRACIAA, A.; CREUX, P.; LACHAISE, J.; SALAGER, J-L. Zeta potential at an Air-Water Surface Related to the Critical Micelle Concentration of Aqueous Mixed Surfactant Systems. *Industrial Chemical Engineering Research*, 39, 2000. p. 2677 – 2681

GREEN, M.M.; BLAKENHORN, G.; HART, H. Which starch fraction is water-soluble, Amylose or Amylopectin? *Journal of Chemical Education*, v. 52, n. 11, 1975. p.729-730

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

GULBRANDESEN, R.A. Chemical composition of phosphorites of the Phosphoria Formation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 30, 1966. p. 769-778

GUNSTONE, F.D. Oils and fats: sources and constituents. IN: \_\_\_\_\_. *The chemistry of oils and fats: sources, composition, properties and uses*. Oxford: Blackwell Publishing Ltd, 2004. p.1-35.

GUNSTONE, F.D. *The chemical nature of lipids*. IN: \_\_\_\_\_. *Oils and fats in the food industry*. Chichester: John Wiley & Sons, 2008. p.1-11.

GUNSTONE, F.D. Production and trade of vegetable oils. IN: \_\_\_\_\_. *Vegetable oils in food technology: Composition, properties and uses*. Wiley-Blackwell, 2011, 2 ed., p. 1-24.

GUNSTONE, F.D.; ALANDER, J.; ERHAN, S.Z.; SHARMA, B.K.; McKEON, T.A.; LIN, J.-T. Nonfood uses of oils and fats. IN: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. *The lipid handbook*. CRC Press, 3 ed., 2007. p.591-636

HANNA, H.S. Adsorption of some starches on particles of spar minerals. IN: BISHAY, A. *Recent Advances in Science and Technology of Materials*. Nova York: Plenum Press, v.1, 1973. p.365-374.

HEPPARD, E.P.; KINNEY, A.J.; STECCA, K.L.; MIAO, G.-H. Developmental and growth temperature regulation of two different microsomal  $\omega$ -6 desaturase genes in soybeans. *Plant Physiology*, 110, 1996. p. 311-319

HERNANDEZ, P.B.N.; FREGAPANE, G.; MOYA, M.D.S. Bioactive compounds, volatiles and antioxidante activity of virgin seje oils (*Jessenia bataua*) from the Amazonas. *Journal of Food Lipids*, 16, 2009, p. 629-644.

HORTA, D.G. *Efeito da cristalinidade e da cinética da dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas*. São Paulo: USP, 2013, 221p. (Tese, Doutorado em Engenharia Mineral).

HORTA, D.; MONTE, M.B.M.; LEAL FILHO, L.S. The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, 146, 2015. p.97-104

IGISU, M.; KOMIYA, T.; KAWASHIMA, M.; NAKASHIMA, S.; UENO, Y.; HAN, J.; SHU, D.; LI, Y.; GUO, J.; MARUYAMA, S.; TAKAI, K. FTIR microspectroscopy of Ediacaran phosphatized microfossils from the Doushantuo Formation, Weng'an, South China, *Gondwana Research*, 25, 2014. p. 1120-1138

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Óleos e gorduras. IN: \_\_\_\_\_. *Métodos físico-químicos para a análise de alimentos*. São Paulo: Instituto Adolf Lutz, 2008.

JAMESON, G.J. The effect of surface liberation and particle size on flotation rate constants. *Minerals Engineering*, 36-38, 2012. p. 132-137

JARRAHIAN, KH.; SEIEDI, O.; SHEYKHAN, M.; SEFTI, M.V.; AYATOLLAHI, SH. Wettability alteration of carbonate rocks by surfactants: A mechanistic study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 410, 2012. p.1-10

JASINSKI, S.M. Phosphate rock. IN: USGS, *Mineral Commodity Summaries 2015*.

KAKEHASHI, R.; SHIZUMA, M.; YAMAMURA, S.; TAKEDA, T. Mixed micelles containing sodium oleate: the effect of the chain length and the polar head group. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279, 2004. p. 253-258

KANICKY, J.R.; SHAH, D.O. Effect of Premicellar Aggregation on the  $pK_a$  of Fatty Acid Soap Solutions. *Langmuir*, 19, 2003. p. 2034-2038

KATZ, A.K.; GLUSKER, J.P.; BEEBE, S.A.; BOCK, C.W. Calcium ion coordination: A comparison with that of beryllium, magnesium and zinc. *Journal of American Chemical Society*, 118, 1996. p.5752-5763

KHOSLA, N.K.; BHAGAT, R.P.; GANDHI, K.S.; BISWAS, A.K. Calorimetric and other interaction studies on mineral-starch adsorption systems. *Colloids and Surfaces*, 8, 1984. p.321-336

KHOSLA, N.K.; BISWAS, A.K. Mineral-collector-starch constituent interactions. *Colloids and Surfaces*, 9, 1984. p.219-235

KLEIN, C.; DUTROW, B. *Mineral Science*. Nova York: John Wiley & Sons, 2008. 675p.

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

LASKOWSKI, J.S. Electrokinetic measurements in aqueous solutions of weak electrolyte type surfactants<sup>1</sup>. *Journal of Colloid and Interface Science*, 159, 1993. p.349-353

LASKOWSKI, J.S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. *International Journal of Mineral Processing*, 84, 2007. p.59-68

LEAL FILHO, L.S.; SEIDL, P.R.; CORREIA, J.C.G.; CERQUEIRA, L.C.K. Molecular modelling of reagents for flotation processes. *Minerals Engineering*, 13, 2000. p.1495-1503

LEJA, J. *Surface chemistry of froth flotation*. Nova York: Plenum Press, 1982.

LERMA-GARCIA, M.J.; RAMIS-RAMOS, G.; HERRERO-MARTÍNEZ, J.N.; SIMÓ-ALFONSO, E.F. Authentication of extra virgin olive oils by Fourier-transform infrared spectroscopy. *Food Chemistry*, 118, 2010. p.78-83

LIU, Q.; LASKOWSKI, J.S. The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, I. Studies on modified quartz samples. *International Journal of Mineral Processing*, 26, 1989. p.297-316

LIU, Q.; LASKOWSKI, J.S.; LI, Y.; WANG, D. Synergistic effect of mineral surface constituents in dextrin adsorption. *International Journal of Mineral Processing*, 42, 1994. p.251-266

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. *International Journal of Mineral Processing*, 60, 2000. p.229-245

LIU, Q.; LASKOWSKI, J.S. Adsorption of polysaccharides on mineral surfaces from aqueous solutions. IN: HUBBARD, A.T. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*. Nova York: Marcel Dekker, Inc., v. 1, 2002. p.573-590

LOUREIRO, F.E.L.; MONTE, M.B.M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais – Fosfato. IN: DA LUZ, A.B.; LINS, F.A.F. *Rochas & Minerais Industriais*. 2 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p.141-174

LU, Y.; MILLER, J.D. Carboxyl stretching vibrations of spontaneously adsorbed and LB-transferred calcium carboxylates as determined by FTIR Internal Reflection Spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, 2002. p. 41-52

MANSUR, A.A.P. *Mecanismos físico-químicos de aderência na interface argamassa modificada com polímeros/cerâmica de revestimento*. Belo Horizonte: UFMG, 2007. 323 p. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas)

