

UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS
MESTRADO EM TRATAMENTO DE MINÉRIOS

TESE DE MESTRADO

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O OLEATO DE SÓDIO E OS ÓLEOS DE
MAMONA E ALGODÃO NA HIDROFOBICIDADE DA APATITA E
HIDROFILICIDADE DA DOLOMITA

LINA PATRÍCIA GOMES DA SILVA

DEZEMBRO

2003



LINA PATRÍCIA GOMES DA SILVA

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O OLEATO DE SÓDIO E OS ÓLEOS DE
MAMONA E ALGODÃO NA HIDROFOBICIDADE DA APATITA E
HIDROFILICIDADE DA DOLOMITA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRATAMENTO DE MINÉRIOS

ORIENTADOR : Prof. Dr. José Avelino Freire

Campina Grande

Dezembro/2003

LINA PATRÍCIA GOMES DA SILVA

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O OLEATO DE SÓDIO E OS ÓLEOS DE
MAMONA E ALGODÃO NA HIDROFOBICIDADE DA APATITA E
HIDROFILICIDADE DA DOLOMITA

Dissertação submetida à Banca examinadora
do Curso de Pós-Graduação em Engenharia de
Minas da Universidade Federal de Campina
Grande, como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios

Orientador: Prof. Dr. José Avelino Freire

Campina Grande –PB

Dezembro 2003



S586e Silva, Lina Patrícia Gomes da.
Estudo comparativo entre o oleato de sódio e os óleos de mamona e algodão na hidrofobicidade da apatita e hidrofilicidade da dolomita / Lina Patrícia Gomes da Silva.
- Campina Grande, 2003.
76 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2003.
"Orientação : Prof. Dr. José Avelino Freire".
Referências.

1. Flotação - Minérios. 2. Apatita - Hidrofobicidade. 3. Dolomita - Hidrofilicidade. 4. Tratamento de Minérios. 5. Dissertação - Engenharia de Minas. I. Freire, José Avelino. II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande (PB). III. Título

CDU 628.765(043)

LINA PATRÍCIA GOMES DA SILVA

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE O OLEATO DE SÓDIO E OS ÓLEOS DE
MAMONA E ALGODÃO NA HIDROFOBICIDADE DA APATITA E
HIDROFILICIDADE DA DOLOMITA

BANCA EXAMINADORA



Prof. José Avelino Freire



Prof.^a. Dra. Flora Nelly Bravo Hahui



Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar

Campina Grande – PB / 2003

RESUMO

No presente trabalho foram desenvolvidos estudos da hidrofobicidade da apatita e hidrofilicidade da dolomita utilizando-se, como coletores óleo de mamona e óleo de algodão, em comparação com oleato de sódio, coletor utilizado em grande escala na flotação de rochas fosfáticas, e utilização do amido de milho.

A presença de agentes depressores na flotação aniônica de fosfatos, através de ácidos graxos, se faz imprescindível devido ao baixo desempenho apresentado pelo processo de flotação na ausência desses depressores.

Inicialmente foram realizados testes para determinar o ponto de carga zero da apatita e dolomita e verificou-se, para a apatita dois pontos de carga nula em pH 7 e pH 12. Para a dolomita constatou-se também dois pontos de carga nula em pH próximo a 9 e pH 12.

Dentro dos níveis de concentrações testados, o que apresentou maior recuperação foi o oleato de sódio, próximo a 100%.

Em relação aos óleos regionais, o que apresentou maior seletividade foi o óleo de algodão com teor próximo a 90%.

O resultado do óleo de algodão adquirido, mostrou ser possível a sua utilização, uma vez que o mesmo é capaz de hidrofobizar a apatita, atingindo recuperações próximas as do oleato de sódio.

ABSTRACT

This work developed the studies about hydrophobicity of apatite and hydrophilicity of dolomite utilizing castor oil and cotton oil as collectors, and were compared to sodium oleate. This last one is used in large scale in the flotation of phosphatic rocks and corn starch. It is extremely necessary to have the presence of depressor agents in the anionic flotation of phosphates, through fatty acids. This is due to the low efficiency showed for the process of flotation when these depressors are absent.

At first some tests were performed to determine the point of zero charge of apatite and dolomite and through this we could verify that for apatite there were two zero charge points of charge at pH 7 and pH 12. For dolomite two zero points of charge at pH 9 and pH 12, were also observed.

Among the concentration levels tested during this work the one which showed the best recovery was the sodium oleate, about 100%.

The cotton oil was the one, which showed good selectivity, nearly 90%, among other regional oils.

The results of cotton oil showed us that its use as collector is possible because the cotton oil is able to hydrophobize the apatite and this way it reaches recoveries approximating to that of the sodium oleate.

AGRADECIMENTOS

À Deus, que me fortalece em todos os instantes, pelo seu exemplo de suprema sabedoria.

Aos meus Pais, Lindalva da Silva e Manoel Gomes da Silva (em memória), que zelosos e atentos, incentivaram-me a prosseguir nesta jornada; meu carinho singelo e o reconhecimento maior.

Aos meus filhos; meu profundo reconhecimento, pela grandeza com que souberam compreender o sentido de minha luta, dispensando-me muitas vezes de suas atenções, para enfrentar as obrigações universitárias.

Ao Prof. José Avelino Freire, pela orientação, dedicação e incentivo para elaboração deste trabalho; meus sinceros agradecimentos.

Ao Laboratório de Análises Mineraias, em nome do Prof. José Avelino Freire pela concessão da realização de ensaios, com utilização de materiais e reagentes do laboratório.

Ao Corpo Técnico-Administrativo, que muito se empenhou, no decorrer deste estágio; especialmente à Francisco, Gercino, D. Severina, Jardes, Risonete e Maria do Carmo. Minha homenagem de gratidão a todos aqueles que pela dedicação, pela amizade, ligaram-se a mim pelo vínculo da experiência comum.

Aos Engenheiros Marcelo Oliveira, Cleide Almeida Melo, Ângela Maria C. do Ó, Débora Ramos Silva e Gilvan Muniz da Silva; pelo incentivo para alcançar esse objetivo.

À Secretária do Curso de Pós-Graduação em Eng^a de Minas, Carmelo pela dedicação.

Ao Centro Gemológico da Universidade Federal de Campina Grande, em nome dos Professores Reinhard Wegner e Alcides pelo fornecimento dos minerais em estudo.

À Embrapa Algodão-CG, em nome da Pesquisadora Rosa Maria M. Freire pelo fornecimento das amostras dos óleos vegetais.

Finalmente a todos os amigos que mesmo à distância torceram por esta conquista.

E aqueles que por ventura deixei de citar, talvez por um lapso, que o objetivo alcançado por mim, seja um exemplo de determinação e força de vontade.

ÍNDICE

	Página
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	14
1.1. Histórico	14
1.2. Composição e Estrutura da Apatita	16
CAPÍTULO II - OBJETIVO E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA	18
2.1. Objetivo	18
2.2. Justificativa	19
CAPÍTULO III – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1. Importância da Flotação de minérios	20
3.2. Flotação de fosfatos	21
3.3. Fatores que interferem na flotação de rochas fosfáticas	22
3.4. Produtos fosfatados	23
3.4.1 Principais aplicações	23
3.4.2 Aspectos gerais relativos aos fertilizantes	23
3.5 Apatita	25
3.6 Dolomita	26
3.7 Potencial zeta	27
3.8 Propriedades eletrocinéticas das apatitas	30
3.9 Reagentes de flotação de fosfatos	31
3.9.1 Ácidos graxos	31
3.9.2 Principais reagentes da flotação de fosfatos utilizados neste trabalho	33
3.9.2.1 Oleato de Sódio	33
3.9.2.2 Óleo de mamona	33
3.9.2.3 - Composição química do óleo de mamona	34
3.9.2.4 . Reação do grupo hidroxila da mamona	36
3.10 - Óleo de algodão	36
3.11 Amido	37
3.12 Microflotação em tubo de Hallimond	39
CAPÍTULO IV - MATERIAL E MÉTODOS	41
4.1 – Preparação das amostras	41
4.2 – Caracterização das amostras	42
4.3 – determinação do ponto de carga zero dos minerais pesquisados	44
4.4 Microflotação em tubo de Hallimond (Figura)	45
4.4.1 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação	47
4.4.1.1. Coletores	47
4.4.1.2. Gelatinização do amido de milho	48
4.5 Equipamentos e material utilizado	50

CAPÍTULO V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 - Análise química por via úmida	52
5.2 Difração de raio-x	52
5.3 Aspectos morfológicos	53
5.4 Estudo de cargas nulas dos minerais apatita e dolomita	56
5.5 Flotabilidade dos minerais apatita e dolomita com diferentes concentrações de oleato de sódio em função do pH	57
5.6 – flotabilidade da apatita e dolomita com oleato de sódio na presença do amido	61
5.7 Flotabilidade em tubo de Hallimond modificado para os minerais dolomita e apatita com óleos de mamona e algodão em presença de amido	64
CAPÍTULO VI- CONCLUSÕES	68
SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71
APÊNDICE	

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
FIGURA 4.1. Esquema adotado para preparação das amostras	42
FIGURA 4.2. Esquema adotado para análises químicas por via úmida	43
FIGURA 4.3. Esquemática da determinação do Potencial de Carga Zeta	44
FIGURA 4.4. Desenho do tubo de Hallimond modificado	45
FIGURA 4.5. Diagrama esquemático das microflotações em tubo de Hallimond modificado.	46
FIGURA 5.1. Fotomicrografia da Apatita na escala 1x100	53
FIGURA 5.2. Fotomicrografia da Apatita na escala 1x200	53
FIGURA 5.3. Fotomicrografia da Apatita na escala 1x2000	54
FIGURA 5.4. Fotomicrografia da Dolomita na escala 1x200	55
FIGURA 5.5. Fotomicrografia da Dolomita na escala 1x2000	55
FIGURA 5.7. Gráfico que representa o ponto de carga nula dos minerais apatita e dolomita.	56
FIGURA 5.8. Influência da concentração do oleato de sódio na flotação da apatita	58
FIGURA 5.9. Influência da concentração de oleato de sódio na flotação da dolomita	60
FIGURA 5.10. Influência do pH na flotabilidade dos minerais apatita e dolomita com oleato de sódio, nas concentrações de 4 e 6 mg/l.	61

FIGURA 5.11. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da apatita utilizando-se oleato de sódio nas concentrações de 4 e 6mg/l.	62
FIGURA 5.12. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da dolomita, utilizando-se oleato de sódio, nas concentrações de 4 e 6mg/l.	63
FIGURA 5.13. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da apatita, em pH 10 e concentração do óleo de mamona de 4 e 6mg/l	64
FIGURA 5.14. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da apatita, em pH 10 e concentração de óleo de algodão de 4 e 6mg/l.	65
FIGURA 5.15. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da dolomita, em pH 10 e concentração do óleo de mamona de 4 e 6mg/l.	66
FIGURA 5.16. Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da dolomita, em pH 10 e concentração do óleo de algodão de 4 e 6mg/l	67

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Composição Química da apatita	17
TABELA 2	Composição Química do óleo de mamona	34
TABELA 3	Características físico-químicas do ácido ricinoléico	35
TABELA 4	Análise físico- química do óleo de mamona	35
TABELA 5	Composição química do óleo de algodão	36
TABELA 6	Análise físico- química do óleo de algodão	37
TABELA 7	Composição química dos minerais/dolomita e apatita	52

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

1.1 - Histórico

Devido ao seu importante papel nos processos biológicos, o fósforo é um dos elementos mais dispersos na Natureza. Não ocorre livre, sendo comum encontrá-lo na forma de fosfatos que constituem cerca de 0,10% da crosta terrestre. Estima-se que seja o 11º elemento mais abundante nas rochas vulcânicas e sedimentares.

Apesar de estar presente nos tecidos ósseos e nos dentes como hidroxiapatita, os grandes depósitos de fosfatos na Natureza são compostos principalmente por fluorapatita.

O elemento fósforo (P) está e faz necessário na composição elementar de todos os seres vivos, desde aqueles mais primitivos, até o mais complexo de todos, que é o homem.

Tal elemento se caracteriza como sendo insubstituível e indispensável à vida, uma vez que, sua presença é fundamental nos processos metabólicos de armazenamento e fornecimento de energias às células, processos estes que interferem na reprodução e crescimento dos seres vivos (Albuquerque; 1986).

Em conjunto com os elementos nitrogênio e potássio, o fósforo constitui um nutriente essencial na composição dos fertilizantes, insumos indispensáveis para uma boa produtividade agrícola.

A necessidade de incrementar a produção agrícola para crescimento econômico, social e humano, obrigou o nosso país a desenvolver e implantar seu próprio parque industrial de fertilizantes, viabilizando, com isto, a utilização de nossas reservas minerais de fósforo.

A partir do advento do Processo Serrana (Indústria de fertilizantes situada na cidade de Araxá), foi que o crescimento dos concentrados apatíticos deu início.

Fruto da capacidade técnica e científica do prof. Paulo Abib Andrey, da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, o mérito de tal processo foi viabilizar a concentração do mineral fluoroapatita por flotação a partir de um minério que apresentava minerais de ganga carbonatados (calcita e dolomita) (Beisiegel; 1986).

O fósforo encontra-se presente em aproximadamente 190 minerais distintos, mas apenas a série da apatita tem um papel importante como fonte de fósforo.

Ele constitui num importante elo de ligação entre a mineração, a indústria de fertilizantes, a indústria de fosfatos especiais, a agricultura e a indústria de alimentos.

As principais reservas encontram-se nos Estados Unidos, China, Rússia e Marrocos, correspondendo a aproximadamente 2/3 das reservas mundiais. No Brasil as reservas conhecidas de fosfatos são limitadas, correspondendo a 2% das reservas mundiais (Papini; 2000).

Os depósitos de rocha fosfática no Brasil são constituídos principalmente por apatita, representando 80% das reservas brasileiras, enquanto que os depósitos de fosforito atingem 18% e os de outras fontes (guano, bauxita fosforosa, apatita de veios, etc.).

Os minérios de apatita têm a mais complexa mineralogia, por ocorrerem em muitos ambientes geológicos. Na situação econômica global, com relação ao suprimento de matérias-primas de fosfato, o mais importante tipo de minério é o sedimentar;

entretanto, no Brasil, a maior produção de concentrados apatíticos vem de depósitos ígneos, associados a rochas vulcânicas carbonatíficas. O clima tropical agindo sobre essas rochas resulta em um intenso grau de intemperismo. Como consequência, a composição da camada de rochas fosfáticas é extremamente complexa, devido ao alto grau de alteração.

Fosfatos de origem sedimentar são constituídos de apatita, quartzo, feldspatos, argilominerais e carbonatos.

