



UTILIZAÇÃO DE SISTEMA ALTERNATIVO DE REAGENTES VISANDO À
FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE APATITA E CALCITA DE ITATAIA

Everton Pedroza dos Santos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Farias de Oliveira

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Rio de Janeiro

Março de 2016

UTILIZAÇÃO DE SISTEMA ALTERNATIVO DE REAGENTES VISANDO À
FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE APATITA E CALCITA DE ITATAIA

Everton Pedroza dos Santos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Examinada por:

Prof. José Farias de Oliveira, DSc.

Prof. Achilles Junqueira Bourdot Dutra, DSc.

Prof. Julio Carlos Afonso, DSc.

Prof. Maurício Leonardo Torem, DSc.

Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte, DSc.

Profa. Marysilvia Ferreira da Costa, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MARÇO DE 2016

Santos, Everton Pedroza dos

Utilização de sistema alternativo de reagentes visando à flotação seletiva entre apatita e calcita de Itataia/ Everton Pedroza dos Santos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XIV, 75 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Farias de Oliveira

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 64-70.

1. Óleo de jojoba. 2. Apatita. 3. Hidrofobicidade. I. Oliveira, José Farias de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Aos professores José Farias de Oliveira e Achilles Junqueira Bourdot Dutra, pela amizade, orientação, paciência e principalmente pelo incentivo e confiança, fundamentais para o meu aprendizado e amadurecimento, pessoal e profissional;

A todos os funcionários e professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Rio de Janeiro (COPPE-UFRJ);

Aos colegas e bolsistas do Laboratório de Química de Interfaces e Sistemas Coloidais (LQI) da COPPE-UFRJ, em especial à Priscila Schroeder e Raquel Oliveira, pelas sugestões, contribuições técnicas e auxílio na parte experimental;

Aos amigos da COPPE, Aline Fernandes, Ana Paula Duarte, Luiza Sancier, Antônio Junior, Alessandro Oliveira, Yemcy Calcina Flores e Samantha Grisol, pelo companheirismo, força e apoio técnico;

Ao Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pela realização das análises de Difração de Raios-X e Fluorescência de Raios-X;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo suporte financeiro;

Ao Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca (CEFET-RJ) pelo incentivo para capacitação concedido para que eu pudesse finalizar o doutorado;

Aos meus pais, Antônio Alves dos Santos e Eliuma Cordeiro Pedroza dos Santos, e aos meus irmãos, Elianderson e Elielton, pelo incondicional apoio, confiança e que apesar da distância, sempre estiveram presentes nesta importante etapa de minha vida;

À minha noiva Luana Alves, pelo carinho e amor, companhia, dedicação, confiança, paciência e apoio incondicional;

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

UTILIZAÇÃO DE SISTEMA ALTERNATIVO DE REAGENTES VISANDO À
FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE APATITA E CALCITA DE ITATAIA

Everton Pedroza dos Santos

Março/2016

Orientadores: José Farias de Oliveira

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A separação seletiva dos minerais fosfatados e carbonatados continua sendo um dos grandes desafios das usinas de flotação de minérios fosfáticos. No caso da usina de Itataia, que está em fase de implantação e com início da produção previsto para 2017, a rota proposta é a flotação coletiva da apatita e calcita e depressão dos silicatos em pH 10, seguida da flotação da calcita e depressão da apatita em pH 5,5, ajustado com ácido fosfórico. Entretanto, novas rotas tecnológicas e novos sistemas de reagentes tem sido estudados. Neste trabalho, medições de ângulo de contato foram realizadas para avaliar a potencialidade do óleo de jojoba como reagente alternativo na flotação seletiva entre apatita e calcita. Os resultados mostraram que uma elevada seletividade pode ser obtida utilizando-se 200 mg.L⁻¹ do óleo de jojoba em pH 6,5, sem a utilização de depressor, onde a apatita apresentou-se completamente hidrofílica e a calcita apresentou elevada hidrofobicidade. Também foram realizados estudos de hidrofobicidade dos minerais com os três principais ácidos graxos (gondoico, erúxico e oleico) presentes no óleo de jojoba. Foi constatado que só é possível obter uma elevada seletividade entre apatita e calcita quando os três ácidos graxos são misturados em proporções adequadas. Os estudos de potencial zeta demonstraram que a calcita adquire carga mais negativa na presença do coletor, sugerindo a adsorção de espécies do coletor no mineral. A espectroscopia no infravermelho confirmou que a adsorção do óleo de jojoba na apatita é baixa, na faixa ácida de pH.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