MARTINS, M.; LEAL FILHO, L.S.; LEITE, P.R.; LIMA, J.R.B. Influência do estado de agregação da polpa na flotação de quartzo, apatita e calcita. *REM: Revista Escola de Minas*, 59, 2006. p. 55-60

McCLELLAN, G. Mineralogy of carbonate fluorapatites. *Journal of the Geological Society, London*, 137, 1980. p.675-681

MCKELVEY, V.E. *Phosphate Deposits - Geological Survey Bulletin 1252-D*. Washington: U.S. Department of the Interior, 1967. p.21

MIELCZARSKI, J.A.; CASES, J.M.; TEKELY, P.; CANET, D. Nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solutions. 2. In situ and ex situ Fourier transform infrared, NMR, and x-ray photoelectron spectroscopy studies. *Langmuir*, 9, 1993a. p.3357-3370

MIELCZARSKI, J.A.; CASES, J.M.; BOUQUET, E.; BARRES, O.; DELON, J.F. nature and structure of adsorption layer on apatite contacted with oleate solution. 1. Adsorption and Fourier Transform Infrared Reflection studies. *Langmuir*, v. 9, 1993b. p.2370-2382

MIELCZARSKI, E.; MIELCZARSKI, J.A.; CASES, J.M. Molecular recognition effect in monolayer formation of oleate on fluorite. *Langmuir*, 14, 1998. p.1739-1747

MILLER, J.D.; LASKOWSKI, J.S.; CHANG, S.S. Dextrin adsorption by oxidized coal. *Colloids and Surfaces*, 8, 1983. p.137-151

MIRGHANI, M.E.S.; CHE MAN, Y.B.; JINAP, S.; BAHARIN, B.S.; BAKAR, J. FTIR Spectroscopic Determination of Soap in Refined Vegetable Oils. *Journal of the American Chemists' Society*, v. 79, n. 2, 2002. p. 111-116

MISHRA, S.K. The electrokinetics of apatite and calcite in inorganic electrolyte environment. *International Journal of Mineral Processing*, 5, 1978. p. 69-83

MORAIS, L.R.B. *Química de oleaginosas: valorização da biodiversidade amazônica*. Belém, PA: Ed. do Autor, 2012.

MONTÚFAR, R.; LAFFARGUE, A.; PINTAUD, J.-C.; HAMON, S.; AVALLONE, S.; DUSSERT, S. *Oenocarpus bataua* Mart. (Arecaceae): Rediscovering a source of high oleic vegetable oil from Amazonia. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 87, 2010, p. 167-172

NARA, M.; TORII, H.; TASUMI, M. Correlation between the vibrational frequencies of the carboxylate group and the types of coordination to a metal ion: An ab initio molecular orbital study. *Journal of Physical Chemistry*, 100, 1996. p.19812-19817

O'BRIEN, R.D. Raw materials. IN: O'BRIEN, R.D. *Fats and oils: formulating and processing for applications*. Boca Raton: CRC Press, 2 ed., 2003.

OLIVEIRA, J.A. *Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de minério carbonatítico*. Ouro Preto: UFOP, 2005, 187p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mineral)

OLIVEIRA, M.A. *Prospecção, pesquisa e produção de urânio no Brasil: planejamento, busca e resultados*. Rio de Janeiro: ESG, 2011, 50 p. (Monografia, Curso de Altos Estudos de Política e Estratégia)

PARKS, G. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems. *Chemical Reviews*, 65 (2), 1965. p. 177-198

PARKS, G.A. Adsorption in the Marine Environment. In: RILEY, J.P.; SKIRROW, G. *Chemical Oceanography*. Londres: Academic Press, 1975. p.241-308

PAVLOVIC, S. *Adsorção de carboidratos nos minerais hematita e quartzo*. Belo Horizonte: UFMG, 2002, 220p. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas)

PENNER, M.H. Basic Principles of Spectroscopy. In: NIELSEN, S.S. *Food Analysis*. Londres: Springer, 2010. p. 375-385

PUGH, R.J. The Physics and Chemistry of Frothers. IN: FUESTERNAU, M.; JAMERSON, G.; YOON, R. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Littleton: SME, 2007. p.257-281

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*, 15, 1985. p. 193-218

QUAST, K. The use of zeta potential to investigate the pKa of saturated fatty acids. *Adv. Powder Technology*, 27, 2016. p.207-214.

RAO, K.H.; ANTTI, B.; FORSSBERG, E. Mechanism of Oleate Interaction on Salt-Type Minerals, Part II. Adsorption and Electrokinetic Studies of Apatite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate. *International Journal of Mineral Processing*, 28, 1990. p. 59-79

RAO, K.H.; FORSSBERG, K.S.E. Mixed collector systems in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 51, 1997. p.67-79

REGEV, L.; PODUSKA, K.M.; ADDADI, L.; WEINER, S.; BOARETTO, E. Distinguishing between calcites formed by different mechanisms using infrared spectrometry: archeological applications, *Journal of Archaeological Science*, 37, 2000. p. 3022-3029

REHMAN, I.; BONFIELD, W. Characterization of hydroxyapatite and carbonated apatite by photo acoustic FTIR spectroscopy. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 8, 1997. p. 1-4.

REIG, F.B.; ADELANTADO, J.V.G.; MORENO, M.C.M.M. FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples. *Talanta*, 58, 2002. p.811-821

RING, A.; SCHREINER, V.; WENCK, H.; WITTERN, K.P.; KÜPPER, L.; KEYHANI, R. Mid-infrared spectroscopy on skin using a silver halide fibre probe *in vivo*. *Skin Research and Technology*, 12, 2006. p. 18-23

RODRIGUEZ-NAVARRO, C.; RUIZ-AGUDO, E.; LUQUE, A.; RODRIGUEZ-NAVARRO, A.B.; ORTEGA-HUERTAS, M. Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *American Mineralogist*, 94, 2009. p. 578 – 593

ROHMAN, A.; CHE MAN, Y.B. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy for analysis of extra virgin olive oil adulterated with palm oil. *Food Research International*, 43, 2010. p.886-892

ROSSMAN, G.R. Colored varieties of the silica minerals, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 29, 1994. p. 433-467

RUDOLPH, M.; ERLER, J.; PEUKER, U.A. A TGA-FTIR perspective of fatty acid adsorbed on magnetite nanoparticles – Decomposition steps and magnetite reduction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 2012. p.16-23

SANTANA, R.C.; RIBEIRO, J.A.; SANTOS, M.A.; REIS, A.S.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Flotation of fine apatitic ore using microbubbles. *Separation and Purification Technology*, 98, 2012. p. 402-409

SCHULTES, R.E. The Amazonia as a source of new economic plants. *Economic Botany*, 33(3), 1979, p. 259-266.

SCRIMGEOUR, C.M.; HARWOOD, J.L. Fatty acid and lipid structure. IN: GUNSTONE, F.D.; HARWOOD, J.L.; DIJKSTRA, A.J. *The lipid handbook*. Boca Raton: CRC Press, 3 ed., 2007, p.1-36.