1.2 – Composição e Estrutura da Apatita

As apatitas, minerais pertencentes ao grupo dos chamados minerais semi-solúveis, possuem estrutura cristalina bem mais complexa que todos estes. Elas se cristalizam no sistema hexagonal e são caracterizadas pela fórmula química $M_5(XO_4)_3Z$, onde M representa na maioria das vezes um cátion alcalino terroso divalente, XO_4 e Z ânions trivalente e univalente respectivamente. As três apatitas mais comuns são: Fluorapatita, hidroxiapatita e cloroapatita representadas pela fórmula $Ca_5(PO_4)_3Z$, substituindo Z por F^- , OH^- e Cl^- respectivamente (Neto; 1989).

A estrutura das apatitas é um parâmetro importante, no beneficiamento dos minérios fosfáticos e merece grande atenção dos pesquisadores desta área, pois substituições simples podem causar mudanças significativas no comportamento físico-químico destes sistemas.

As apatitas apresentam planos paralelos de simetria ao plano (001) e tetraedros de PO_4 associados a agrupamentos Ca-O, configurando uma estrutura de colmeia. (Barros; 1997).

Segundo Murta (apud Barros, 1997, p. 13), estudando as apatitas brasileiras, através da difração dos raios-x, quantificou os parâmetros cristalinos e, depois, classificou os tipos

de apatitas, comprovando estas classificações através da microscopia ótica. Também, verificou que estas apatitas e suas mudanças estruturais são relacionadas às substituições na rede cristalina. Essas substituições são fáccis, numerosas e variadas. Terra raras (principalmente o Ce^{2+}), Sr^{2+} e, em menor grau, Na^+ e K^+ , substituem, em parte o Ca^{2+} da fluoroapatita. Os íons Ca^{2+} , em função de seu raio iônico de 0,99Å, são facilmente substituídos por íons menores, a exemplo, Mg^{2+} (0,66Å), Mn^{2+} (0,80Å), Na^+ (0,97Å).

Em menor escala, pode haver também, substituição por íons menores, ainda que tenham a mesma valência Sr^{2+} (1,12Å), Br^{2+} (1,31Å).

As apatitas, mais frequentemente encontradas nos carbonatitos, são as fluorapatitas e as hidroxiapatitas, com diferentes graus de carbonatação. Estes diferentes graus são resultados de substituição na rede. (Barros; 1997)

Algumas variedades da apatita são apresentadas com dados teóricos dos teores de óxido de cálcio e anidrido fosfórico:

TABELA 1 **Composição Química da Apatita**

Variedades	% CaO	% P_2O_5	% do restante
Fluoroapatita	55,58	42,24	2,18 de F
Cloroapatita	53,82	40,91	5,27 de Cl
Hidroxiapatita	55,80	42,41	1,68 de O e 0,11 de H
Carbonatoapatita	54,39	41,34	4,27 de CO_3
Silicoapatita	53,31	40,70	5,99 de SiO_3

CAPÍTULO II

2. OBJETIVO E JUSTIFICATIVA DA PESQUISA

2.1 . Objetivo

Devido ao uso cada vez maior de minerais fosfáticos, é de fundamental importância a recuperação dos mesmos, seja qual for a sua complexidade química e/ou morfológica.

Levando-se em consideração a concentração de rocha fosfática um processo de elevada rentabilidade, qualquer incremento na seletividade da flotação, sem elevados custos, pode gerar um aumento na produção e maior viabilidade econômica ao processo.

Este trabalho foi desenvolvido em duas etapas:

Na primeira etapa, caracterização química e morfológica e na segunda etapa, estudo de microflotação em tubo de Hallimond modificado onde, o desempenho dos coletores (óleo de mamona e óleo de algodão), foram comparados ao oleato de sódio, reagente utilizado em grande escala na flotação de fosfatos.

Esta pesquisa teve como objetivo verificar a influência dos óleos acima citados, na hidrofobicidade da apatita e hidroflicidade da dolomita, comparando-se o desempenho dos mesmos ao do oleato de sódio, coletor tradicionalmente utilizado na flotação de minerais fosfáticos.

2.2 – Justificativa

Os concentrados obtidos por flotação ainda apresentam uma quantidade de minerais contaminantes que interferem no processo e produção de ácido fosfórico. Assim, para a sobrevivência e crescimento da escala produtiva, as indústrias minerais vem cada vez mais despertando os pesquisadores da necessidade de realização de estudos com vistas na seletividade dos minerais úteis no processo de flotação.

O oleato de sódio é um reagente utilizado em grande escala, porém, para minerais semi-solúveis como a apatita e dolomita a sua seletividade somente ocorrerá quando forem utilizados agentes depressores, devido as propriedades interfaciais desses minerais.

A presente pesquisa aborda o estudo do comportamento dos óleos regionais (mamona e algodão), por serem derivados dos óleos vegetais e apresentarem grupos reativos capazes de aumentar a hidrofobicidade das partículas minerais da apatita, com auxílio do depressor amido de milho, visto que, favorece na hidrofilicidade da dolomita.

CAPÍTULO III

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 . Importância da flotação de minérios

Flotação é a ciência aplicada ao domínio do Tratamento de Minérios, destacando-se por tornar possível a separação das espécies mineralógicas uma em relação às outras, independentemente da sua densidade e outras características inerciais, o que os métodos densitários de um modo geral não conseguem. Baseada nesta ciência é que reside a “Seletividade”, característica da flotação que o torna o mais importante método de separação de partículas minerais (Araújo; 1998).

Outra importante característica de flotação é a de separar partículas em grande faixa granulométrica, uma vez que, os métodos densitários , em geral, não conseguem; e, tendo em vista que os minerais devem ser inevitavelmente reduzidos a tais faixas granulométricas por exigências da liberação das espécies minerais presentes, tem-se outro grau de importância (Lira; 1979).

A maioria dos processos utilizados no beneficiamento de minérios visa a separação seletiva do(s) mineral(is) valioso(s) da ganga. No entanto, os processos tradicionalmente consagrados como: concentração gravítica, separação magnética, separação eletrostática, apresentam algumas limitações entre as espécies minerais tornando a flotação o método de separação mais eficiente.

3.2 – Flotação de fosfatos

A flotação é o método mais usado para beneficiamento de minérios fosfáticos.

Quanto à sua origem, as rochas portadoras de mineralização apatítica primária podem ser subdivididas nos seguintes grupos, classificados por ordem de importância, de acordo com a sua ocorrência no Brasil:

- Rochas ígneas, encontradas mais frequentemente em: Jacupiranga, Araxá, Tapira, Catalão, Anitápolis, Ipanema, Serrote (Juquiá ou Registro) e Salitre.
- Rochas sedimentares, encontradas em : Patos de Minas ou Rocinha e Lagamar (MG), Igarassu e Paulista (PE), Irecê (BA);

Nos depósitos ígneos o mineral fosfato é bem cristalizado e exibe maior flotabilidade que o mineral fosfato constituinte dos depósitos sedimentares. Esquemas de flotação para beneficiar minérios fosfáticos ígneos associados com ganga carbonatada têm sido desenvolvidos. Entretanto, a aplicação desses métodos para processar minérios fosfáticos sedimentares não tem alcançado sucesso (Papini;2000).

Os processos de alterações relacionadas ao intemperismo químico propiciaram um enriquecimento significativo de fósforo, seja pela formação de um depósito residual, seja pela neoformação e reprecipitação de fosfatos.

Considerando apenas os materiais suscetíveis aos atuais processos de concentração, constata-se que a produção de concentrados apatíticos no Brasil provém quase que exclusivamente de mineralizações associadas ao primeiro grupo.

Algumas características são comuns a vários depósitos, senão a todos, podendo-se no entanto afirmar que cada depósito apresenta propriedades específicas que o diferencia dos demais, principalmente no que diz respeito ao aspecto prático do seu aproveitamento econômico.

A alta flotabilidade de fosfatos ígneos, maior que dos fosfatos sedimentares, tem sido atribuída a diferenças nas propriedades físicas e composição química.

As propriedades químicas do cristal têm uma influência marcante na flotabilidade de apatitas. O grau de cristalinidade e também a pureza e homogeneidade química variam nas apatitas de acordo com a sua origem geológica; rochas fosfáticas ígneas possuem um alto grau de cristalinidade, pureza e homogeneidade química em relação a rochas fosfáticas sedimentares. Ensaio de flotabilidade em tubo de Hallimond provaram que apatitas com baixo grau de cristalinidade exigem um tempo de condicionamento de reagentes maior, são mais solúveis e por isso a adsorção do coletor é menos estável, o que não acontece em apatitas com alta cristalinidade.

3.3 Fatores que interferem na flotação de Rochas Fosfáticas

As principais variáveis interferentes no processo de flotação estão relacionadas às seguintes características físico-químicas do minério:

- i. presença da dolomita;
- ii. conteúdo de finos no minério, provocando a diminuição na eficiência da flotação;
- iii. presença de minerais portadores de cátions, que tendem a ser coletados juntamente com a apatita diluindo o concentrado;
- iv. impregnação superficial da apatita por óxidos-hidróxidos de ferro, resultando num aumento no teor de impurezas do concentrado;
- v. liberação inadequada da apatita (parcela da apatita que ocorre associada aos minerais de ganga, na forma de grãos mistos), acarretando perdas de fosfato e elevação de contaminantes no concentrado;

Embora existam processos adequados ao beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros associados a carbonatitos, as jazidas apresentam uma grande variedade de minérios que mostram refratariedade aos processos de flotação adotados.

3.4 - Produtos fosfatados

Minerais de apatita têm sido a principal fonte de fosfato para usos agrícolas e industriais e sua demanda tem aumentado consideravelmente em anos recentes, devido ao crescimento da necessidade de fertilizantes fosfáticos.

3.4.1 – Principais aplicações

Basicamente, o produto fosfatado é utilizado como fertilizante (80 a 90%) (Manderson; 1978). Além desta aplicação, existem várias outras relativamente importantes tais como: produção de detergentes, rações e suplementos para animais, fabricação de bebidas e pasta dental, aditivos para comida, vidros, cerâmica, catalisadores petroquímicos, cosméticos, inseticidas, produtos farmacêuticos, sais ácidos, fósforo elementar, etc.

3.4.2 – Aspectos gerais relativos aos fertilizantes

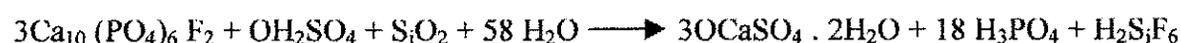
Os fertilizantes são comercializados principalmente sob a forma de rocha fosfática moída para aplicação direta do solo, superfosfato simples e superfosfato triplo (processo via úmida e processo forno elétrico).

A rocha fosfática, para aplicação direta do solo, é vendida com base no teor de P_2O_5 e solubilidade natural. O grau de finura do produto é também uma característica importante, sendo em geral exigido um mínimo de 85% do material abaixo de 37 micrômetros. O superfosfato simples é produzido pela acidulação de concentrado de rocha fosfática com ácido sulfúrico diluído, contendo um teor mínimo de 31% de P_2O_5 e a soma dos teores de Fe_2O_3 e Al_2O_3 não deve ultrapassar 4%.

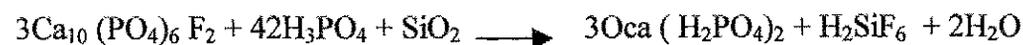
Como resultado da acidulação tem-se a conversão de 80% do produto tricálcico ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) da apatita em fosfato monocálcico ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$), que é solúvel em água. Tem-se paralelamente a formação de gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Parte do P_2O_5 contido no concentrado é ainda convertido em fosfato dicálcico ($\text{Ca}_2(\text{HPO}_4)_2$), que é solúvel em citrato de amônia. O restante do fósforo contido no concentrado permanece como fósforo tricálcico ou fosfato de ferro e alumínio, que são insolúveis.

A manufatura do superfosfato triplo processa-se em duas etapas principais:

O concentrado de rochas fosfáticas finamente moído, com cerca de 30% de P_2O_5 e com soma de teores de P_2O_5 e Al_2O_3 menor que 4,5% , é utilizado como matéria-prima para fabricação do ácido fosfórico (H_3PO_4) através da reação:



Após acidulação com ácido sulfúrico, o ácido fosfórico é filtrado e utilizado na acidulação de concentrado adicional de rocha fosfática através da reação:



Tem-se dessa forma praticamente todo o fosfato sob a forma de fosfato monocálcico. O produto final contém de 41 a 48% de P_2O_5 disponível, que é quase totalmente solúvel em água.

O superfosfato triplo pode também ser fabricado através de acidulação do concentrado de rocha fosfática com ácido fosfórico, produzido através da fabricação de fósforo elementar em forno elétrico. A matéria-prima para o processo do forno elétrico deve conter 25% de P_2O_5 mínimo e uma relação SiO_2/CaO entre 0,8 e 1,0. O teor de Fe_2O_3 é também um fator limitante.

Além destes produtos, existem vários outros tipos de fertilizantes combinados à base de N,P e K.

3.5 Apatita

As apatitas, grupo mineral de maior importância como fonte de fósforo, apresentam a fórmula simplificada $Ca_5(PO_4, CO_3)_3(F, OH, Cl)$, podendo ocorrer diversas substituições atômicas; dentre elas, as de urânio, terras-raras, estrôncio e sódio no lugar do cálcio; as de carbono, silício, vanádio, alumínio e enxofre nas posições do fósforo; e as de cloro, carbonato e hidroxila no lugar do flúor (Lenharo, Araújo; 1994, 1998)

Estudos desenvolvidos sobre a estrutura atômica das apatitas revelam uma gama enorme de prováveis substituições, as quais são caracterizadas através de técnicas espectroscópicas na região do infravermelho e por difratometria de raio-x.

Dentre as variedades de apatita, os minerais de maior importância econômica são fluorapatita, carbonatoapatita (dahlita), carbonatofluorapatita (francolita) e hidroxiapatita. A fluorapatita ocorre preferencialmente nas rochas ígneas, enquanto a francolita é mais comum nos depósitos primários de fosfato (fosforitos). Uma variedade textural de apatita criptocristalina, constituída geralmente por carbonatofluorapatita, é denominada colofana.

Nos processos de beneficiamento, a concentração de apatita é usualmente efetuada através de flotação aniônica, com emprego de uma associação coletor-depressor, em proporções ajustáveis em função dos minerais de ganga presentes e das características de superfície dos grãos de apatita (Papini; 2000).

A presença de diferentes variedades de apatita (flúor, carbonato, hidroxiapatita), em um mesmo depósito, de natureza primária, tardia ou reprecipitada no manto do intemperismo, tem sido relacionada às respostas diferenciadas frente ao processo de flotação.

Diferenças aparentemente pequenas na composição e estrutura dos minerais, impurezas causadas por substituições isomórficas ou processos de adsorção de minerais coloidais, determinam variações nas características do minério que interferem na flotação, por exemplo, a solubilidade de minerais levemente solúveis, como a apatita (Guimarães,1995).

Não se sabe até que ponto os vários elementos, presentes por substituição na estrutura cristalina da apatita, podem ser as causas dos comportamentos diferenciados frente aos processos de beneficiamento.

Outros estudos atualmente em desenvolvimento têm por enfoque principal a seletividade da apatita em relação aos minerais de ganga nos processos de flotação.