UTILIZATION OF AN ALTERNATIVE REAGENT SYSTEM AIMING AT THE
SELECTIVE FLOTATION OF APATITE AND CALCITE OF ITATAIA

Everton Pedroza dos Santos

March/2016

Advisors: José Farias de Oliveira

Achilles Junqueira Bourdot Dutra

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The selective separation of phosphate and carbonate minerals remains one of the main challenges of the flotation plants of phosphate ores. In the case of Itataia plant, which is in the implementation stage with the production start up scheduled for 2017. The proposed route is the bulk flotation of apatite and calcite with anionic collectors in an alkaline medium followed by selective flotation of calcite at pH 5.5 using phosphoric acid. However, new technological routes and new reagent systems have been studied. In this work, contact angle measurements were performed to evaluate the jojoba oil potential as an alternative reagent for the selective flotation of apatite and calcite. The results indicated that a high selectivity can be obtained using 200 mg.L⁻¹ of jojoba oil at pH 6.5, without the use of depressant. The apatite became fully hydrophilic while calcite presented high hydrophobicity. Hydrophobicity studies of these minerals were conducted with the three main fatty acids (gondoic, erucic and oleic) present in jojoba oil. It has been found that it is only possible to obtain a high selectivity between apatite and calcite when the three fatty acids are mixed in appropriate proportions. The zeta potential studies demonstrated that calcite gets a more negative charge in the presence of the collector, suggesting an adsorption of the collector species onto the mineral surface. Infrared spectroscopy studies confirmed that adsorption of jojoba oil in the apatite is low, in the acidic pH range.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS	ix
ÍNDICE DE TABELAS	xii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS	xiii
I. INTRODUÇÃO	1
II. OBJETIVOS	2
III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
III.1. A flotação no processamento de minério fosfático.....	3
III.1.1. Flotação de fosfatos com ganga carbonatada utilizando-se reagentes tradicionais.....	5
III.2. Avanços na flotação de minério fosfático com ganga carbonatada.....	9
III.2.1. Minério fósforo-uranífero de Itataia-CE	11
III.2.2. Estudos de reagentes e processos alternativos	15
III.2.2.1. Óleo de jojoba, rico em ácido gondoico	16
III.3. Propriedades superficiais de minerais semissolúveis	20
III.3.1. Hidrofobicidade.....	20
III.3.2. Solubilidade e geração de carga na superfície de minerais semissolúveis...	21
III.3.3. Mecanismos de adsorção de ácidos graxos em minerais semissolúveis	26
III.3.4. Mecanismos de depressão dos minerais semissolúveis.....	30
IV. MATERIAIS E MÉTODOS	32
IV.1. Materiais	32
IV.1.1. Minerais e Preparação das amostras.....	32
IV.1.2. Reagentes	32
IV.2. Métodos.....	33
IV.2.1. Caracterização das amostras.....	33
IV.2.2. Ensaio de Ângulo de Contato	36
IV.2.3. Ensaio de Mobilidade Eletroforética	36
IV.2.4. Ensaio de espectroscopia no infravermelho	37
V. RESULTADOS.....	39
V.1. Hidrofobicidade das superfícies de apatita e calcita	39
V.1.1. Estudos de ângulo de contato na presença do óleo de jojoba.....	39
V.1.2. Estudos de ângulo de contato na presença do ácido gondoico (C20:1)	44

V.1.3.	Estudos de ângulo de contato na presença do ácido erúcido (C22:1)	46
V.1.4.	Estudos de ângulo de contato na presença do ácido oleico (C18:1)	47
V.1.5.	Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico e erúcido.....	49
V.1.6.	Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico e oleico.....	51
V.1.7.	Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos erúcido e oleico.....	52
V.1.8.	Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico, erúcido e oleico	54
V.2.	Potencial zeta das superfícies de apatita e calcita.....	56
V.3.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	57
VI.	DISCUSSÃO	59
VII.	CONCLUSÕES.....	62
ANEXO 1	– Procedimento de saponificação do óleo de jojoba.....	71
ANEXO 2	– Procedimento de saponificação do ácido gondoico	72
ANEXO 3	– Procedimento de saponificação do ácido erúcido	73
ANEXO 4	– Procedimento de saponificação do ácido oleico.....	74
TRABALHOS PUBLICADOS	75