SILVA, A.C.; SILVA, E.M.S.; ROCHA, T.W.P. Microflotação de apatita utilizando o óleo da castanha de macaúba (*Acrocomia aculeata*) como coletor. *Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, v. 12, n. 2, 2015. p.146-152

SILVA, T.C. *Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita*. Catalão: UFG, 2014, 61p. (Dissertação, Mestrado em Gestão Organizacional na linha de pesquisa Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia)

SIMUKANGA, S.; LOMBE, W.C. Electrochemical properties of apatite and other minerals of Zambian phosphate ores in aqueous solution. *Fertilizer Research*, 41, 1995. p.159-166

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

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

SIVAKUMAR, S.; RAVISANKAR, R.; CHANDRASEKARAN, A.; JEBAKUMAR, P.P. FT-IR Spectroscopic Studies on Coastal Sediment Samples from agapattinum District, Tamilnadu, India. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*, 3, 2013. p.366-376

SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 31,1969. p.557-565

SOMASUNDARAN, P.; AGAR, G. Further streaming potential studies on apatite in inorganic electrolytes. *Society of Mining Engineers*, 252, 1972. p. 348-352

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Role of surface chemistry of phosphate in its beneficiation. IN: ZHANG, P. *Beneficiation of Phosphates: Advances in Research and Practice*. Littleton: SME, 1999. p.141-154

SOMASUNDARAN, P.; ZHANG, L. Reagent Adsorption on Phosphates. IN: WILSON, I.D. *Encyclopedia of Separation Science*. San Diego: American Press, 2000. p.1562-1572.

STAUFFER, C.E. Functional properties of fats and oils. IN: STAUFFER, C.E. *Fats and Oils*. Saint Paul: Eagan Press, 1996. p.1-14

SUBRAMANIAN, S.; NATARANJAN, K.A. Some studies on the adsorption behavior of an oxidized starch onto hematite. *Minerals Engineering*, 1,1988. p.241-254

TABRIZY, V.A.; DENOYEL, R.; HAMOUDA, A.A. Characterization of wettability alteration of calcite, quartz and kaolinite: Surface energy analysis. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, 2011. p.98-108

TACKER, R.C. Carbonate in igneous and metamorphic fluorapatite: Two type A and two type B substitutions. *American Mineralogist*, 93, 2008. p.168-176

TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P. A variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. *Revista do Instituto Geológico*, 22, 2001. p. 27-64

TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P. Ocorrência e Variabilidade de Composição dos Fosfatos do Grupo da Monazita em Carbonatitos, 30, 2003. p.83-98

TRAHAR, W.J. A rational interpretation of the role of particle size in flotation. *International Journal of Mineral Processing*, 8, 1981. p. 289-327

VAN DER MAREL, H.W.; BEUTELSPACHER, H. Admixtures. IN: \_\_\_\_\_. *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures*. Amsterdã: Elsevier Scientific Publishing Company, 1976. p. 241-275

VAN DER VOORT, F.R.; SEDMAN, J.; ISMAIL, A.A. A rapid FTIR quality-control method for determining fat and moisture in high-fat products. *Food Chemistry*, 48, 1993. p. 213-221

VEIDERMA, M.; KNUBOVETS, R.; TÖNSUAADU, K. Structural properties of apatites from Finland studied by FTIR spectroscopy, *Bulletin of the Geological Society of Finland 70, Parts 1-2*, 1998. p. 69-75.

VUCINIC, D.R.; RADULOVIC, D.S.; DEUŠIC, S.D. Electrokinetic properties of hydroxyapatite under flotation conditions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 343, 2010. p. 239-245

WEHLING, R.L. Infrared Spectroscopy. In: NIELSEN, S.S. *Food Analysis*. Londres: Springer, 2010. p. 407-420.

WOODBURN, E.T.; KING, R.P.; COLBORN, R.P. The Effect of Particle Size Distribution on the Performance of a Phosphate Flotation Process. *Mettallurgical Transactions*, 2, 1971. p. 3163-3174

YLMÉN, R.; JÄGLID, U.; STEENARI, B.; PANAS, I. Early hydration and setting of Portland cement monitored by IR, SEM and Vicat techniques. *Cement and Concrete Research*, 39, 2009. p. 433-439

ZHANG, P.; YU, Y.; BOGAN, M. Challenging the "Crago" double float process II. Amine-fatty acid flotation of siliceous phosphates. *Minerals Engineering*, v.10, n.9, 1997. p.983-994

ZHANG, P. ; WIEGEL, R.; EL-SHALL, H. Phosphate Rock. IN: KOGEL, J.E.; TRIVEDI, N.C.; BARKER, J.M.; KRUKOWSKI, S.T. *Industrial Minerals and Rocks – Commodities, Markets and Uses*. Littleton: SME, 2006. p.704-722

ZHANG, P.; SNOW, R.; PERES, A.E.C.; EL-SHALL, H.; EL-MILDANY, A. Depressants in nonsulfide mineral flotation. IN: FUESTERNAU, M.; JAMERSON, G.; YOON, R. *Froth Flotation: A Century of Innovation*. Littleton: SME, 2007. p.555-574

ZHANG, Q.; LIU, C.; ZHIJIAN, S.; HU, X.; SHEN, Q.; WU, J. Authentication of edible vegetable oils adulterated with used frying oil by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Food Chemistry*, 132, 2012. p.1607-1613

ZENDAH, H.; KHATTECH, I.; JEMAL, M. Synthesis, characterizations, and thermochemistry of acid attack of "B" type carbonate fluorapatites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 109, 2012. p. 855-861

## **ANEXO A - PROTOCOLO DE PREPARAÇÃO DE FAMES A PARTIR DE AMOSTRAS DE LIPÍDEOS CATALIZADA POR TRIFLUORETO DE BORO EM METANOL**

### **HIDRÓLISE ALCALINA (adaptado de W. W. Christie, *Gas Chromatography and Lipids*, 1989, Pergamon Press)**

Dissolveu-se, em tubo criogênico de 2mL, aproximadamente 12 mg da amostra de óleo em 100  $\mu\text{L}$  de solução alcoólica de hidróxido de potássio na concentração de 1  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  (5%). Após agitação em vórtex por 10 segundos, o óleo foi submetido à aquecimento em forno de microondas doméstico, à potência de 80 W, durante 5 minutos. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados 400  $\mu\text{L}$  de ácido clorídrico (20%), aproximadamente 20 mg de NaCl e 600  $\mu\text{L}$  de acetato de etila. O tubo foi novamente submetido à agitação em vórtex (cerca de 10 segundos) e deixado em repouso por 5 minutos. Então, uma alíquota de 300  $\mu\text{L}$  da camada orgânica foi retirada e colocada em tubo de microcentrífuga para secagem por evaporação.

### **METILAÇÃO**

Foram adicionados 100  $\mu\text{L}$  de solução de  $\text{BF}_3$  em metanol (14%) aos ácidos graxos livres, submetendo-o, após, à aquecimento em banho de água (cerca de 60 °C) por 10 minutos.

## ANEXO B – MICROFLOTAÇÃO EM TUBO DE HALLIMOND

### MATERIAIS

- Minerais puros;
- Papel filtro;
- Reagente coletor;
- Rotâmetro;
- Tubo de Hallimond e extensor;
- Barra magnética;
- Agitador magnético;
- Soluções de hidróxido de sódio (NaOH) e (HCl);
- pHmetro;
- Estufa;
- Balança analítica.