Por outro lado abordam a caracterização dos diversos tipos de minérios, definidos a partir de suas assembléias mineralógicas; por outro lado, procuram adequar os processos de concentração, principalmente através da pesquisa de reagentes de flotação mais seletivos(Tanaka;1984).

3.6 – Dolomita

A separação de impurezas dolomíticas de rochas fosfáticas tem sido uma área de extensiva investigação.

A presença do mineral dolomita, no minério, pode significar prejuízos para a qualidade do concentrado fosfático.

Como a maioria das rochas fosfáticas são compostas pela associação de minerais tipo-sal, torna-se extremamente difícil a separação destes minerais, devido à similaridade de resposta à flotação (Somasundaram; 1984).

Tal similaridade é justificada pela semelhança na composição química de superfície de alguns minerais e, além disso a interação entre ânions e cátions dissolvidos na polpa que prejudica bastante a seletividade do processo.

A presença de minerais de ganga nos concentrados de rocha fosfática é consequência direta de uma deficiência na seletividade do processo de flotação. Este, por sua vez é definido em função da natureza das espécies minerais presentes em um depósito (Tanaka, Moudgil; 1984 , 1986)

Conforme citado, este mineral possui boas condições de flotabilidade, nas mesmas condições de processo, que as necessárias para a apatita. O depressor utilizado, normalmente, nos processos industriais de fósforo, é o amido de milho, que não consegue deprimir este mineral. Assim, a dolomita flota facilmente integrando-se ao concentrado fosfático, elevando o conteúdo de MgO do mesmo e, por consequência, indo para o reator de ácido fosfórico, onde vai aumentar o consumo de ácido sulfúrico, alterando a temperatura do reator, além de reduzir a produção.

3.7 Potencial Zeta

Quase todos os materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquirem uma carga elétrica em sua superfície. Essa carga pode aparecer de várias maneiras – a dissociação de grupos iogênicos na superfície da partícula e a adsorção diferencial de íons da solução na superfície da partícula afeta a distribuição de íons na sua vizinhança, aumentando a concentração de contra-íons à superfície. Assim, forma-se uma dupla camada elétrica na interface da partícula com o líquido.

Essa dupla camada divide-se em duas regiões: uma região interna que inclui íons fortemente ligados à superfície e uma região exterior onde a distribuição dos íons é determinada pelo equilíbrio entre forças eletrostáticas e movimento térmico.

Dessa forma, o potencial nessa região decai com o aumento da distância da superfície até, a uma distância suficientemente grande, atingir o potencial da solução. Esse potencial é convencionado como potencial zero.

Em um campo elétrico, como em microeletroforese, cada partícula e os íons mais fortemente ligados à mesma se movem como uma unidade, e o potencial no plano de cisalhamento entre essa unidade e o meio circundante é chamada potencial zeta.

Quando uma camada de macromoléculas é adsorvida na superfície da partícula, ela move o plano de cisalhamento para longe da superfície e altera o potencial zeta.

Dessa forma, o potencial zeta é função da carga superficial da partícula, de qualquer camada adsorvida na interface com o meio e da natureza e composição do meio que a circunda.

Esse potencial pode ser determinado experimentalmente e como ele reflete a carga efetiva nas partículas, ele se correlaciona com a repulsão eletrostática entre elas e com a estabilidade da suspensão.

A carga elétrica observada nas partículas minerais em soluções aquosas tem origens diversas:

- pode ser inerente à estrutura e composição dos sólidos, tal como ocorre com alguns argilo-minerais;
- pode existir por interação sólido/solução aquosa, ou seja, ionização, adsorção de íons presentes na solução ou dissolução de íons pertencentes à rede cristalina dos minerais;
- pode ser devida à combinação de ambos os motivos acima.

Alguns conceitos são importantes para melhor compreensão dos modelos que explicam as teorias existentes sobre a dupla camada elétrica. Define-se interface como sendo a porção da matéria, situada entre duas fases, tridimensional e heterogênea. As propriedades físicas e químicas de uma interface são diferentes das propriedades das fases que a compõem (Papini;2000).

A adsorção é uma das maneiras que se tem para caracterizar uma interface. Pode ser compreendida como sendo a concentração relativa de espécies químicas em uma dada interface. É um fenômeno espontâneo e exotérmico (Silva; 2002).

Classifica-se a adsorção em:

- Adsorção não específica, segundo Parks (é a adsorção predominantemente decorrente de interação de origem eletrostática);
- Adsorção específica, é a adsorção decorrente de quaisquer outras interações que não sejam a eletrostática.

Com base na natureza das interações entre o adsorvente e o adsorvato classifica-se, ainda, a adsorção como sendo:

- Adsorção física - quando as ligações entre o adsorvente e o adsorvato envolvem ligações químicas secundárias, por exemplo forças de Van Der Waals;
- Adsorção química - quando essas ligações são feitas através de ligações químicas primárias, ou seja, ligações covalentes e iônicas.

Modificações na hidrofobicidade, adsorção e potencial zeta dos minerais podem ser explicadas através da heterogeneidade mineralógica e química de regiões superficiais ou sub-superficiais das partículas. Heterogeneidades físicas, como o grau de cristalinidade e rugosidade superficial, podem também provocar alterações na hidrofobicidade dos minerais (Somasundaram;1984).

3.8 - Propriedades eletrocinéticas de apatitas

Na natureza as apatitas ocorrem com extensivas substituições isomórficas. Devido a estas variações em sua composição, os parâmetros medidos na interface apatita-água devem variar de acordo com o grau de substituição iônica na apatita, isto é, as propriedades eletrocinéticas de apatitas de diferentes fontes podem não ser essencialmente similares.

Mishra (1982) estudou as propriedades eletrocinéticas de apatita e calcita em três diferentes ambientes e também fez estudos de microflotação. Em ambiente de eletrólito inorgânico ele observou que:

- os íons H^+ e OH^- funcionam como íons determinadores de potencial para diferentes apatitas e calcita;
- dependendo da composição das apatitas, o ponto isoelétrico varia na faixa de pH de 3,5 a 6,7, enquanto o da calcita ocorre em pH 8,2;
- potencial zeta da apatita varia com o tempo de contato do mineral em suspensão aquosa, essa variação é influenciada pela composição do eletrólito da solução na qual o mineral está sendo suspenso.

Utilizando o coletor oleato de sódio na flotação de minerais de apatita, Mishra (1982) estudou as propriedades eletrocinéticas e o comportamento de flotação.

Prosseguindo na sua pesquisa, ele adicionou metassilicato de sódio e oleato de sódio no sistema apatita/calcita, resultando numa adsorção preferencial do metassilicato na superfície da calcita sugerindo, portanto, o uso potencial do metassilicato de sódio como agente modificador na separação de apatita da calcita, pela depressão deste último. (Freire; 2003).

3.9 Reagentes de flotação de fosfatos

3.9.1 Ácidos graxos

Os óleos e gorduras encontrados na natureza contêm uma grande variedade de ácidos graxos, incluindo aqueles de cadeias ramificadas, com grupos cetônicos e aqueles com estruturas em anel. São constituídos, essencialmente de triglicérides, ou seja triésteres de ácidos graxos e do glicerol. Através da reação de saponificação, é possível obter os ácidos graxos constituídos do óleo ou gordura na forma de sais (sabão). Estes sabões podem ser usados como coletores aniônicos para não sulfetos.

As propriedades coletoras destes sabões dependem das características dos óleos e gorduras naturais, notadamente das particularidades da cadeia hidrocarbônica dos ácidos graxos constituintes dos triglicérides.

Portanto, é importante conhecer as características químicas dos óleos e gorduras que serão utilizados como matérias para coletores de flotação (Azevedo; 1994).

Na reação de saponificação, além do sabão, temos como produto o glicerol e, por ser um álcool, pode haver alteração na tensão superficial da solução (Beltrão, 1999).

Gordura e óleos podem variar muito nas propriedades físicas apesar de serem constituídos dos mesmos ácidos graxos. Porschman, J. et al.⁽⁵⁾ Bentes, M.H.S. et al.⁽⁶⁾

Gorduras e soda cáustica não são miscíveis às temperaturas viáveis, sem o auxílio de altas pressões. Reações tais como aquelas com gorduras neutras, em particular com óleos do ácido láurico ($C_{12:0}$), não se iniciam espontaneamente. Elas são autocatalíticas, ou seja, catalizadas pelo próprio produto da reação, o sabão. Por isso, a taxa de velocidade da reação começa lenta, acelera com o aumento da formação dos sabões e alcança um patamar constante, à medida que o reagente vai acabando.

Na fase inicial, o meio é heterogêneo, por isso a reação é auxiliada por uma agitação vigorosa, com formação de uma emulsão que é estabilizada pelo próprio produto formado.

Na fase principal da reação, a mais rápida, o meio é mais homogêneo, com os óleos ou gorduras provavelmente disseminados nas misturas dos sabões. A fase inicial é lenta devido à baixa concentração residual dos óleos ou gorduras. Como em outras reações químicas, um excesso de soda cáustica deve ser usado para ajudar a minimizar o resíduo que ainda não reagiu. Porém, deve-se tomar cuidado para que este excesso não contamine o produto aquoso final (os sabões).

Em alguns processos, para evitar a decomposição dos reagentes e produtos pelo aquecimento, as reações de saponificação são realizadas sob pressões elevadas.

Muitas vezes a adição de álcool pode facilitar a fase inicial através de uma alcoolização dos triglicérides dos óleos e gorduras.

Quando uma quantidade de sabão é formada, muitos eletrólitos são formados paralelamente, provocando uma diminuição na velocidade da reação. Pequenas quantidades de eletrólitos também prejudicam o decorrer da reação. Por isso é importante manter-se a quantidade de eletrólitos dentro de uma faixa constante, durante toda a reação.

As reações de saponificação são aceleradas pelo aumento da temperatura. Os ácidos graxos são muito utilizados na flotação aniônica de minérios fosfáticos. Os ácidos graxos utilizados na flotação de apatita são, em geral, derivados de óleos vegetais tais como o oleato de sódio (Papini e Araújo; 2000, 1998).

O sistema ácido oleico/oleato produz várias espécies complexas em solução dependendo do pH do sistema. O coletor geralmente pode ser considerado um ácido fraco. A ionização em solução entretanto é complicada pela formação de dímeros oleato, sabão ácido e pela solubilidade extremamente baixa do ácido não dissociado.

Na faixa intermediária de pH, três tipos de espécies estão presentes em solução; iônica, molecular e ionomolecular, enquanto que nas faixas de pH alcalina e ácida o oleato existe só na forma iônica e molecular, respectivamente.

3.9.2- Principais reagentes da flotação de fosfatos utilizados neste trabalho

3.9.2.1 –Oleato de Sódio

O ácido oléico (e seu sabão mais comum, oleato de sódio) é provavelmente a substância pura mais largamente usada como coletor de oxi-minerais, em aplicações do processo de beneficiamento por flotação.

Este reagente pertence à família dos ácidos graxos, que estão incluídos nos chamados surfatantes hidrolizáveis. Estes surfatantes sofrem, várias interações associativas em soluções aquosas para formarem compostos ionomoleculares, dependendo das condições de solução, tais como pH. A interação desses coletores com a superfície mineral e outras espécies dissolvidas em solução exercem papel um importante na determinação de processos interfaciais tais como; adsorção e flotação.

O ácido oléico, sendo um ácido fraco, encontra-se predominantemente sob a forma molecular abaixo da faixa de pH neutro e sob a forma iônica acima desta. Diferenças marcantes na hidrofobicidade de minerais, dependendo das condições de solução, podem ser atribuídas às possíveis diferenças na atividade superficial dos vários complexos (Ananthpadmanabhan; 1980).

3.9.2.2 Óleo de mamona

O óleo mais importante, constituinte da semente de mamona, é o ácido ricinoléico ($C_{17}H_{32}OH.COOH$). Sua composição está em torno de 87,7- 90,4%, quando esterificado

com hidróxido de sódio dá origem ao Ricinoleato de Sódio ($C_{17}H_{32}OH.COONa$) (Neves, Beltrão; 1965, 1999).

As características do ácido ricinoléico são conferidas pela sua estrutura química, com grupo hidroxila no carbono 12 e dupla ligação, sendo a única fonte comercial com esta singularidade. O grupo hidroxila confere ao composto a estabilidade e alta viscosidade, que são mantidas em larga faixa de condições de temperatura, ao contrário de outros óleos vegetais, que perdem viscosidade em altas temperaturas, e se solidificam em baixas temperaturas, possuindo estabilidade à oxidação (Savy Filho et al., 1999, p.33).

O óleo de mamona é também utilizado em outros processos industriais: na fabricação de corantes, anilinas, desinfetantes, colas e aderentes, fungicidas, tintas de impressão, nylon e matéria plástica.

3.9.2.3 - Composição química do óleo de mamona

O óleo de mamona possui características químicas atípicas comparadas à maioria dos óleos vegetais, pois além da presença do triglicérido ácido ricinoléico, que é um ácido graxo hidroxilado pouco freqüente nos óleos vegetais, este está presente em 89,5% da sua composição, como mostrado a seguir:

TABELA 2 - Composição química do óleo de mamona.

Ácido Ricinoléico	89,5%
Ácido Linoléico	4,2%
Ácido Oleico	3,0%
Ácido Esteárico	1,0%
Ácido Palmítico	1,0%
Ácido Dihidroxiesteárico	0,7%
Ácido Licosanóico	0,3%
Ácido Linolênico	0,3%

A presença acentuada de um único tipo de ácido graxo na composição dos triglicerídeos é uma característica marcante do óleo de mamona (Papini; 2000).

O ácido ricinoléico apresenta a peculiaridade de ser um dos poucos ácidos graxos naturais cuja estrutura química possui três grupos funcionais altamente reativos; o grupo carbonila no 1º carbono, a dupla ligação ou insaturação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono. Os grupos funcionais presentes no ácido ricinoléico fazem com que o óleo de mamona possa ser submetido a diversos processos químicos nos quais podem ser obtidos diferentes produtos.

TABELA 3 - Características físico-química do ácido ricinoléico.

Índice de acidez (mg KOH/g)	180
Índice de iodo (Wijs)	89
Índice de saponificação (mg KOH/g)	186
Índice de hidroxila (mg KOH/g)	162
Massa específica a 25°C	0,94
Cor Gardner	5
Viscosidade a 25°C	4

TABELA 4 - Análise físico-química do óleo de mamona.

Análises realizadas	Especificações
Índice de saponificação	175-182
Índice de Iodo	5 máximo
Índice de Hidroxila	154-162
Índice de acidez	4 máximo

3.9.2.4 - Reações no Grupo Hidroxila da mamona

O que diferencia o ácido ricinoléico da maioria dos ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais é a presença do grupo hidroxila no 12º carbono. Esta função orgânica permite variados processos de síntese nos quais se pode obter um grande número de produtos de interesse comercial. Nesses processos industriais, pode-se empregar diretamente o óleo de mamona ou ácido ricinoléico já isolado (Achaya; et.al. 1971).