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura III. 1- Estrutura química do óleo de jojoba (BOUAID <i>et al.</i> , 2007).....	17
Figura III. 2 - Ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa	20
Figura III. 3 - Modelo de Stern – Grahame e Brockris para a dupla camada elétrica (OLIVEIRA, 1986).....	24
Figura IV. 1 – Difratoograma de raios-X da amostra de apatita	35
Figura IV. 2 – Difratoograma de raios-X da amostra de calcita.....	35
Figura V. 1 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba em pH 10,5. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	40
Figura V. 2 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 100 mg.L ⁻¹ de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	40
Figura V. 3 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 300 mg.L ⁻¹ de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	41
Figura V. 4 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	42
Figura V. 5 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 200 mg.L ⁻¹ de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	43
Figura V. 6 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido fosfórico em pH = 5,5, utilizando-se o óleo de jojoba (200 mg.L ⁻¹) como coletor. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento com depressor = 10 minutos; Tempo de condicionamento com coletor = 10 minutos.....	44
Figura V. 7 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	45

Figura V. 8 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido gondoico como coletor, na concentração de 50 mg.L ⁻¹ . Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.....	45
Figura V. 9 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	46
Figura V. 10 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido erúxico como coletor, na concentração de 50 mg.L ⁻¹ . Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.....	47
Figura V. 11 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	48
Figura V. 12 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido oleico como coletor, na concentração de 50 mg.L ⁻¹ . Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.....	49
Figura V. 13 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, utilizando-se 15 mg.L ⁻¹ do ácido gondoico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	50
Figura V. 14 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se 10 mg.L ⁻¹ do ácido erúxico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	50
Figura V. 15 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se 50 mg.L ⁻¹ do ácido oleico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	51
Figura V. 16 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, utilizando-se 15 mg.L ⁻¹ do ácido gondoico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	52
Figura V. 17 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, utilizando-se 50 mg.L ⁻¹ do ácido erúxico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	53
Figura V. 18 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, utilizando-se 40 mg.L ⁻¹ do ácido oleico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.	54

Figura V. 19 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se uma mistura de ácido oleico (40 mg.L^{-1}) e ácido erúxico (40 mg.L^{-1}), em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos. 55

Figura V. 20 – Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se uma mistura de ácido oleico (40 mg.L^{-1}), ácido gondoico (40 mg.L^{-1}) e ácido erúxico (40 mg.L^{-1}). Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos. 56

Figura V. 21 - Potencial zeta da calcita e da apatita em função do pH, na presença e na ausência do óleo de jojoba, utilizando-se 200 mg.L^{-1} de óleo de jojoba. Eletrólito Suporte: KNO_3 ($10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$); Reguladores de pH: HCl e NaOH..... 57

Figura V. 22 – Espectros de infravermelho da apatita, após adsorção de 200 mg.L^{-1} de óleo de jojoba, em diferentes valores de pH na região do grupo carboxilato. Tempo de adsorção: 20 h. Resolução: 4 cm^{-1} e média de 200 leituras. 58

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela III. 1 - Composição dos principais ácidos e álcoois graxos presentes nos óleos de jojoba oriundos de diferentes origens.....	18
Tabela IV. 1 – Composição química das amostras de apatita e calcita utilizadas.....	34

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Símbolo ou abreviatura	Descrição	Unidade
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos	-
BABP	Ácido α -benzol-amino-benzil-fosfórico	-
C12:0	Ácido láurico ou dodecanóico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	-
C14:0	Ácido mirístico ou tetradecanóico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	-
C16:0	Ácido palmítico ou hexadecanóico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	-
C16:1	Ácido palmitoleico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	-
C18:0	Ácido esteárico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	-
C18:1	Ácido oleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-
C18:2	Ácido linoleico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-
C18:3	Ácido linolênico $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-
C20:1	Ácido gondoico ou eicosenoico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_9\text{COOH}$	-
C20:1a	Álcool eicosenol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$	-
C22:0	Ácido behênico - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$	-
C22:1	Ácido erúico $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$	-
C22:1a	Álcool docosenol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$	-
C24:1a	Álcool tetracosenol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{14}\text{OH}$	-
CDTN	Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear	-
CMC	Carboximetilcelulose	-
ϵ	Constante dielétrica	-
ϵ_0	Permissividade do ar	$\text{C}^2.\text{J}^{-1}.\text{m}^{-1}$
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético	-
EUA	Estados Unidos da América	-
FTIR	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier	-
IC	Índice de cristalinidade	-
IDP	Íons determinantes de potencial	-
INB	Indústrias Nucleares do Brasil	-
MIBIC	Metil isobutil carbinol	-
PCZ	Ponto de carga zero	-
PEH	Plano externo de helmholtz	-
PIE	Ponto isoelétrico	-