### PROCEDIMENTOS

- Pesar 1g de mineral puro;
- Identificar e pesar os papéis filtro utilizados no teste;
- Ajustar a concentração e o pH do coletor nos valores desejados em béquer de 600mL;
- Colocar o mineral e a barra magnética na parte inferior do tubo de Hallimond;
- Colocar o extensor e a parte superior do tubo;
- Adicionar 50mL da solução coletora;
- Condicionar por 5 minutos;
- Completar o volume do tubo com água destilada em pH ajustado;
- Iniciar a flotação, introduzindo o gás N<sub>2</sub> durante o tempo pré-estabelecido (1 min);
- Coletar o material flotado pela abertura da parte superior do tubo e filtrar;
- Retirar e lavar a barra magnética;
- Coletar o material afundado para filtração;
- Secar os papéis de filtro em estufa a 80°C por 15 horas;
- Retirar os papéis de filtro da estufa;

- Após atingir a temperatura ambiente, pesar os papéis de filtro.

### **CÁLCULO**

$$\text{Recuperação (\%)} = \frac{\text{massa flotada (g)}}{\text{massa inicial (g)}} - \text{arraste}$$

## ANEXO C – CROMATOGRAFIA GASOSA DA AMOSTRA DE ÓLEO

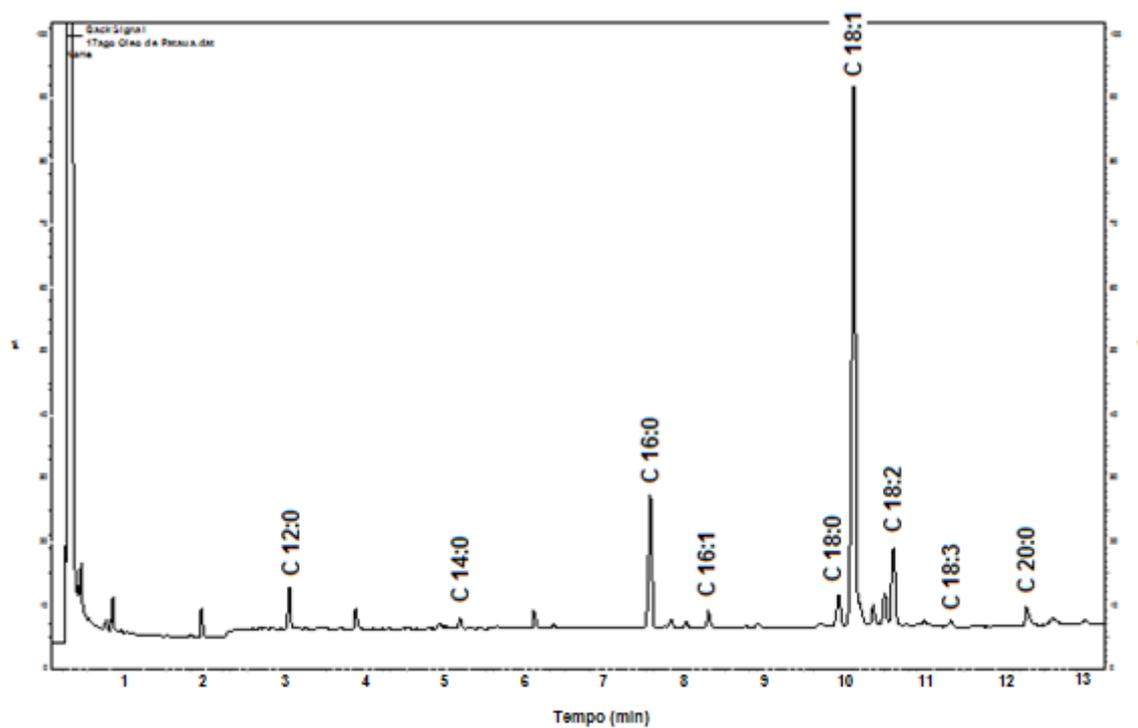


FIGURA C.1 – Cromatograma da amostra de óleo de patauá

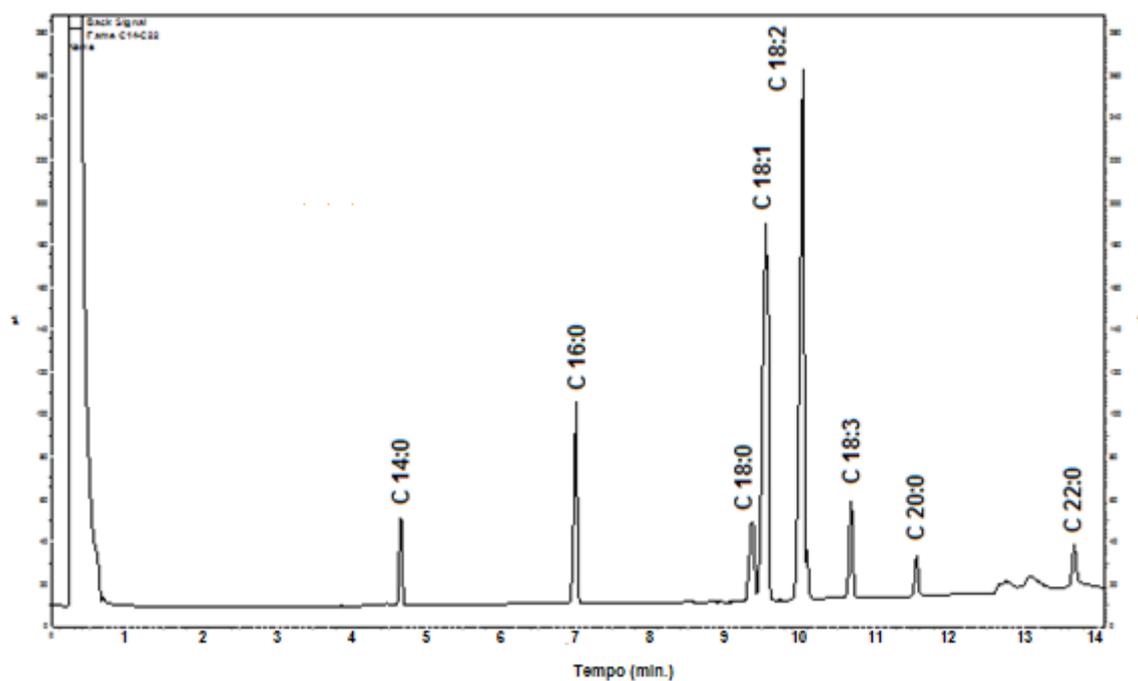


FIGURA C.1 – Cromatograma da amostra padrão

## ANEXO D – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DA AMOSTRA DE ÓLEO

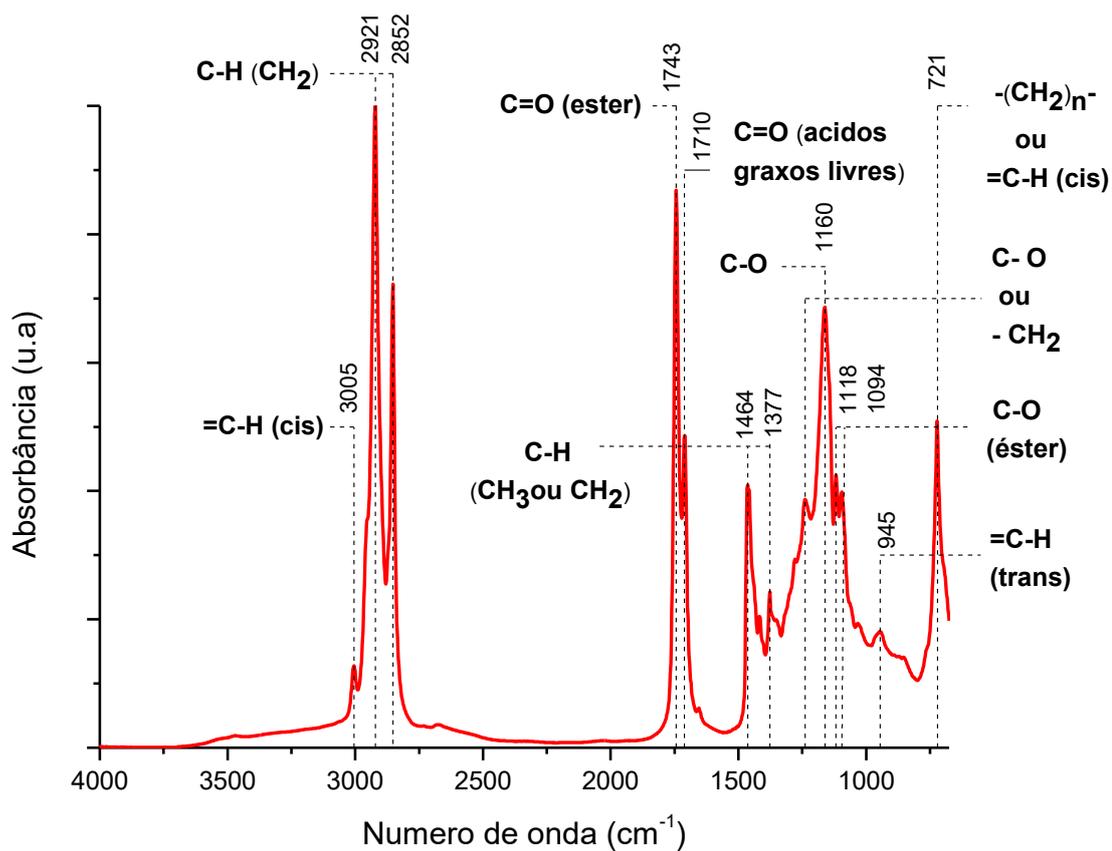


FIGURA D.1 – Espectro do óleo vegetal de patauá.

TABELA D.3 – Bandas de FTIR associadas ao espectro da amostra de óleo