3.10 - Óleo de Algodão

O algodão é a mais importante das fibras têxteis, naturais ou artificiais, quer considerando o volume, quer o valor monetário da produção, a multiplicidade de produtos que dele se originam. Nenhuma se rivaliza com ele quanto ao conjunto de características que dão aos tecidos, diversidades de aplicação, beleza e sensação de bem-estar a quem os usa.

TABELA 5 - Composição química do óleo de algodão

Ácido Linoléico	47,8%
Ácido Palmítico	23,4%
Ácido Oléico	22,9%
Ácido Palmitoléico	2,0%
Ácido Mirístico	1,4%
Ácido Araquídico	1,3%
Ácido Esteárico	1,1%
Ácido Miristoléico	0,1%

TABELA 6 -Análise físico-química do óleo de algodão

Análises realizadas	Especificações
Saponificação	190- 198
Iodo	109 - 125
Acidez	0,3%
Densidade a 25 °	0,915 – 0,921

3.11 - Amido

O amido, segundo mais largamente distribuído polissacarídeo, é uma substância de alto peso molecular cuja capacidade hidrofílica é determinada pela presença de grupos –OH, fortemente polares. Sua fórmula aproximada é: $C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades D- glucose que compõem a molécula. Devido ao seu alto peso molecular, pode chegar a assumir valores da ordem de unidades de milhar.

O amido é uma mistura de dois polissacarídeos estruturalmente diferentes: amilose e amilopectina (Geocities; 2003). Devido a essas diferenças estruturais, a amilose é mais hidrossolúvel que a amilopectina, e essa característica pode ser usada para separar esses dois componentes. Já recomendado como depressor para mineral tipo sal desde 1931, o amido tem sido largamente utilizado na indústria nas últimas décadas. Não obstante, os mecanismos que governam sua ação depressora somente têm sido estudados nos últimos anos.

Amido e derivados de amido são usados como depressor no processamento de diferentes tipos de minérios, por exemplo, na flotação catiônica reversa de minérios de ferro, na flotação aniônica direta de minérios de fosfato carbonatítico, na flotação de carvão, na depressão de ganga silicatada associada a sulfetos de cobre, como floculante no

processamento de bauxitas e na depressão de ganga na flotação catiônica direta de silvinita.

Dificuldades na determinação do peso molecular de polissacarídeos são aumentados no caso dos amidos, não só porque eles contêm normalmente dois componentes misturados, mas também por causa da tendência de suas moléculas de se associar ou retrogradar. Pesos moleculares foram feitos em frações separadas de amilose e amilopectina.

Uma das funções do amido é a depressão de um dado mineral na flotação. A adsorção do amido na superfície mineral pode produzir dois efeitos:

- i. Prevenir um coletor de adsorver em um dado mineral
- ii. Impor fortes propriedades hidrofílicas ao mineral

Soluções aquosas de amido podem ser preparadas pelo método de gelatinização, seja frio ou a quente. Gelatinização a frio é efetuada através da adição de álcalis fortes, sendo hidróxido de sódio o mais comum. No processo térmico, a temperatura de gelatinização depende da quantidade de amilopectina contida no amido. No processamento mineral, os dois tipos são usados, porém o processo a frio é mais comum. Normalmente, amidos possuem uma carga elétrica negativa em soluções aquosas, numa faixa de pH de 3 a 11. Os amidos modificados mostram carga positiva ou negativa, dependendo de serem os grupos funcionais positivos ou negativos.

Existem quatro mecanismos de adsorção do amido nas superfícies minerais já bastante estudados:

- a adsorção do amido na superfície dos óxidos em soluções aquosas sugere que esta adsorção acontece basicamente por causa da ligação dos hidrogênios pertencentes aos grupos OH do amido aos átomos de oxigênio na superfície do mineral, principalmente em sistemas hematita/quartzo.

- interações eletrostáticas afetam a adsorção do amido na hematita e no quartzo, com amido de milho catiônico adsorvendo mais fortemente nas superfícies mais negativas do quartzo;
- adsorção química, entre os íons da rede e o grupo polar do amido, parece explicar a adsorção em minerais de cálcio;
- formação de sal, um mecanismo baseado no efeito de ponte de cátions metálicos, como cálcio, adicionados no sistema .

A multipolaridade das moléculas de amido faz com que alguns de seus grupos polares se orientem em direção à fase aquosa, tornando algumas partículas minerais hidrofílicas, desse modo deprimindo-as .

O amido tem sido amplamente utilizado como depressor dos minerais de ganga na flotação de minérios fosfáticos do tipo carbonatado. Além do seu poder depressor sobre minerais como a dolomita e a calcita, entre outros, estudos foram feitos sobre a sua influência na consistência das espumas de flotação e na própria flotabilidade da apatita com coletores do tipo ácidos graxos .

Pesquisas realizadas com diversos minérios fosfáticos, tanto de ganga carbonatada quanto silicatada, mostraram que existe uma correlação direta entre a agregação de suas polpas com amido e seus desempenhos na flotação. Outra função do amido no beneficiamento de fosfatos é como floculante na floculação de lamas de fosfatos.

3.12 Microflotação em tubo de Hallimond

Os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond são utilizados para indicar o grau de hidrofobicidade e o nível de flotabilidade dos minerais, sendo muito eficientes no estudo das interações entre minerais puros e reagentes (coletores, depressores, etc.).

Os ensaios em tubo de Hallimond têm a vantagem de serem rápidos e práticos (desmontável), necessitam apenas de 1 a 2 gramas de material, são reprodutíveis e de fácil controle de variáveis e também não causam mudanças na quantidade e concentração dos reagentes.

Há portanto uma otimização no controle do sistema, uma vez que os produtos de flotação (afundado e flotado) e a própria solução utilizada mantêm-se durante o período da flotação dentro do tubo, evitando assim que haja diferença nas condições do sistema.

A utilização de minerais ferromagnéticos é a única restrição feita no emprego desse método, devido ao sistema de agitação empregado que normalmente é realizado por meio de um agitador magnético.

O tubo de Hallimond modificado é composto de uma célula de vidro constituída de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmerilhada :

- A parte inferior, com fundo poroso de vidro sinterizado, tem a função de produzir bolhas uniformes a partir do gás injetado no sistema;
- A parte superior tem a função de coletar o material flotado.

A microflotação baseia-se nos critérios que indicam o grau de hidrofobicidade das superfícies minerais. Os testes são eficientes quando há interação entre minerais puros e reagentes específicos (Araújo, 1998).

CAPÍTULO IV

4 – MATERIAL E MÉTODOS

Neste capítulo foram abordados os materiais utilizados nos experimentos, bem como os métodos experimentais para a realização dos trabalhos propostos.

Amostras minerais

As amostras foram fornecidas pelo Centro Gemológico do Departamento de Mineração e Geologia da Universidade Federal de Campina Grande, procedentes de Ibirá-BA.

As amostras foram submetidas a uma série de etapas que envolveram operações de preparação das amostras, caracterização e classificação granulométrica com a finalidade de se obter amostras adequadas à realização dos ensaios de potencial zeta e microflotação.

4.1 - Preparação das amostras

Os minerais (apatita e dolomita) passaram por uma lavagem com H_2SO_4 diluído à 1%, HCl à 1% e água destilada, para eliminação de impurezas superficiais.

Após lavagem, o material foi transferido para uma estufa à 105°C.

Após secagem, a apatita e dolomita passaram pela etapa de cominuição, ou seja, redução da amostra, em gral de ágata, com a finalidade evitar contaminação nas amostras.

As amostras foram classificadas granulometricamente em peneiras de 60 e 100 mesh (na escala Tyler). O retido na peneira de 100mesh foi a fração destinada para os ensaios de microflotação. O mesmo procedimento foi adotado para a determinação do potencial zeta, só que a granulometria adotada para estes ensaios foi a de 325mesh.

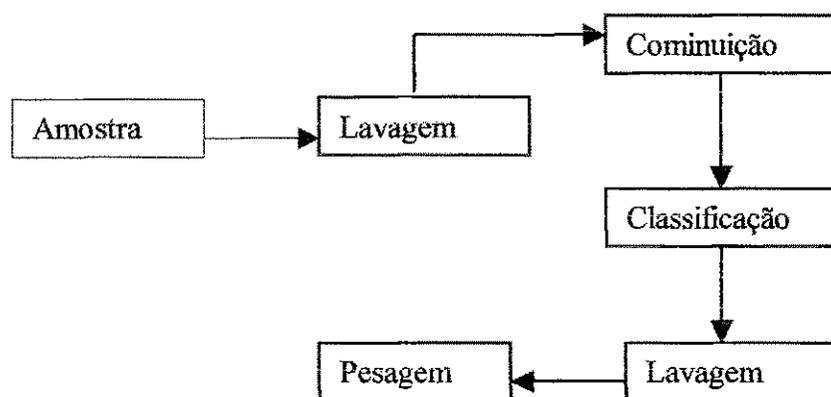


Figura 4.1 – Esquema adotado para preparação das amostras

4.2 Caracterização das amostras

Nesta etapa foram realizadas as seguintes análises: análise química por via úmida, difração de raio-x e Microsonda Eletrônica de Varredura.

i. Análise química por via úmida

Pesou-se 0,5g da amostra em um béquer de 250ml e adicionou-se 20 ml e HCl 1:1, levando-se a secar, em chapa branda. Após secar, a amostra foi retomada com 20ml de HCl 1:1, deixando-se aquecer, por trinta minutos. Foi feita uma filtração, em balão volumétrico de 250ml, aferindo-se com água destilada. Dessa solução, retirou-se alíquotas para as seguintes determinações: P_2O_5 , CaO e MgO.

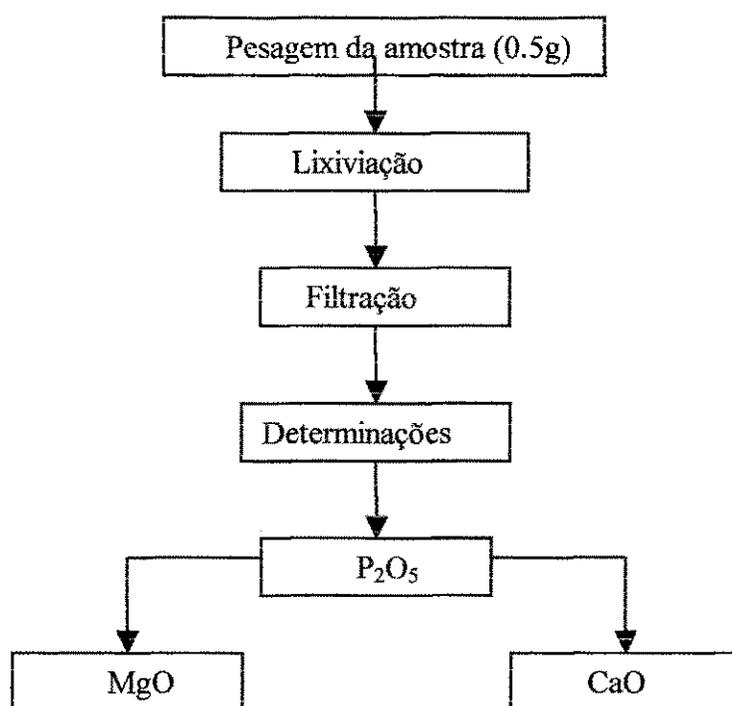


Figura 4.2 - Esquema adotado para as análises químicas por via úmida.

ii. Difração de raio-x e Microsonda Eletrônica de Varredura

Os difratogramas estão apresentados no apêndice A e as imagens obtidas pelo MEV podem ser vistas nas figuras do Cap. V (5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5).

4.3 – Determinação do ponto de carga zero (PCZ) do minerais pesquisados

Utilizando o método de Mullar e Roberts, a metodologia usada foi a seguinte:

Em um Becker de 250 ml, adicionou-se 1g do mineral juntamente com 70 ml da solução de KNO_3 com concentração de $1 \times 10^{-2} \text{ N}$.

O pH desejado foi corrigido com o NaOH e HCl.

Acrescentou-se 0,6363g de KNO_3 , com a função de aumentar a concentração na solução de $1 \times 10^{-2} \text{ N}$ para $1 \times 10^{-1} \text{ N}$.

Após 10 segundos de repouso, fez-se a leitura, adquirindo-se o pH_f . O pH inicial foi denotado por pH_i .

A diferença $\text{pH}_f - \text{pH}_i$, denominou-se de ΔpH .

Gráficos foram plotados com estes resultados determinação do PCZ, indicando o pH em que não há cargas livres na solução, ou seja, $\Delta\text{pH} = 0$.

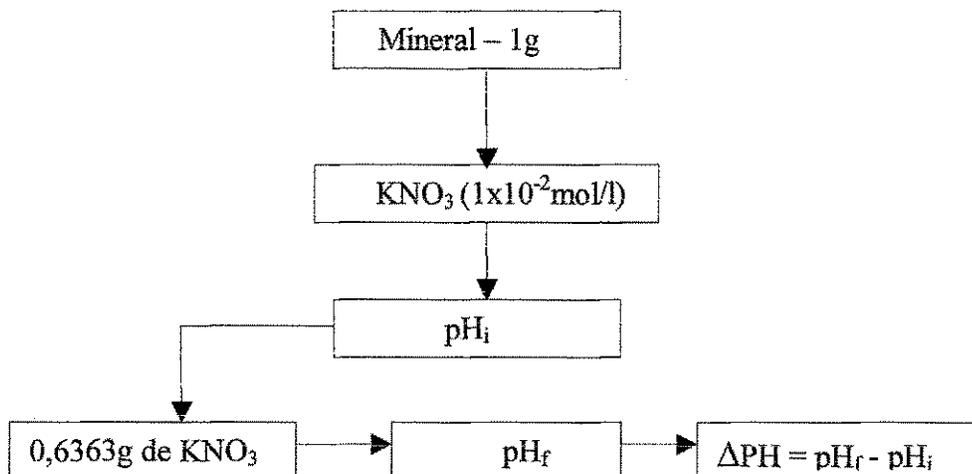


Figura 4.3 - Esquematização da determinação do PCZ (Potencial de Carga Zeta)

4.4 - Microflotação em tubo de Hallimond

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond. O arranjo experimental consistiu em um tubo de Hallimond modificado, um agitador mecânico, um compressor de ar e um rotâmetro para medir o fluxo de ar.