PIH	Plano interno de helmholtz	-
γ_{LG}	Tensão superficial na interface líquido/gás	$N.m^{-1}$
γ_{SG}	Tensão superficial na interface sólido/gás	$N.m^{-1}$
γ_{SL}	Tensão superficial na interface sólido/líquido	$N.m^{-1}$
ΔG	Variação da energia livre	$N.m^{-1}$
ζ	Potencial zeta	mV
η	Viscosidade do meio	$N.m^{-2}.s$
θ	Ângulo de contato	graus (°)
θ_{apatita}	Ângulo de contato da apatita	graus (°)
θ_{calcita}	Ângulo de contato da calcita	graus (°)
σ_d	Carga na camada difusa	-
σ_s	Carga da superfície	-
σ_δ	Carga na camada de Stern	-
ν	Mobilidade eletroforética	$\mu m.s^{-1}/V.cm^{-1}$
Ψ_s	Potencial da superfície	-
Ψ_δ	Potencial na camada de Stern	-

I. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos têm-se observado um aumento do consumo de fertilizantes, devido principalmente ao aumento da demanda por alimentos. Segundo a ANDA (2015), o fornecimento de fertilizantes ao mercado consumidor tem aumentado significativamente nos últimos anos. O aumento registrado em 2014, em relação ao ano de 2012, foi de cerca de 10,1%. Como consequência deste aumento, observou-se uma elevação das importações brasileiras de bens primários, ácido fosfórico e produtos intermediários de fosfato (FONSECA, 2015), já que a oferta de fertilizantes no mercado nacional não é suficiente para suprir a demanda da agricultura. A importação de fertilizantes aumentou de 19,5 milhões de toneladas em 2012 para cerca de 24 milhões de toneladas em 2014 (ANDA, 2015).

Aproximadamente 80% dos concentrados de fosfatos são utilizados para a produção do ácido fosfórico através da dissolução com ácido sulfúrico, e 15% são convertidos em fósforo através da redução térmica, para utilização como matéria prima na fabricação de várias substâncias orgânicas e inorgânicas (TANAKA *et al.*, 1987). Cerca de 90% dos produtos derivados dos minérios fosfáticos são consumidos na agricultura, sendo a maior parte (95%) utilizada na indústria de fertilizante (ABOUZEID, 2008) e o restante é utilizado para alimentação animal.

Para elevar a produção nacional de concentrado fosfático e diminuir a dependência externa, é necessário desenvolver uma rota eficiente para a separação seletiva entre a apatita e os carbonatos (calcita e dolomita), presentes em minérios fosfáticos com ganga carbonatada, que correspondem a um grande percentual das reservas brasileiras. As principais reservas brasileiras de fosfato que apresentam esta tipologia estão localizadas em Minas Gerais (Araxá e Tapira), São Paulo (Cajati), Goiás (Catalão) e no Ceará (jazida fósforo-uranífera de Itataia). Entretanto, o beneficiamento de minério fosfático contendo ganga carbonatada continua sendo um problema mundial. Desta forma, vários estudos foram realizados no intuito de separar seletivamente a apatita dos carbonatos utilizando os reagentes tradicionais, mas não foram encontrados resultados satisfatórios na maioria dos casos. Assim, faz-se necessária a busca de novas rotas tecnológicas e de novos sistemas de reagentes para determinados minérios fosfáticos com ganga sílico-carbonatada, já que não existe uma rota definida para ser utilizada em todos os minérios deste tipo, sendo observada diferença significativa na eficiência de separação por

flotação, dependendo da origem geológica (MOUDGIL e SOMASUNDARAN, 1986, RODRIGUES e BRANDÃO, 1992).

Neste contexto, este trabalho apresenta o óleo vegetal de jojoba como coletor alternativo visando à possibilidade de utilização na flotação do minério fósforo-uranífero de Itataia. A jojoba (*Simmondsia chinensis*) é um arbusto com folhas verde azuladas e frutos com sementes de cor castanho escura, encontrado naturalmente em desertos, como no noroeste do México e no sudoeste dos EUA. Entretanto, seu cultivo está se tornando cada vez mais popular em regiões semiáridas de diversos países, devido à composição do óleo extraído de suas sementes (GUNSTONE, 1990, WISNIAK, 1994). O óleo de jojoba possui características diferentes dos demais óleos vegetais, que apresentam principalmente ácidos graxos com 16 e 18 átomos de carbono. É composto essencialmente pelos ácidos graxos gondoico (C20:1) e erúcico (C22:1), e por álcoois graxos, como o eicosenol e docosenol (GUNSTONE, 1990, TOBARES *et al.*, 2004, PERILLO e MAESTRI, 2005).