Frequência nominal (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Modo de vibração	Faixa (cm <sup>-1</sup> )
3005	=C-H (cis) <sup>a,b,c</sup>	Estiramento	3005 – 3009
2921	-C-H (CH <sub>2</sub> ) <sup>a,b,c</sup>	Estiramento assimétrico	2946 – 2881
2852	-C-H (CH <sub>2</sub> ) <sup>a,b,c</sup>	Estiramento simétrico	2881 – 2782
1743	-C=O (éster) <sup>a,b,c</sup>	Estiramento	1746 -1743
1711	-C=O (ácidos graxos livres) <sup>a,c</sup>	Estiramento	1711
1464	-C-H (CH <sub>2</sub> ) <sup>a,b,c</sup>	Dobramento ( <i>scissoring</i> )	1486 – 1446
	CH <sub>3</sub> de grupos alifáticos <sup>b</sup>	Dobramento	
1376	-C-H (CH <sub>3</sub> ) <sup>a,c</sup>	Dobramento simétrico	1390 – 1371
	-C-H (CH <sub>2</sub> ) <sup>b</sup>	Dobramento	
1277 e 1238	-C-O <sup>a,b</sup>	Estiramento	1290 – 1211
	-CH <sub>2</sub> - <sup>a,c</sup>	Dobramento	
1160	-C-O <sup>a,b</sup>	Estiramento	1211 - 1147
	-CH <sub>2</sub> - <sup>a,c</sup>	Dobramento	
1118	-C-O (éster) <sup>a,b,c</sup>	Estiramento	1128 - 1072
1094			
945	-HC=CH- (trans) <sup>a,c</sup>	Dobramento <i>out of plane</i>	1006 - 929
721	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> - <sup>a,b,c</sup>	Dobramento (rocking)	630 - 802
	-HC=CH- (cis) <sup>a,c</sup>	Dobramento <i>out of plane</i>	

<sup>a</sup> LERMA-GARCÍA *et al.* (2010);

<sup>b</sup> ROHMAN & CHE MAN (2010);

<sup>c</sup> ZHANG *et al.* (2012).

## ANEXO E – DIFRATOGRAMA DAS AMOSTRAS MINERAIS

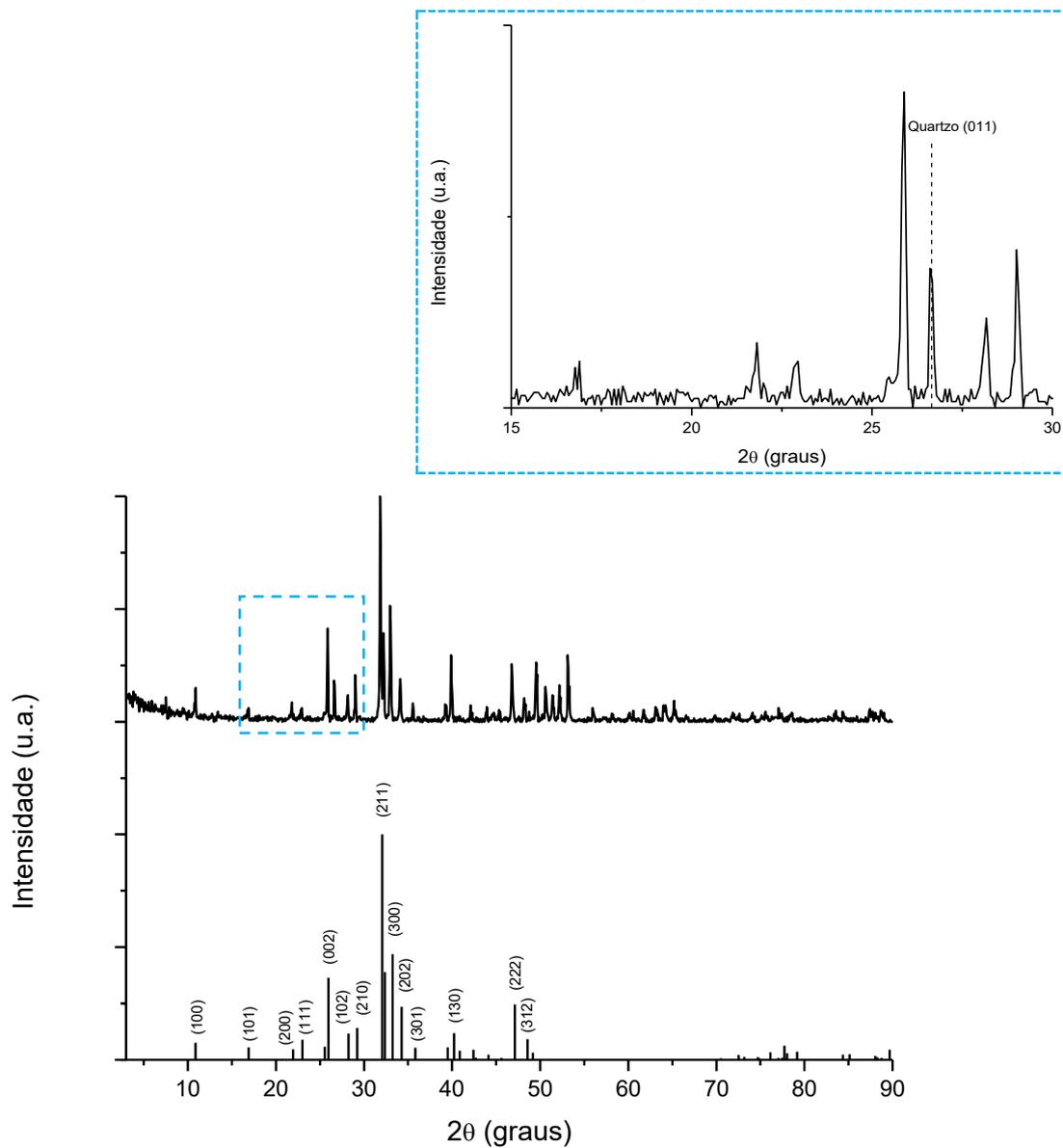


FIGURA E.1 – Difratoograma da amostra de apatita.