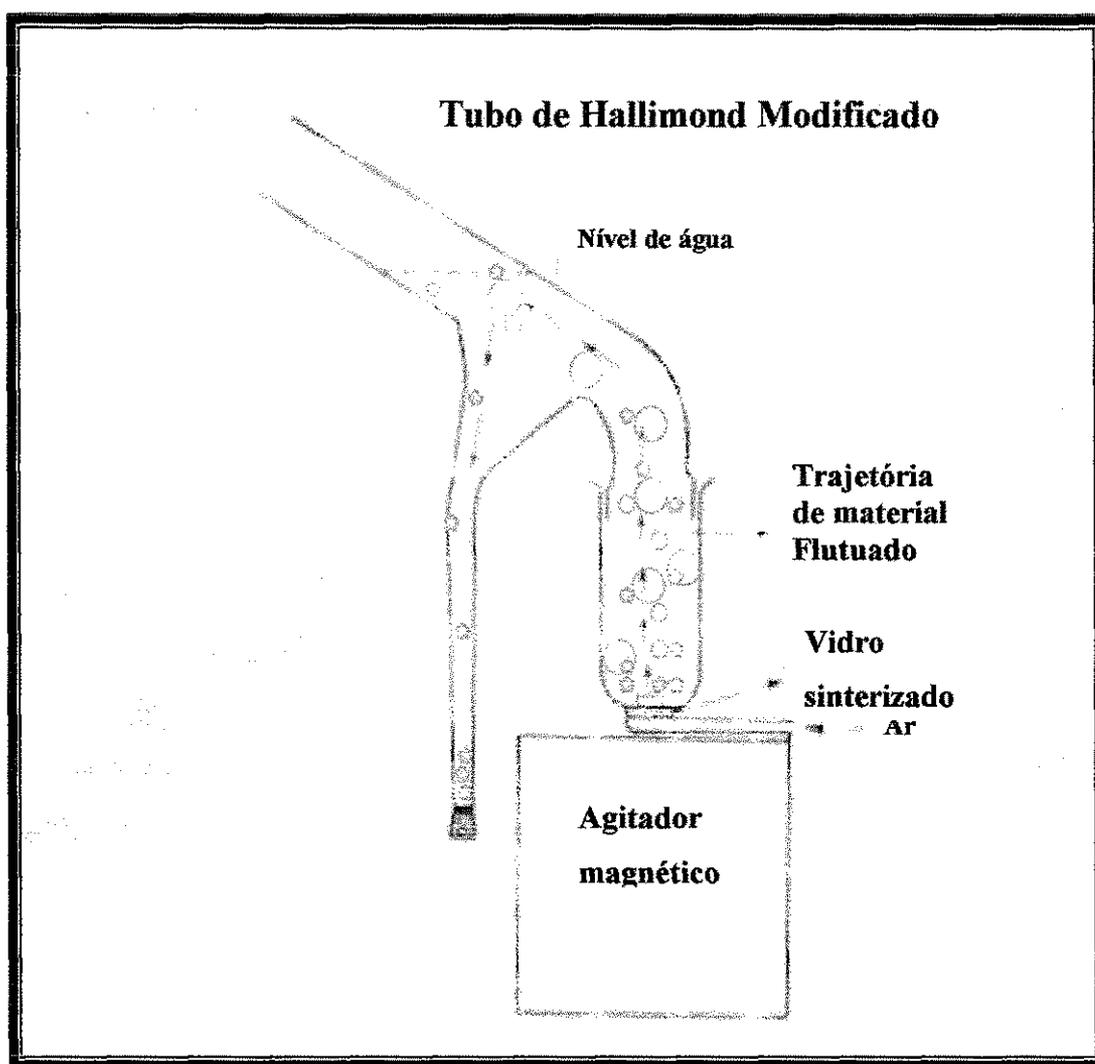


Figura 4.4 – Tubo de Hallimond Modificado

A flotação das partículas minerais ocorre no contato com as bolhas, que são geradas através do fluxo de gás que está situado na parte inferior do tubo de Hallimond. O flotado é coletado na parte superior do tubo e o não flotado, na parte inferior. Os testes foram realizados utilizando-se partículas minerais de granulometria 100 mesh.

O material foi previamente lavado com a solução de ácido sulfúrico, ácido clorídrico e água destilada, alternadamente, até remoção completa dos contaminantes. Após seco em estufa a 105°C foi pesada 1 grama do material a ser flotado. Nos ensaios de microflotação, ajustou-se o pH com solução de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH). O volume de água bidestilada utilizada nas flotações foi de 150 ml.

O mineral (1 grama) foi adicionado na parte inferior do tubo de Hallimond juntamente com, aproximadamente 35 ml da água bidestilada. O tempo de condicionamento foi de 5 minutos. Em seguida a parte superior do tubo foi acoplada, completando-se o volume com a água bidestilada restante. Antes de passar o fluxo de ar, cronometrou-se mais 1 minuto. O tempo de flotação foi também de 1 minuto. O material flotado e não flotado foram transferidos para béquero de 250 ml. Em seguida passou pelo processo de filtração, secagem em estufa e, pesagem.

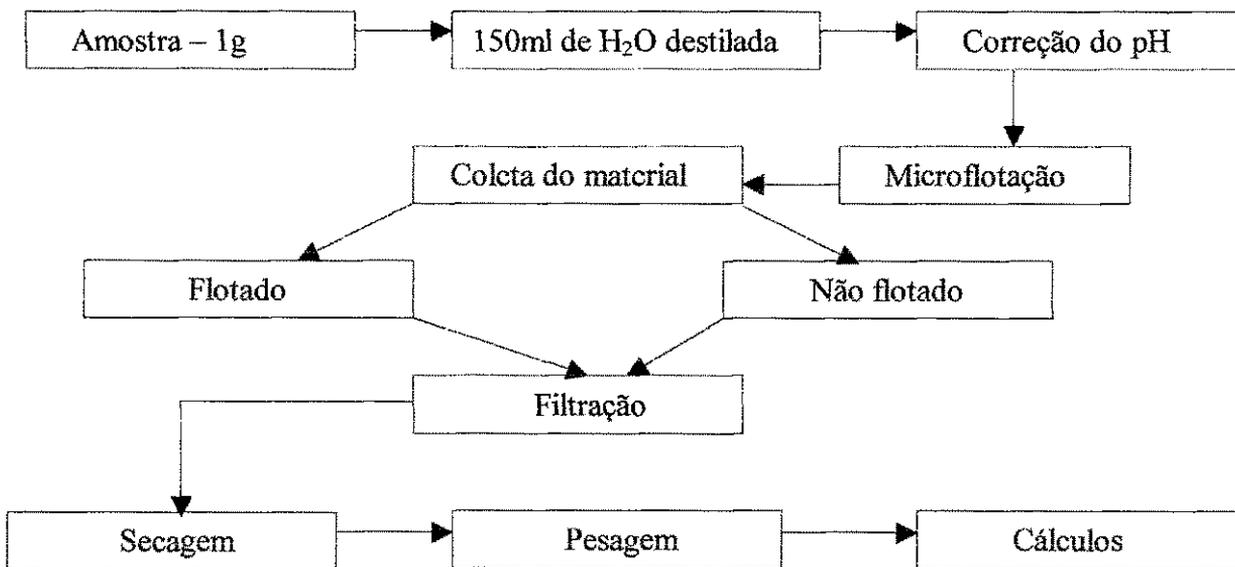


Figura 4.5 ---Diagrama esquemático que representa as microflotações feitas em tubo de Hallimond modificado.

4.4.1 Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação

4.4.1.1 Coletores

Nos ensaios foram analisados os cfcitos dos óleos regionais (mamona e algodão) na superfície da dolomita e apatita em relação a variação da concentração do amido de milho, que atua como depressor, com pH do meio 10.

Em geral, os ácidos graxos obtidos a partir de óleos vegetais correspondem realmente a uma mistura de ácidos graxos, cuja composição depende de sua origem, bem como da variedade de culturas vegetais (Papini, 2000).

As condições adotadas para saponificação do óleo de mamona e algodão, foram as seguintes:

- temperatura = 80°C
- tempo = 1 hora
- volume do óleo a ser saponificado = 0,35 ml
- quantidade do NaOH (soda cáustica) = 0.4 g

Preparação das soluções saponificadas (óleo de mamona, algodão e oleato de sódio).

Os pesos moleculares dos óleos em estudo foram encontrados através da média do peso molecular de cada ácido graxo que compõe cada óleo. A razão entre a massa e o valor da densidade do óleo nos permitiu a obtenção do volume utilizado para saponificação.

O equipamento utilizado para saponificar os óleos de mamona e algodão foi o condensador de refluxo.

A partir dos dados calculados do volume do óleo e massa da soda cáustica (NaOH), iniciou-

se a saponificação, dando um idéia da quantidade de NaOH necessária na preparação dos coletores para flotação da apatita .

$PM_{(coletor)} = 323,9g$ (para o óleo de mamona)

1 mol/l 323,9g

1×10^{-3} mol/l X

$PM_{(coletor)} = 282g$ (para o ácido oléico)

1 mol/l 282g

1×10^{-3} Y

$PM_{(coletor)} = 306,09$ (para o óleo de algodão)

1 mol/l 306,09 g

1×10^{-3} Z

O índice de saponificação, não dá idéia da presença ou não de insaturações nas cadeias hidrocarbônicas, já que estas apresentam reatividades semelhantes frente aos hidróxidos em solução.

4.4.1.2 Gelatinização do amido de milho

As seguintes condições padrão foram utilizadas para a gelatinização do amido de milho:

- temperatura ambiente
- tempo de 5 min
- 5ml de soda cáustica (NaOH) à 10%
- 1 grama do amido de milho.

O procedimento de gelatinização foi o seguinte: Preparação da solução de NaOH a 10%. Adicionou-se 1g de amido de milho em um becker e a solução de NaOH lentamente, sob agitação por 5 min. A seqüência de adição dos reagentes é amido com um pouco de água e soda diluída.

4.5 - Equipamentos e material utilizado

Estufa FANEM – MODELO 315 CE;

Balança analítica eletrônica, série METTLER H 34;

Peneiras série Tyler

Cronômetro digital

Material de vidro de laboratório, béquer, pipeta, bureta, funil, bastão, balão volumétrico, etc.

Agitador magnético marca FANEM -MODELO 257;

pH –metro WTW – pH 330i;

Papel de filtro;

Garrafa lavadeira;

Espátula de metal;

Pincel

Tubo de Hallimond modificado;

Agitador;

Íma de mão;

Gral de ágata

Dessecador

Vidrador PRODUTEST

CAPÍTULO V

5- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, foram discutidos os resultados obtidos da condição de cargas nulas na interface apatita/solução e dolomita/solução aquosa utilizando o método de Mullar e Roberts e dos testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado, em relação aos efeitos das seguintes variáveis: efeito da concentração dos coletores oleato de sódio e dos óleos de mamona e algodão, pH e o efeito do depressor amido de milho.

Os concentrados obtidos por flotação ainda apresentam uma quantidade de minerais contaminantes que interferem no processo de ácido fosfórico, provocando desgaste nos reatores e aumentando consumo de ácido sulfúrico no processo. salientamos o conteúdo de dolomita. Essas contaminações são decorrentes da falta de seletividade na flotação aniônica dos fosfatos. Portanto para maximizar a recuperação do mineral útil através da flotação, faz-se necessário estudar diversos parâmetros, tais como:

- i. caracterização química e mineralógica das amostras apatita e dolomita;
- ii. condição de cargas nulas na interface apatita/solução aquosa pelo método de Mullar e Roberts;
- iii. influência das seguintes variáveis: tipo de coletor, concentração do coletor e depressor;
- iv. estudo de microflotação no tubo de Hallimond modificado das seguintes variáveis: efeito da concentração dos seguintes óleos: (oleato de sódio, óleo de mamona e óleo de algodão).

5.1 Análise química por via úmida

Os valores obtidos na análise química dos minerais apatita e dolomita, revelam alto grau de pureza ; veja na Tabela 7.

Tabela 7 – Composição química dos minerais dolomita e apatita

Mineral	Composição Química	Teor (%)
Dolomita	CaO	30,30
	MgO	21,86
	CO ₂	47,46
	Outros	0,38
Apatita	CaO	55,16
	P ₂ O ₅	41,85
	F	2,33
	Outros	0,2

5.2 Difração de raios-X

Os resultados de difração de raios-X confirmam o elevado grau de pureza das amostras, detectado através de análises químicas , conforme a tabela 7.

O difratogramas dos minerais apatita e dolomita podem ser vistos no Apêndice.

5.3 Aspectos morfológicos

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura para apatita e dolomita podem ser observadas nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3, 5.4 e 5.5.

Essas fotomicrografias mostram que ambos os minerais apresentam-se como cristais bem formados, com superfície sem rugosidade ou porosidade visíveis.

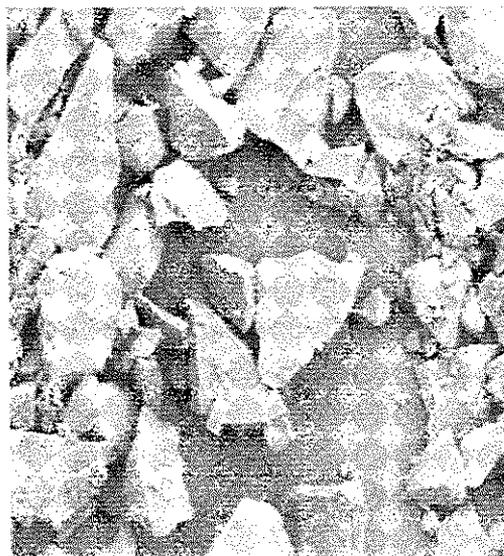


Figura 5.1 – Apatita na escala de 1 x 100

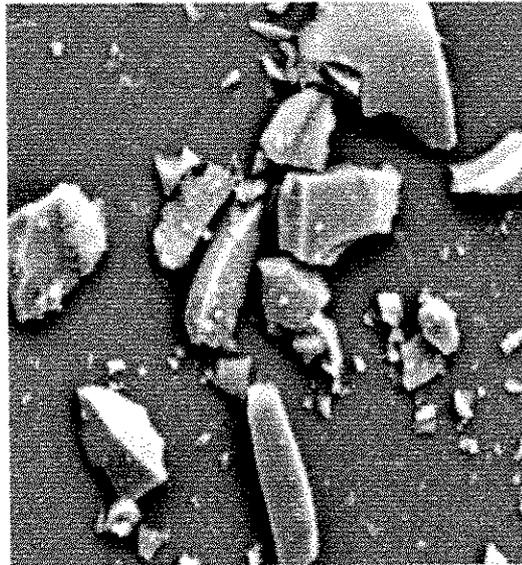


Figura 5.2 – Apatita na escala de 1 x 200



Figura 5.3 – Apatita na escala 1 x 2000

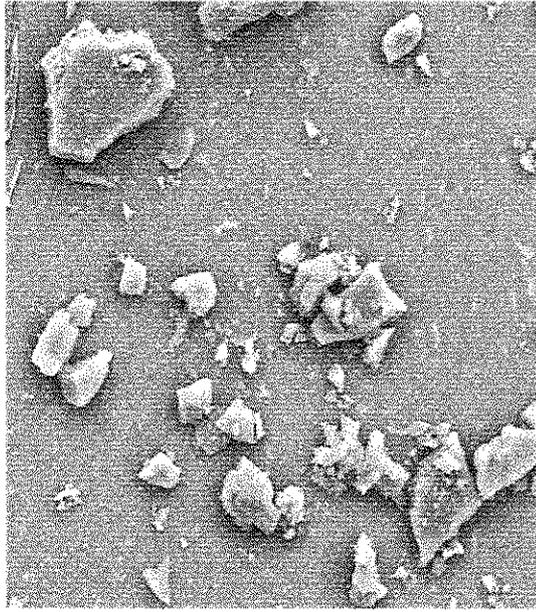


Figura 5.4 – Dolomita na escala 1 x 200

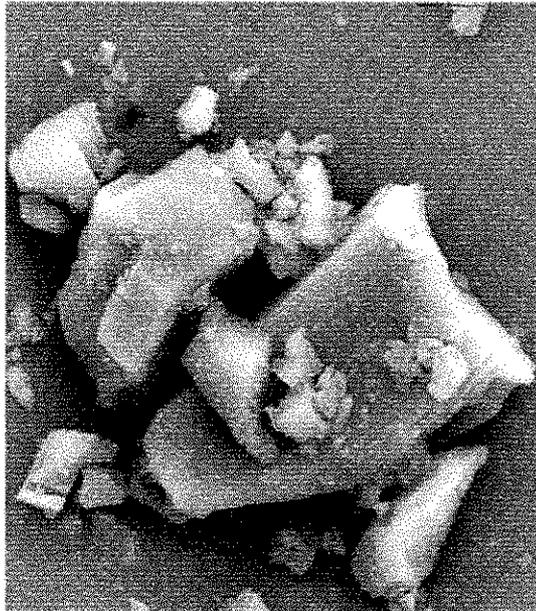


Figura 5.5 – Dolomita na escala 1 x 2000

Entretanto, esses minerais são adicionados juntos em solução aquosa faz com que outros íons determinadores de potencial se façam presentes, aumentando o nível de complexidade química da solução.

Nessa situação, os vários estudos realizados sobre o tema (Leja, 1982) mostram que a interação desses minerais com seus coletores mais utilizados, os aniônicos, não é de caráter eletrostático e que, portanto, a seletividade entre apatita e dolomita, apenas pelo efeito do pH, é difícil. Por essa razão, usualmente se faz necessária a presença de um depressor para imprimir seletividade ao sistema.

5.5 - Flotabilidade dos Minerais Apatita e Dolomita com diferentes concentrações de Oleato de Sódio.

Tratando-se especificamente dos minerais apatita e dolomita, verificou-se em vários trabalhos realizados, grandes similaridades entre as características físico-químicas de minerais portadores de cálcio, conduzindo a um mesmo nível de reatividade frente aos coletores tradicionalmente utilizado (oleato de sódio). Tal carência de seletividade gera a necessidade de estudos de coletores mais seletivos.

Objetivando-se estudar os parâmetros propostos neste trabalho (efeito dos óleos de mamona e algodão em comparação ao oleato de sódio), tradicionalmente utilizado no beneficiamento de rochas fosfáticas, as variáveis concentração de coletor e pH, foram realizados através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, cujos resultados são observados nas figuras 5.8, 5.9, e 5.10.

Verifica-se, na figura 5.8 que, para apatita, as melhores recuperações para todos os valores de pH testado (7 a 12) são obtidos para concentrações de oleato de sódio maiores que 4mg/l, exceto em pH 8, cujas maiores recuperações são obtidas para concentrações maiores em 10mg/l, com magnitude de recuperações bastante próximas.

Concentrações de oleato de sódio menores que 4mg/l levam a uma diminuição sensível de flotabilidade da apatita, para todos valores do pH testados , o que pode ser interpretado como uma necessidade concentrações maiores de oleato de sódio para hidrofobizar a superfície mineral da apatita.

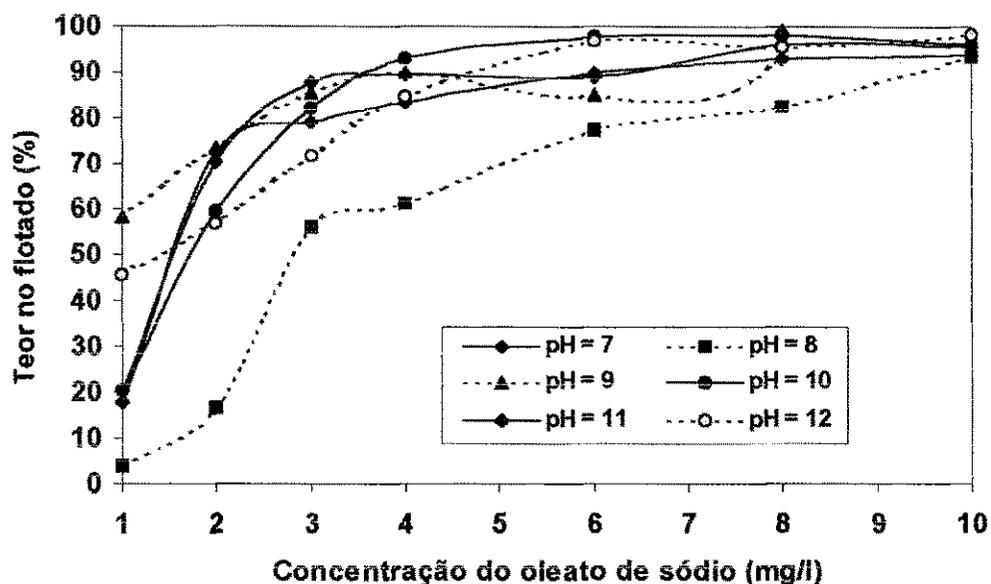


Figura 5.8 - Influência da concentração de oleato de sódio na flotação da apatita.

Em síntese, os resultados obtidos nos ensaios realizados neste trabalho para a apatita Figura 5.8, mostram que:

- i. as recuperações aumentam com o aumento da concentração de oleato de sódio para todos os valores de pHs estudados;
- ii. independentemente do pH, as recuperações atingem um valor de $95\% \pm 3\%$ para a concentração máxima de oleato testada (10mg/l);

- iii. os menores valores de recuperação encontram-se no pH 8, para todas as concentrações de oleato de sódio utilizadas;
- iv. para concentrações do oleato menores que 4mg/l, a hidrofobicidade da apatita decresce sensivelmente;
- v. para as concentrações de oleato maiores que 4mg/l, o pH 10 é o que propicia maiores recuperações.

Quanto à dolomita, analisando-se os resultados da Figura 5.9, as melhores recuperações para todos os valores de pH testado (7 a 12), são obtidos para concentrações de oleato de sódio maiores que 6mg/l, com recuperações bastante próximas, exceto em pH 7.

Concentrações do oleato de sódio menores que 6 mg/l, levam a uma diminuição sensível de flotabilidade da dolomita, para todos os valores de pH testado.

- i. as melhores recuperações para todos os valores de pH (7 a 12), são obtidos para concentrações de oleato de sódio maiores que 6mg/l, com recuperações bastante próximas, exceto em pH 7.
- ii. concentrações de oleato de sódio menores que 6mg/l, levam a uma diminuição sensível de flotabilidade, para todos os valores de pH testados.

De acordo com as curvas apresentadas nas figuras 5.8 e 5.9, a melhor recuperação, para apatita foi obtida com concentração de 4mg/l e para dolomita com 6mg/l de oleato de sódio, em pH 10.

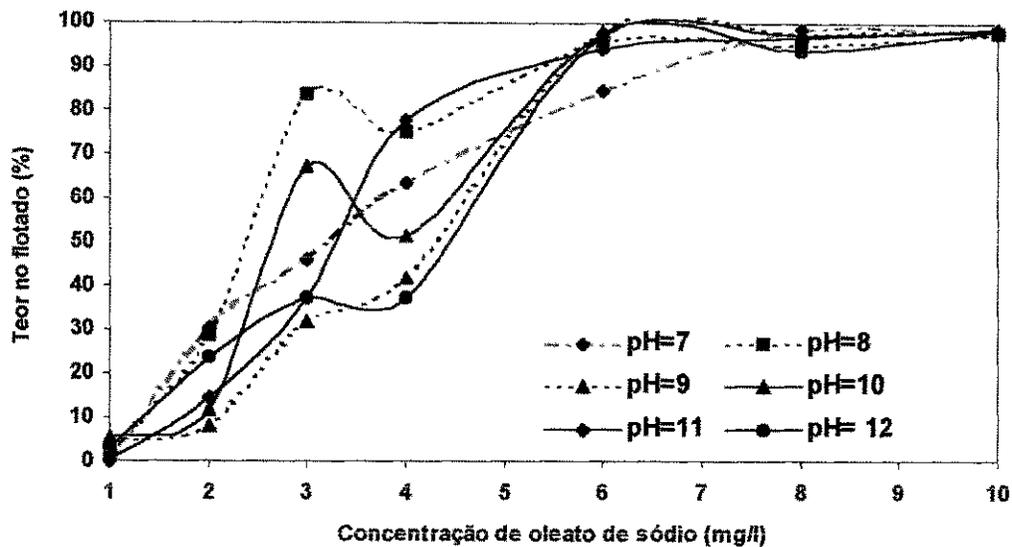


Figura 5.9 - Influência da concentração de oleato de sódio na flotação da dolomita.

A figura 5.10, compara a recuperação da apatita e dolomita, em função do pH e das dosagens de oleato de sódio adicionadas ao sistema. Dentro das concentrações testadas (4 e 6mg/l), as maiores recuperações foram obtidas em pH 10 com 6mg/l. Em pH 8, a apatita, independente da concentração do coletor (4 e 6mg/l), apresenta menor hidrofobicidade.

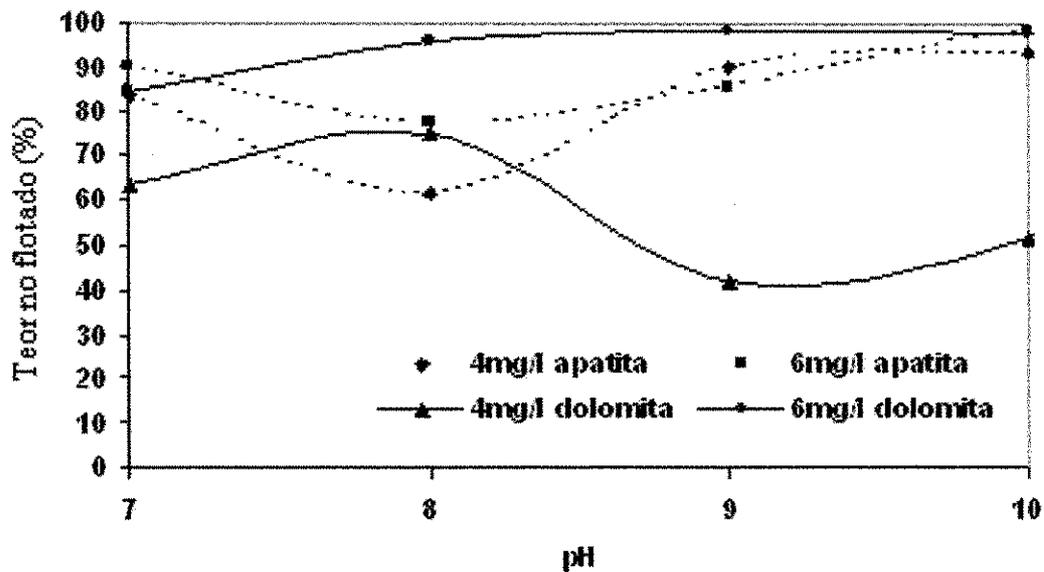


Figura 5.10- Influência do pH na flotabilidade dos minerais apatita e dolomita com oleato de sódio, nas concentrações de 4mg/l e 6mg/l

5.6 – Flotabilidade da Apatita e Dolomita com oleato de sódio na presença de amido

Em virtude dos minerais apatita e dolomita apresentarem comportamentos interfaciais semelhantes, faz-se necessário o uso de agentes modificadores para que se obtenha uma melhor seletividade. Baseado nesses fatos, utilizou-se o amido de milho como depressor, devido ao seu intenso uso em minerais fosfáticos.

De acordo com os resultados obtidos nas figuras 5.8, 5.9 e 5.10, as seguintes condições operacionais foram escolhidas: concentração de oleato de sódio 6 e 4 mg/l e pH 10.

Pelos resultados obtidos nas figuras 5.11, verifica-se que o maior efeito depressor do amido sobre o mineral apatita foi:

- i. na concentração de 2mg/l de amido e 6mg/l de oleato de sódio (perda na recuperação de aproximadamente 100% para 40%) e na concentração de 10mg/l de amido e 4mg/l de oleato de sódio (perda na recuperação de 90% para 60%);
- ii. observou-se que o efeito depressor é praticamente nulo na condição de 8mg/l de amido para 6mg/l de oleato e 10mg/l de amido para 4 mg/l de oleato de sódio;

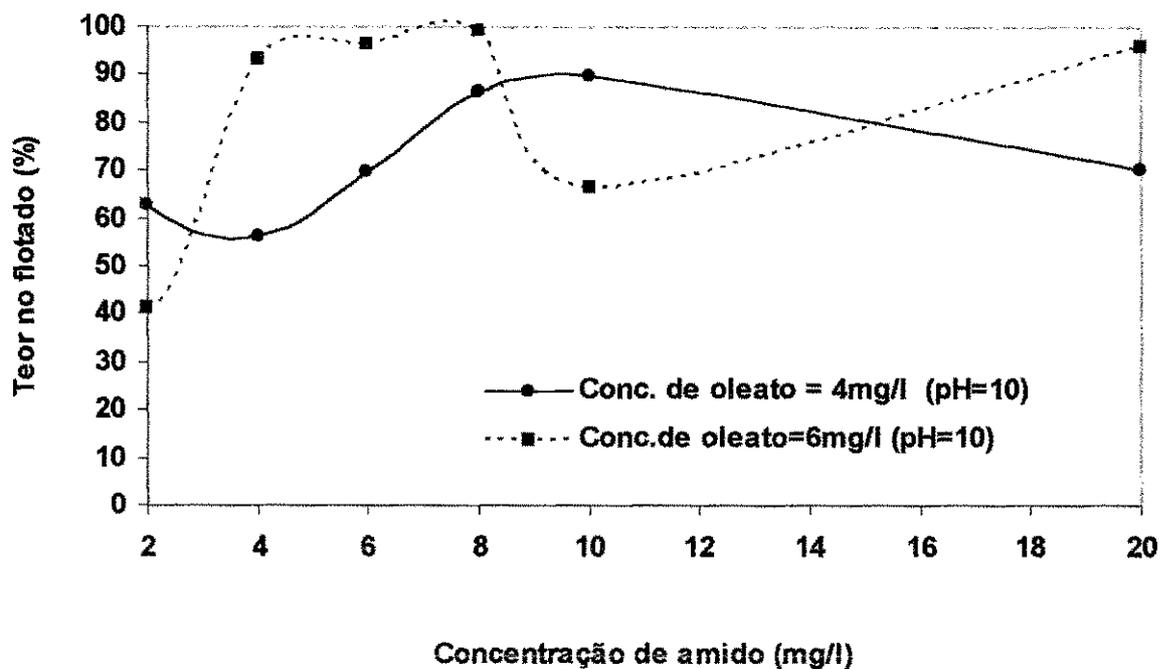


Figura 5.11 - Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da apatita, utilizando-se oleato de sódio nas concentrações de 4 e 6mg/l.