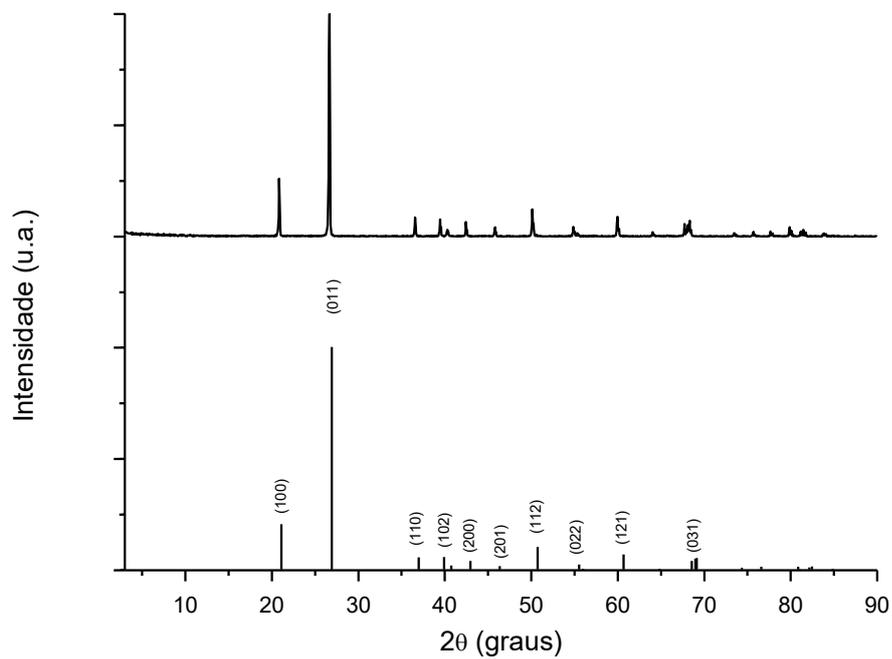


FIGURA E.2 – Difratoograma da amostra de quartzo.

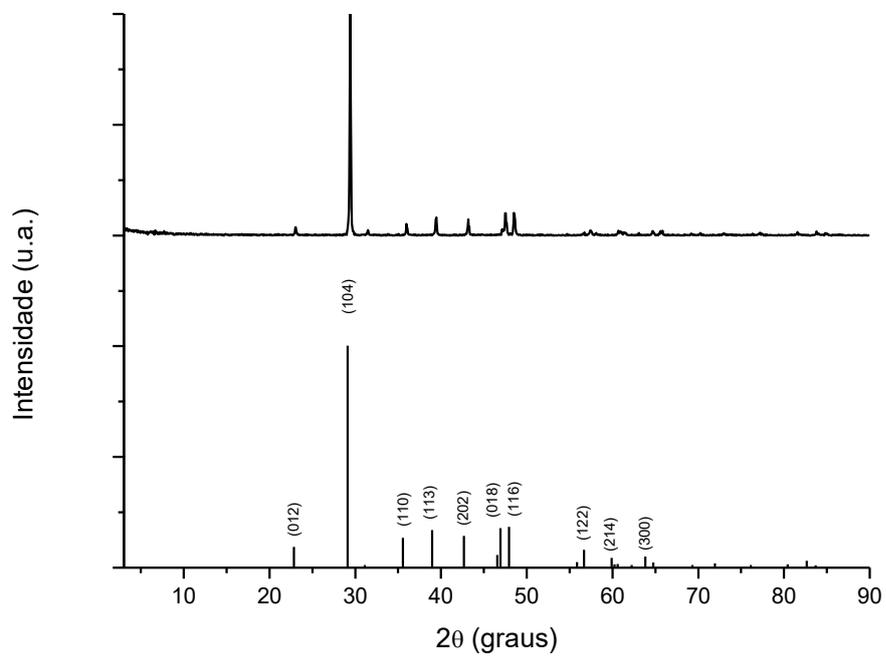
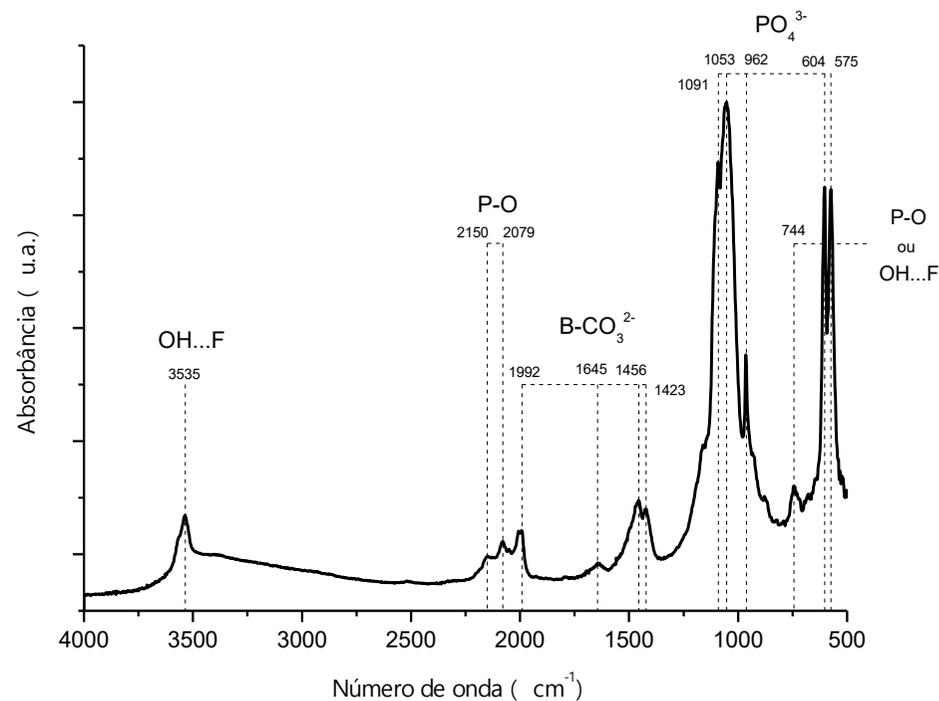


FIGURA E.3 – Difratoograma da amostra de calcita.