Para a dolomita, figura 5.12.

- i. Verifica-se que o amido apresentou um bom efeito depressor sobre a dolomita, em todas as concentrações utilizadas. O maior nível de depressão observado foi com o uso de 4mg/l de oleato, a partir de uma concentração de 10mg/l de amido;
- ii. A hidrofilicidade aumentou com o aumento da concentração de amido.

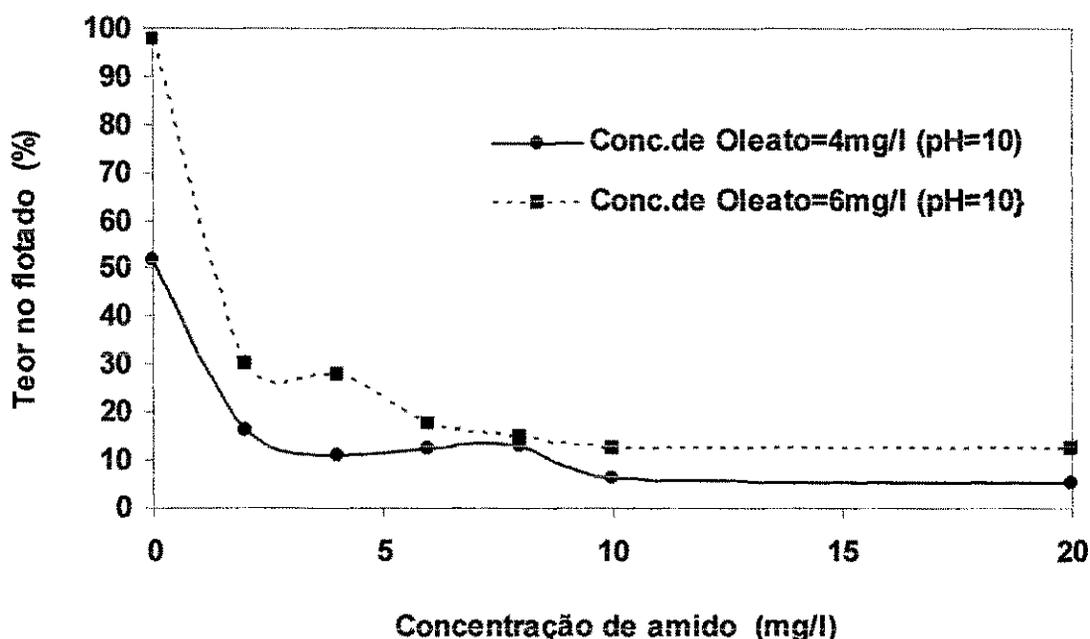


Figura 5.12 - Influência da concentração de amido de milho na flotabilidade da dolomita, utilizando-se oleato de sódio, nas concentrações de 4 e 6mg/l.

A partir dos resultados obtidos das figuras 5.8, 5.9 e 5.10, estudou-se, na etapa seguinte o comportamento dos óleos de mamona e algodão na concentração de (4 e 6mg/l) na hidrofobicidade da dolomita e apatita.

5.7- Flotabilidade em tubo de Hallimond modificado para os minerais dolomita apatita com óleos de mamona e algodão na presença de amido.

Para a apatita figura 5.13, observou-se que:

- i. a maior recuperação observada atingiu um valor de aproximadamente 60% para a concentração de 6mg/l de óleo de mamona e 4mg/l de amido;
- ii. para concentrações de 4mg/l de amido e 6mg/l de óleo de mamona observa-se uma queda acentuada na sua recuperação;
- iii. em 4mg/l de óleo de mamona, os valores da recuperação são menores, comparados com os de 6mg/l de óleo de mamona nas concentrações de (2 a 8mg/l) de amido, com exceção em 10mg/l de óleo de mamona.

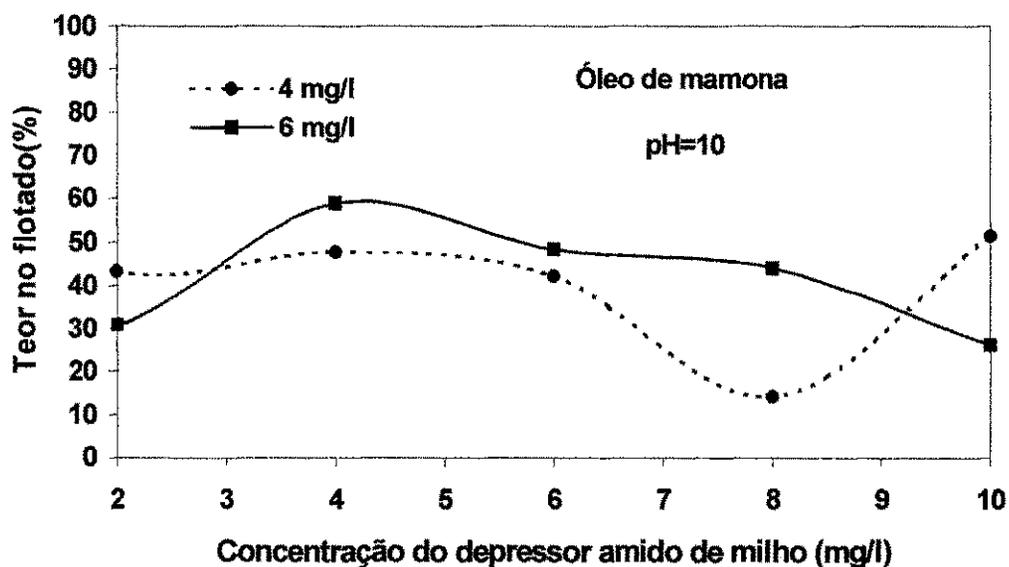


Figura 5.13 - Influência da concentração de amido na flotabilidade da apatita em pH=10 e concentração do óleo de mamona de 4 mg/l e 6 mg/l.

Quanto a apatita, utilizando-se como coletor o óleo de algodão, observou-se que:

- i. dentro dos níveis de concentração testados de amido (2 -10mg/l) a maior recuperação foi obtida em 2mg/l de amido e 6mg/l de óleo de algodão. As recuperações diminuíram com o aumento da concentração do coletor;
- ii. independente da concentração de amido testada (2-10mg/l) em 4mg/l de óleo de algodão observou-se os menores índices de recuperação com magnitudes bastante próximas, aproximadamente 10%;
- iii. comparando o desempenho do óleo de mamona em relação ao óleo de algodão na concentração de 4 e 6mg/l, na flotabilidade da apatita, o melhor resultado obtido foi para o óleo de algodão em 6mg/l e 2mg/l de amido, obtendo-se uma recuperação em torno de 90%.

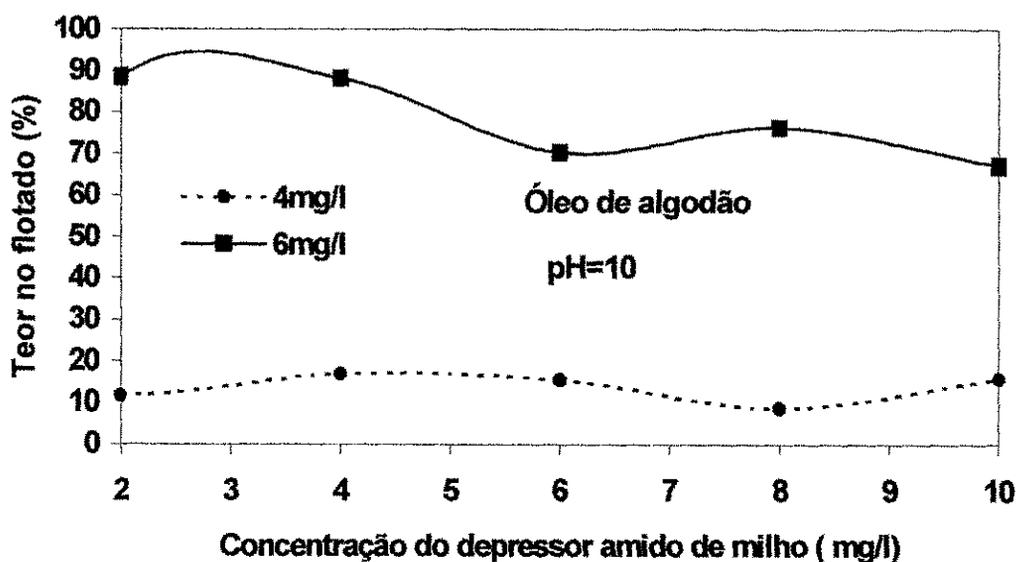


Figura 5.14 - Influência da concentração de amido na flotabilidade da apatita em pH=10 e concentração do óleo de algodão de 4mg/l e 6mg/l.

Com base nos resultados obtidos apresentados na figura 5.15, verifica-se que:

- i. o maior efeito depressor sobre a dolomita observado aconteceu em 4mg/l de amido e 4mg/l de óleo de mamona.
- ii. através dos resultados obtidos, verifica-se que o amido apresentou um bom efeito depressor sobre a dolomita em todas as concentrações estudadas. Para 4mg/l do óleo de mamona e 4mg/l do amido, o nível de depressão foi maior;
- iii. Com o aumento da concentração do óleo de mamona, de 4 para 6mg/l, houve uma maior recuperação, atingindo um teor de aproximadamente 20%, na concentração do amido de 6mg/l.

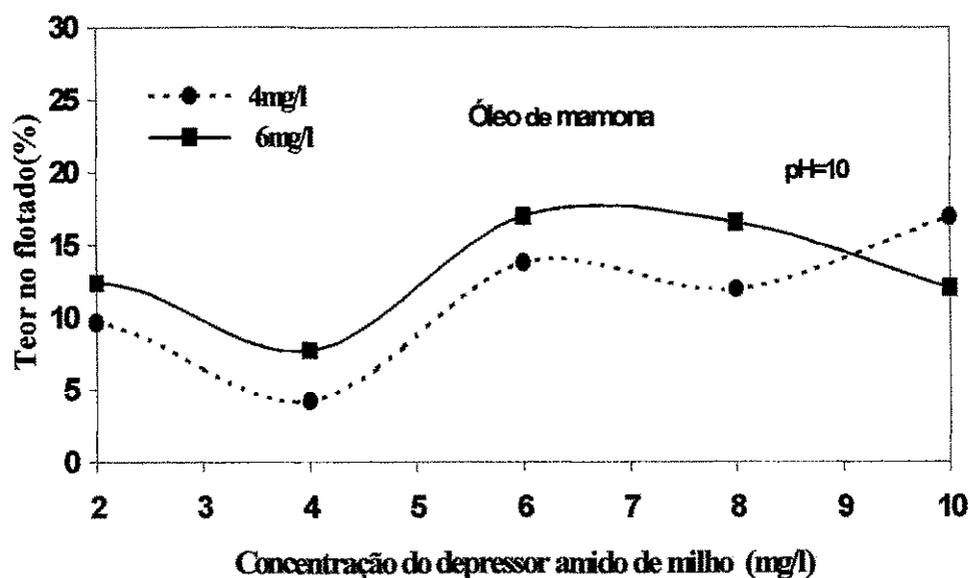


Figura 5.15- Influência da concentração do amido na flotabilidade da dolomita em pH=10 e concentração do óleo de mamona de 4mg/l e 6mg/l.

Quanto a dolomita figura 5.16, utilizando-se como coletor o óleo de algodão observa-se que:

- i. Dos níveis de concentração testados (2-10mg/l), o que apresentou maior índice de hidrofilicidade foi na concentração de 8mg/l de amido em 4mg/l de óleo de algodão com teores da dolomita de aproximadamente 16%.
- ii. Para ambas concentrações de oleato (4 e 6mg/l) a interação sinérgica na interface amido/oleato, fica mais evidente em concentrações no intervalo (2-8mg/l), para concentrações maiores que 8mg/l de amido, o efeito depressor vai se anulando gradativamente com o aumento da concentração de amido

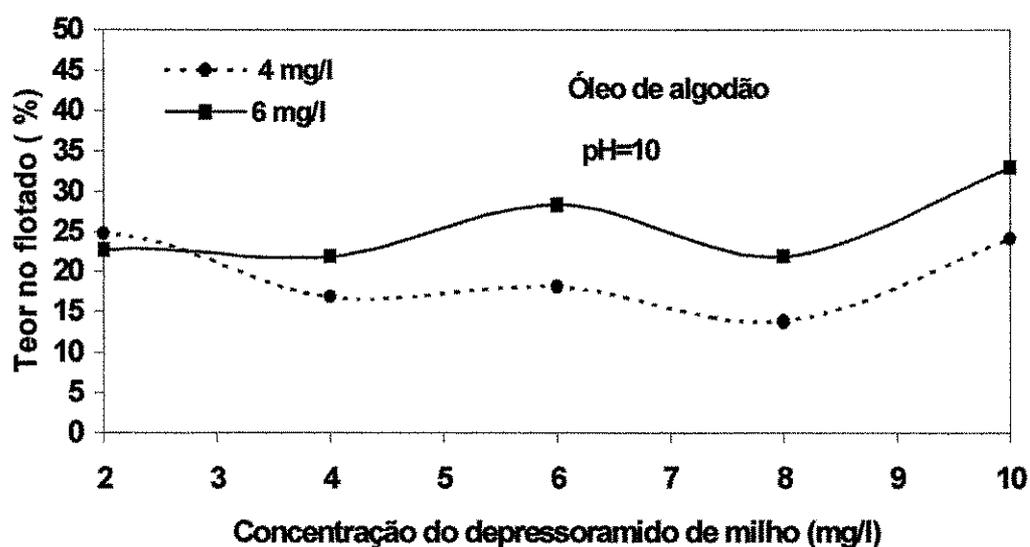


Figura 5.16 – Influência da concentração do amido na flotabilidade da dolomita em pH=10 e concentração do óleo de algodão de 4 mg/l e 6mg/l

CAPÍTULO VI

6. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais foram obtidas as seguintes conclusões:

Os testes de microflotação apresentaram uma maior interação do coletor oleato de sódio na superfície mineral da apatita em relação a dolomita. As recuperações na apatita aumentaram com o aumento da concentração do coletor para todos os valores de pH estudados. Quanto a dolomita, para baixas concentrações de oleato de sódio houve uma diminuição sensível na sua recuperação.

Dentro das concentrações testadas as que apresentaram maior interação na interface dos minerais apatita e dolomita foram as de 4 e 6mg/l de oleato de sódio. Esse resultado foi considerado para o estudo da influência do pH na superfície desses minerais. De acordo com as variações de pH testados, verificou-se uma maior recuperação em pH 10 exceto em 4mg/l na dolomita, onde apresentou uma sensível queda na sua recuperação.