## ANEXO G – ESPECTRO DE INFRAVERMELHO DAS AMOSTRAS MINERAIS

**TABELA G.1** – Bandas de FTIR associadas ao espectro da amostra de apatita

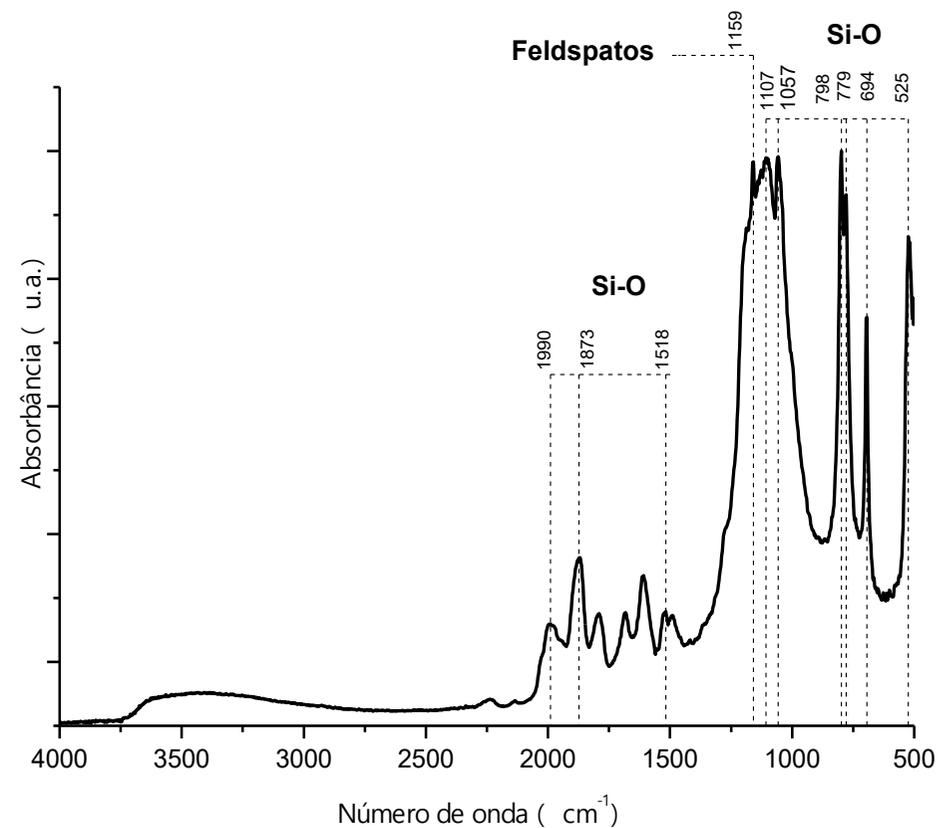
Frequência nominal (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Modo de vibração	Fonte
575 e 604	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Dobramento	BALAN <i>et al.</i> , 2011; IGISU <i>et al.</i> , 2014; REHMAN & BONFIELD, 1997
960		Estiramento simétrico	
1049-1091		Estiramento assimétrico	
600 e 1090	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		ZENDAH <i>et al.</i> , 2012
1400-1600	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		ELLIOT, 2002;
1400 e 1440	B-CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Estiramento assimétrico	FLEET, 2009;
1450			IGISU <i>et al.</i> , 2014; TACKER, 2008
1635 e 1990	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		BERZINA-CIMDINA & BORODAJENKO, 2012
3500-3600	OH <sup>-</sup>		VEIDERMA <i>et al.</i> , 1998
745	OH...F		
745-720	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Overtones	
2150, 2080 e 2000	P-O	Overtones	ELLIOTT, 2002;
	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		IGISU <i>et al.</i> , 2014



**FIGURA G.1** – Espectro de FTIR da amostra de apatita.

**TABELA G.2** – Bandas de FTIR associadas ao espectro da amostra de quartzo

Frequência nominal (cm <sup>-1</sup> )	Ligação	Modo de vibração	Fonte
525, 694, 779 e 1057-1107	Si-O	—	BEDDIAF <i>et al.</i> , 2013; GNANASARAVANAN &
1608, 1873 1990			RAJKUMAR, 2013; MANSUR, 2007; SIVAKUMAR <i>et al.</i> , 2013
798 e 779	Si-O	Dobramento	BEDDIAF <i>et al.</i> , 2015; SIVAKUMAR <i>et al.</i> , 2013
695			SIVAKUMAR <i>et al.</i> , 2013
1159 cm <sup>-1</sup>	Feldspatos		MANSUR, 2007

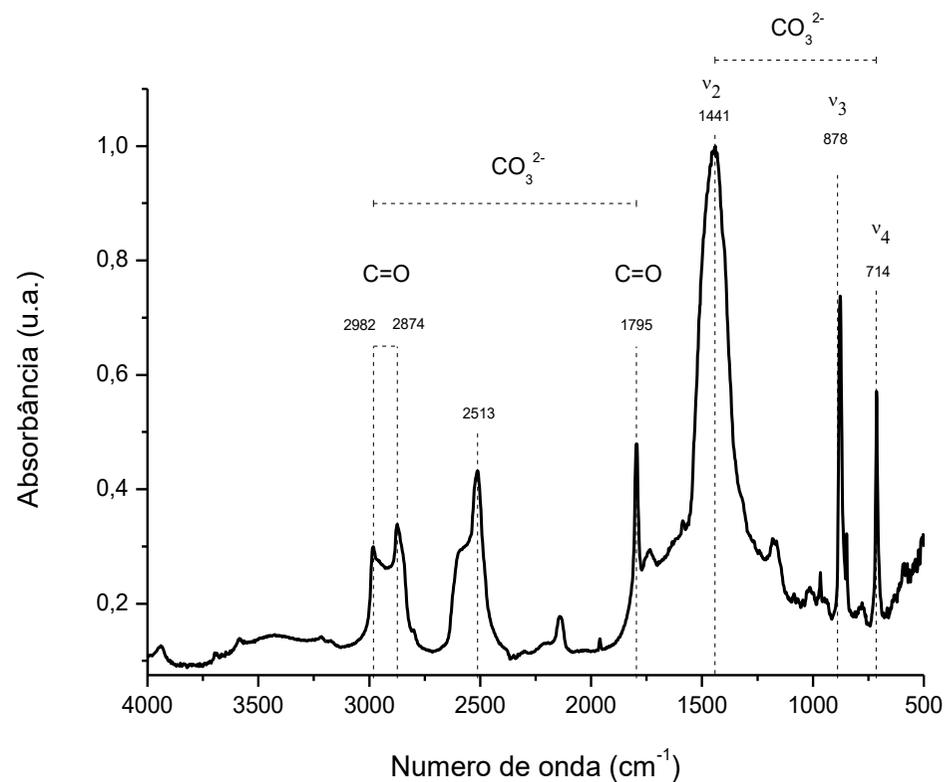


**FIGURA 5.12** – Espectro de FTIR da amostra de quartzo.

**TABELA G.3** – Bandas de FTIR associadas ao espectro da amostra de calcita

Frequência nominal (cm <sup>-1</sup> )	Grupo funcional	Modo de vibração	Fonte
680 e 879	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Dobramento	CLARK, 1999
1415		Estiramento assimétrico	
713	Ca-O		GALVÁN-RUIZ <i>et al.</i> , 2009;
874 e 1420	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		REGEV <i>et al.</i> , 2000; REIG <i>et al.</i> , 2002; VAN DER MAREL & BEUTELSPACHER, 1976
1795, 2513, 2874 e 2982	C=O (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )		GALVÁN-RUIZ <i>et al.</i> , 2009
	CaCO <sub>3</sub>		YLMÉN <i>et al.</i> , 2009