As variáveis definidas para os ensaios de microflotação foram: concentração do coletor (4 e 6mg/l), pH 10 e concentração de amido de milho nos minerais apatita e dolomita. Com base nesses dados chegou-se às seguintes conclusões:

Apesar da apatita e dolomita serem minerais portadores de cálcio, o amido adsorveu-se mais intensamente na apatita em todas as concentrações do depressor utilizado (2 a 20mg/l). Na dolomita constatou-se uma depressão em todas as concentrações estudadas (2-20mg/l).

Um aumento na recuperação da apatita com oleato de sódio, somente será alcançado, quando forem utilizadas baixas concentrações de amido.

O controle da interação sinérgica de moléculas de amido com os óleos em estudo (oleato de sódio, óleo de algodão e óleo de mamona), dentro dos níveis de concentrações testados, indicou que a melhor condição de seletividade foi com o coletor oleato de sódio, apresentando uma recuperação próxima a 100%.

Em seguida a melhor recuperação foi constatada com o óleo de algodão, atingindo um teor de, aproximadamente 90%. E, por último o óleo de mamona com uma recuperação em torno de 60%.

Comparando-se o comportamento dos óleos (oleato de sódio, óleo de algodão e mamona), na hidrofobicidade da apatita e hidroflicidade da dolomita, concluimos pelos resultados apresentados que é perfeitamente possível a substituição do coletor tradicionalmente utilizado na flotação de rochas fosfáticas pelo óleo de algodão.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o efeito sinérgico do amido e oleato de sódio, no sistema dolomita/apatita em várias frações.
2. Pesquisar novos reagentes capazes de melhorar a seletividade de flotação (coletores e/ou depressores).
3. Estudar a solubilidade dos minerais dolomita e apatita.
4. Pesquisar outras concentrações do amido de milho.
5. Estudar o efeito do óleo de amendoim e amido no sistema apatita/dolomita.
6. Estudar o comportamento dos óleos regionais em outras faixas de pH.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACHAYA, K. T. **Chemical derivative of castor oil.** Journal of the American Oil Chemists Society, v. 48, p. 758-763, 1971
2. ALBUQUERQUE, C.; **O Fósforo e a vida.** Encontro Nacional de Rocha Fosfática – Ibrafos. P- 25-50. 1986
3. ANANTHPADMANAHAN, K.; SOMASUNDARAM,P.; et. Al. **Chemistry of oleate and amine solutions in relation to flotation.** Trans sme/aime, 1980.
4. ANDERY, P. A **Tratamento de Minérios e Hidrometallurgia,** VII Encontro Nacional de Tratamento de minérios e hidrometallurgia, Recife –pe, 1980.
5. ARAÚJO, A. C., PERES E.C. Brandão, P.R.G. **Determinação de Potencial Zeta.** In: Simpósio EPUSP sobre caracterização tecnológica na Eng. Ind. Mineral, São Paulo, 1999. Anais.
6. ARAÚJO, M.S.G.; **Estudo cinético da microflotação do Espodumênio utilizando como coletor óleo de mamona saponificado.** Dissertação de mestrado. UFPB; 1998
7. AZEVEDO, D.M.P.; Lima, E.F. **O agronegócio da MAMONA no Brasil – EMBRAPA INFORMAÇÃO TECNOLÓGICA,** P. 18,91,92,95 . Brasília. 2001
8. AZEVEDO, J. C. S.; Palheiros W.S.; **“ Estudo dos processos de saponificação do óleo de arroz e do óleo de rícino”.** Relatório da disciplina Tratamento de Minérios-UFMG. 1994
9. BARROS, L.A .F – **Flotation da apatita na Jazida de Tapira, MG.** Dissertação de Mestrado; 1997.

10. BEISIEGEL, W. R.; SOUZA, W. O.; **Reservas de Fosfatos – Panaroma Nacional e Mundial –II** . Encontro Nacional de Rocha Fosfática – Ibrafos – 1986.
11. BELTRÃO, N.E.M.; **O agronegócio do Algodão no Brasil - EMBRAPA ALGODÃO**. Brasília –DF. 1999.
12. BRASIL, P. I. 77910. **Novo Processo de Concentração de Fosfatos Minerais a partir de minérios de fosfato de ganga carbonática**. Serrana S/A de Mineração, maio 1968.
13. BUENO, W, A et al. **QUÍMICA GERAL** São Paulo, McGraw-Hill do Brasil, 1978.
14. CAIRES, L.G. **Óleos vegetais como matéria-prima coletora**. Dissertação de Mestrado. Escola de Engenharia UFMG, 1995.
15. CHANCHANI, R.; **Selective flotation of dolomite from apatite using sodium oleate as the collector**. University of Flórida. Gainesville. Thesis Ph.D. 1984.
16. CHANDER, S,& FUERSTENAU, D.W.; **Solubility and interfacial properties of hidroxiapatite: A Review**. In: MISRA, D.N., ed. Adsorption on and surface chemistry of hidroxiapatite. New York, Plenum Press, p. 29-49, 1984.
17. COOK, P. J.; WOLF, K.H.; **Sedimentary phosphate deposits**; ED. Handhook of stratz- bound and stratiform ore deposits. Amsterdam, Elsevier scientific publishing company, 1976.
18. COOK, P. J.; WOLF, K.H.; **Sedimentary phosphate deposits**; In: WOLF, K. H.; ed. Handhook of stratz- bound and stratiform ore deposits. Amsterdam, Elsevier scientific publishing company, 1978. v.6, p. 503 a 535, 1976.
19. DAMACENO, T.T.; **Estudo de óleos regionais na hidrofobicidade do mineral apatita**. Relatório UFCG – P. 28 – 2003.

20. DANA, J. D.; and DANA E.S. **The system of mineralogy**. New York, 1976.
21. EIGELS, M.A. **Selective flotation of on sulfide minerais**. Progress in Mineral Dressing. Trans SME/AIME. 4 th International Mineral Dressing Congress, Stockholm. 1958.
22. DNPM, Departamento Nacional da Produção Mineral – Anuário Brasileiro, 2000/2001.
23. EMIGH, G.D. **phosphate rock**, In: STANLEY, J., ed. Industrial minerais and rocks. 5ª ed. New York, AIME, v.2, p. 1017 – 47, 1983.
24. FILHO, L.S.L.; **Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga**. Tese de Mestrado, UFMG, Belo Horizonte. 1986.
25. FREIRE J. A. **Seletividade do Sistema Apatita/Dolomita, Efeito das variáveis, Concentração do coletor e depressor na relação mássica da mistura**. Tese de Doutorado, Belo Horizonte, 2003.
26. FUERTENAU, D.W. FUERSTENAU, M.C; **The flotation of oxide minerals**, In: Principles of flotation, R.P. King . Ed ch7. 1982.
27. GAUDIM, A.M. et al. **Flotation of minerals with Fatty Acid Collectores**. University of Utah, 1928.
28. HANNA, H. S. SOMASUNDARAM P. **Flotation of salt minerals**. In: FUERSTENAU, M.C.; ed Flotation A.M. Gaudim memorial; NeW York, AIME, p. 197, 272, 1976.

29. [http:// nautilus. Fls.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01520.html](http://nautilus.Fls.uc.pt/st2.5/scenes-p/elem/e01520.html).
30. J. BASSETT, M. Sc. C. Chem, F.R.I.C.; **Análise inorgânica Quantitativa**. Rio de Janeiro- 1981.
31. KLASSEN, V. I. ; RAZANOVA, O. A. **Effects on fine slimes and sodium silicates on the flotation of apatite**. Chemical Industrial, Moscow. 1978.
32. LEJA, J. **Flotation Surfactantes**. In: **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Plenum Press, New York, 1982, p. 319-328.
33. LIRA B.B.; **Estudos para concentração do minério fosfático de Rocinha** . Patos de Minas – UFMG. 1979.
34. MANDERSON, M.C. **World phosphate rock outlook Through the late 1970**. Trans. SME/AIME, p. 48-52, 1978.
35. MOUDGIL, B. M. 7 SOMASUNDARAN, P. **Advances in Phosphate flotation**. In: **Advances in Mineral Processing**, cap. 25- AIME, 1986.
36. MULLAR, A. L.ROBERTS, R. **A simplified method to determine isoelectric points of oxides**. Aime Transactions vol. LXIX, 1966.
37. MURTA, C.C.; **Estudos internos de caracterização das apatitas brasileiras**. CDTN/CNEN. Relatório Interno e Comunicação Pessoal.

38. NASCIMENTO M.R.; **A utilização da eletroflotação como alternativa na Remoção de óleo emulsificado em efluentes da Indústria de Petróleo.** Dissertação de Mestrado. UFCG 2003.
39. NETO, A M.; **Influência dos silicatos de Sódio e Potássio na flutuabilidade do sistema apatita/quartzo.** Dissertação de Mestrado – UFMG – 1989.
40. NEVES, O. S.; Cavaleri, P.A. VERDADE, F.C. ; JUNQUEIRA, B.; **Cultura e adubação do Algodoeiro.** Experimentos e pesquisas – São Paulo – 1965.
41. PAPINI, R. M.; **Caracterização e estudos fundamentais de apatita e minerais associados em minério silico-carbonático.** Tese de Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, 2000.
42. PECK, A .S. CASES, J.M. **Flotation behavior of magnesite and dolomite with fatty acids.** Trans Am Inst. Min. Enrs nº 268. 1987.
43. RABOCKAI, T.; **Físico-química de Superfícies.** Washington; DEA. 1979.
44. SHREVE, R.N. **Indústria de Processos químicos (Chemical process industries).** Trad. Horácio Macedo, 4 ed. Rio de Janeiro, Guanabara Dois, 1980.
45. SILVA, D.R.; **Processamento de cassiterita ultrafina por agregação hidrofóbica.** Dissertação de Mestrado, UFPB. 2002.
46. SOMASUNDARAM, P. 7 WANG; Y.H.C. **Surface Chemical Characteristics and adsorption properties of apatite.** In: MISRA; D.N.; Ed. Adsorption on and Surface Chemistry of hidroyapatite. Ney York, Plenum Press, p. 129- 49, 1984.

47. SOMASUNDARAM P. **Role of Surface phenomena in the beneficiaton of fine particles.** Mining Engerring, August 1984.

48. SUTHERLAND, K.L. 7 WARK, I.W. **Principles of Flotation.** Ausrt. Inst. Min & Met., Melourne, 1956, p. 387.

49. TANAKA, M.; FUKUDA, H.; HORIUCHI, T.; **Properties of the aqueous vesicle dispersion formed with poly (ox ethylene) hydrogenated castor oil.** Journal of the American Oil Chemists Society. V. 67, n.1, p. 55-60, 1990.

50. TANAKA, Y. et al. **li - Reagents in phosphate flotation KO corporation.** Chemicals Division, Tókió, 1984.

51. VALADÃO, G. E. S; PERES, A.A .E.C.; SILVA, H.C. ; **Flotação catiônica de alguns minérios de Lítio.** In: Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometarlugia 10. Belo Horizonte, CETEC, p. 567-573, 1984.

APÊNDICE

DIFRATOGRAMAS DAS AMOSTRAS UTILIZADAS

Figura 01 - Difratograma da amostra de dolomita

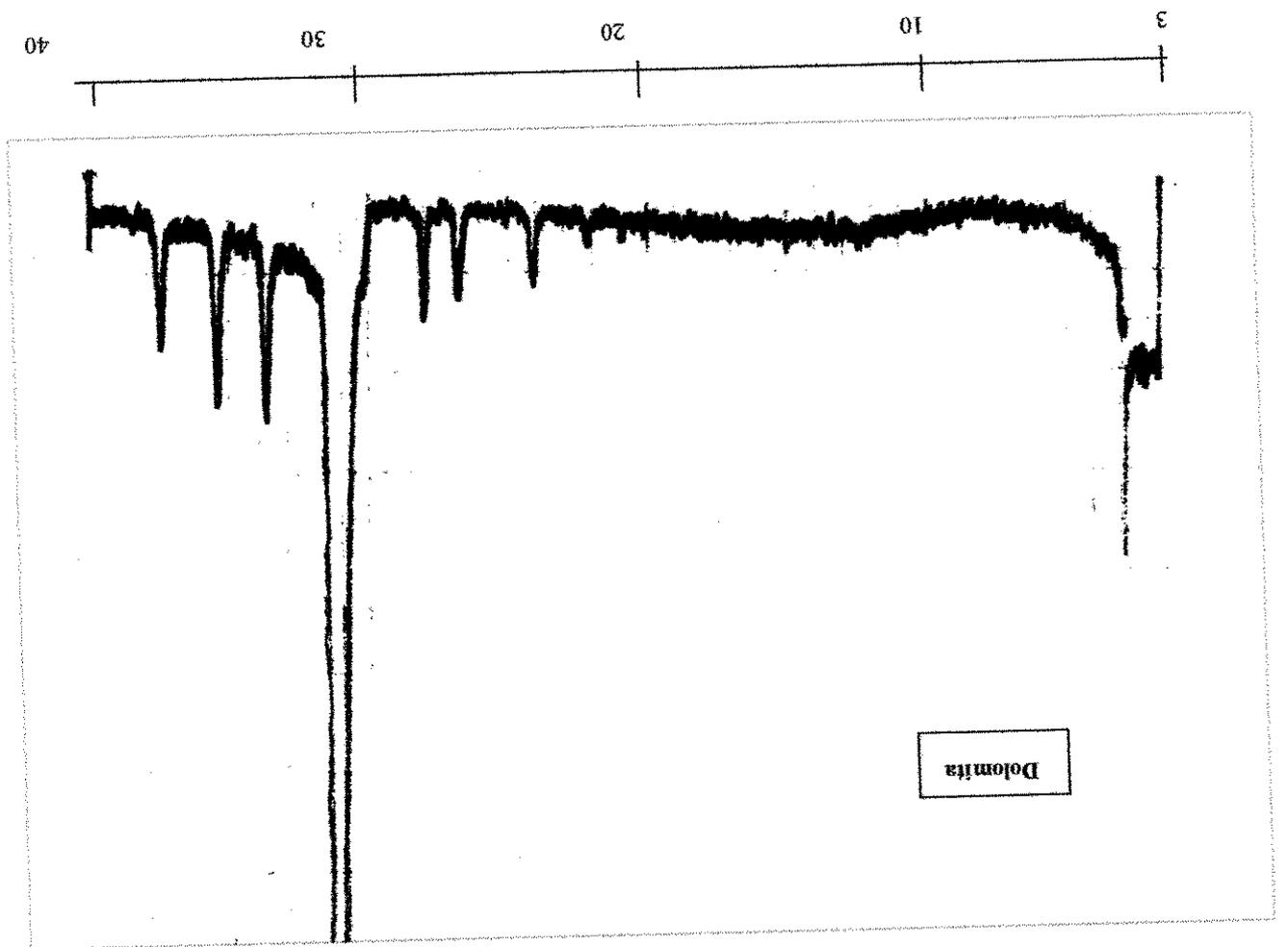


Figura 02 - Difractograma da amostra de apatita