\* Grupo dos carbonatos em geral



**FIGURA G.3** – Espectro de FTIR da amostra de calcita.

## ANEXO H – MASSA ESPECÍFICA DO MINÉRIO

**TABELA G.1 – Valores obtidos nos ensaios de picnometria**

Sistema	Massa (g)			
	1	2	3	
Picnômetro	20,1800	20,1936	20,1830	
Picnômetro + minério	37,8653	36,2558	36,0602	
Picnômetro + minério + água	61,9958	61,3138	61,3106	
Picnômetro + água	51,6975	51,6885	51,6906	<b>Média</b>
<b>Densidade relativa do minério</b>	2,39	2,50	2,54	2,48
<b>Densidade da água (g/cm<sup>3</sup>)</b>	1,26	1,26	1,26	1,26
<b>Massa específica do minério (g/cm<sup>3</sup>)</b>	3,0	3,1	3,2	3,1

**TABELA G.2 - Massa específica do minério por picnometria**

	1	2	3	<b>Média</b>
<b>Massa específica do minério (g.cm<sup>-3</sup>)</b>	3,0	3,1	3,2	3,1

## ANEXO I – ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DA AMOSTRA DE MINÉRIO DE ITATAIA

TABELA I1 – Dados do peneiramento e ajustados segundo os modelos de Gates-Gaudin-Schumman e Rosin-Rammler

Abertura (µm)	% Passante Experimental	% Passante Gates-Gaudin-Schumman	% Passante Rosin-Rammler
600	100,00	100,00	100,00
425	99,93	100,00	99,89
300	99,67	100,00	98,85
212	94,23	100,00	94,72
150	84,42	79,24	85,65
106	63,73	60,40	72,19
75	51,79	46,09	57,03
53	41,38	35,13	42,69
45	35,28	30,91	36,70
38	29,18	27,09	31,15
33,3	26,84	24,45	27,31
23,8	22,34	18,79	19,18
17,3	14,36	14,61	13,47
11,7	9,64	10,79	8,68
7,5	6,52	8,06	6,71

TABELA I2 - Condições operacionais da análise por *cyclosizer*

Variável	Condição Padrão	Condição operacional	fc
Vazão da água	11,6 L/min.	200 mm	0,95
Temperatura da água	20°C	24 °C	0,98
Densidade do Material	2,65 g/cm <sup>3</sup>	3,1 g/cm <sup>3</sup>	0,88
Tempo de Elutriação	Infinito	20 min	0,96
<b>Fator de correção total:</b>			<b>0,78</b>

Nº Do Ciclone	Tamanho Limite Padrão (µm)	Tamanho Limite Efetivo (µm)
1	42,7 ± 0,5	33,3
2	30,5 ± 0,5	23,8
3	22,1 ± 0,5	17,3
4	15,0 ± 0,5	11,7
5	12,0 ± 0,5	9,4

TABELA I3 - Parâmetros e coeficiente de correlação dos modelos de distribuição

Gates - Gaudin - Schumann		Rosin - Rammler	
m	0,78	m	1,2
k	202	k	86
R <sup>2</sup>	0,9623	R <sup>2</sup>	0,9924

## ANEXO J – CONDIÇÕES E RESULTADOS DOS TESTES DE FLOTAÇÃO EM ESCALA DE BANCADA

TABELA J1 - Condições dos testes

Teste	Dosagem (g/t)	pH	Espumante (g/t)	% sólidos (condicionamento)	% sólidos (flotação)
1	1.000	8			
2	1.000	10			
3	500	8			
4	500	10	50	50	25
5	750	9			
6	750	9			
7	750	9			

TABELA J2 - Teste 1

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Alimentação	350		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
Flotado	93,1	26,52	37,04	24,40	6,62	2,20	2,13	0,15	24,60	26,52	41,52	34,57	7,68	28,93
Afundado	258	73,48	22,10	12,40	28,70	10,53	4,85	0,13	16,80					
Alimentação calc.	351,1	100,00	26,06	15,58	22,85	8,32	4,13	0,14	18,87					

TABELA J3 - Teste 2

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Alimentação</b>	<b>351,9</b>		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
<b>Flotado</b>	<b>87,6</b>	25,61	37,73	24,30	6,60	2,10	2,11	0,15	25,80	25,61	39,49	37,20	7,37	27,66
<b>Afundado</b>	<b>254,4</b>	74,39	23,40	12,82	28,55	10,45	4,87	0,14	15,00					
<b>Alimentação calc.</b>	342	100,00	27,07	15,76	22,93	8,31	4,16	0,14	17,77					

TABELA J4 - Teste 3

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Alimentação</b>	<b>348,5</b>		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
<b>Flotado</b>	<b>79,8</b>	23,64	37,80	24,30	6,47	2,35	2,37	0,16	25,20	23,64	36,66	36,78	6,68	26,34
<b>Afundado</b>	<b>257,7</b>	76,36	24,00	13,00	28,00	10,25	4,87	0,14	15,30					
<b>Alimentação calc.</b>	337,5	100,00	27,26	15,67	22,91	8,38	4,28	0,14	17,64					

TABELA J5 - Teste 4

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Alimentação	354,3		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
Flotado	98,3	28,84	35,60	24,60	8,70	2,35	2,38	0,16	23,00	28,84	45,17	37,25	10,94	31,43
Afundado	242,6	71,16	23,30	12,10	28,70	10,73	4,67	0,14	15,70					
Alimentação calc.	340,9	100,00	26,85	15,70	22,93	8,31	4,01	0,14	17,80					

TABELA J6 - Teste 5

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
Alimentação	358,3		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
Flotado	89,5	25,91	35,40	24,00	7,25	2,45	2,42	0,16	24,90	25,91	39,24	36,42	8,09	28,87
Afundado	255,9	74,09	23,90	13,00	28,82	10,35	4,65	0,14	15,20					
Alimentação calc.	345,4	100,00	26,88	15,85	23,23	8,30	4,07	0,14	17,71					

TABELA J7 - Teste 6

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Alimentação</b>	<b>356,5</b>		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
<b>Flotado</b>	<b>91,4</b>	26,73	35,90	24,00	6,90	2,35	2,14	0,15	25,00	26,73	41,35	37,66	8,12	28,53
<b>Afundado</b>	<b>250,5</b>	73,27	23,63	12,42	28,50	10,63	4,87	0,14	15,10					
<b>Alimentação calc.</b>	<b>341,9</b>	100,00	26,91	15,52	22,73	8,42	4,14	0,14	17,75					

TABELA J8 - Teste 7

Produto	Peso		Teores (%)							Recuperação (%)				
	g	%	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Mássica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaCO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	U <sub>3</sub> O <sub>8</sub>
<b>Alimentação</b>	<b>351,5</b>		27,00	16,50	21,10	7,65	3,90	0,15	19,00					
<b>Flotado</b>	<b>95,5</b>	28,12	36,00	24,40	6,40	2,77	2,57	0,16	24,40	28,12	42,53	38,89	8,08	30,53
<b>Afundado</b>	<b>244,1</b>	71,88	24,00	12,90	28,50	10,63	4,70	0,14	15,00					
<b>Alimentação calc.</b>	<b>339,6</b>	100,00	27,37	16,13	22,29	8,42	4,10	0,14	17,64					