II. OBJETIVOS

A presente tese objetiva investigar a utilização do óleo de jojoba como coletor alternativo visando à flotação seletiva entre apatita e calcita de Itataia. Os objetivos específicos são:

1. Avaliar a hidrofobicidade (ângulo de contato) da apatita e da calcita na presença do óleo de jojoba;
2. Avaliar a influência dos três principais ácidos graxos de cadeia longa (gondoico, erúcico e oleico), presentes no óleo de jojoba, nas medições de ângulo de contato da apatita e da calcita;
3. Verificar se existe relação entre os resultados obtidos com a mistura dos ácidos graxos de cadeia longa (gondoico, erúcico e oleico) e os resultados com o óleo de jojoba;
4. Avaliar o mecanismo de adsorção do óleo de jojoba, e dos seus principais componentes, na superfície da apatita e da calcita de Itataia através das medições de mobilidade eletroforética e de espectroscopia no infravermelho (FTIR).

III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados importantes aspectos da flotação de minérios fosfáticos de diversas procedências, apresentando-se as principais rotas de processos e os reagentes tradicionalmente utilizados. Também serão discutidas as dificuldades específicas do processamento de minérios fosfáticos com ganga carbonatada, mostrando-se o panorama atual e as perspectivas de separação seletiva entre a apatita e os carbonatos, com a utilização de reagentes alternativos. Todos estes aspectos serão discutidos e relacionados com as propriedades superficiais dos minerais semissolúveis.

III.1. A flotação no processamento de minério fosfático

Os minérios fosfáticos necessitam ser beneficiados para redução dos teores de contaminantes, tais como silicatos, carbonatos e argilominerais, visando atender as especificações de utilização pela indústria de fertilizantes. Por exemplo, o concentrado fosfático necessita apresentar um teor de P_2O_5 maior que 30%, relação CaO/P_2O_5 menor que 1,6 e teor de MgO menor que 1% (TANAKA *et al.*, 1987, SIS e CHANDER, 2003b). O teor elevado de carbonato no concentrado é prejudicial, pois aumenta o consumo de ácido sulfúrico utilizado na lixiviação e a viscosidade do ácido fosfórico produzido (JOHNSTON e LEJA, 1978, ZHENG e SMITH, 1997).

A flotação é um processo tradicionalmente utilizado no beneficiamento de minérios fosfáticos, respondendo por mais da metade da produção de fosfatos comercializados (SIS e CHANDER, 2003b). Diferentes tipos de reagentes são utilizados na flotação direta e reversa de minérios fosfáticos. Na flotação direta, os minerais de fosfato são normalmente flotados na faixa de pH alcalina, utilizando-se coletores aniônicos para a apatita e reagentes depressores para os minerais de ganga. Na flotação catiônica reversa, a ganga silicatada é flotada em pH neutro com amina (coletor catiônico) e os minerais fosfáticos são deprimidos. Outro sistema utilizado é a flotação aniônica reversa, onde os carbonatos são flotados com coletores aniônicos em meio ácido, enquanto os minerais fosfáticos são deprimidos com reagentes depressores apropriados (TANAKA *et al.*, 1987).

Os coletores aniônicos mais empregados na flotação de minerais semissolúveis são os ácidos graxos de cadeia longa e seus sais alcalinos, especialmente o ácido oleico. Segundo OLIVEIRA e PERES (2010), a separação seletiva entre apatita e silicatos, presentes em minérios fosfáticos de origem ígnea, é normalmente realizada por flotação

aniônica direta, utilizando-se ácidos graxos como coletores, em pH alcalino. No entanto, os ácidos graxos são bastante sensíveis à influência das lamas e dos íons em solução, que consomem o reagente, reduzindo a seletividade e a recuperação da apatita (SIS e CHANDER, 2003a). Assim, para os minérios fosfáticos brasileiros, a deslamagem de partículas abaixo de 10 µm em hidrociclones tem sido uma prática de rotina (BRANDÃO *et al.*, 1994).

Os processos usados nas usinas de beneficiamento de fosfato brasileiras são constituídos normalmente pelas seguintes etapas: cominuição, classificação, deslamagem, separação magnética para eliminação dos minerais ferromagnéticos e, flotação direta da apatita em meio alcalino, onde normalmente são utilizados circuitos específicos para as frações grossas e finas em estágios “rougher”, “scavenger” e “cleaner” (BRANDÃO *et al.*, 1994, BARROS *et al.*, 2001).

Estas usinas de beneficiamento utilizavam o coletor aniônico importado *tall oil* (composto basicamente por ácido oleico), que foi substituído por reagentes alternativos mais baratos, como os óleos vegetais, compostos por ácidos graxos de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica e diferentes graus de insaturação. Os óleos de soja e de arroz são os mais utilizados como coletores na flotação da apatita nas principais plantas industriais localizadas em Araxá-MG, Tapira-MG e Catalão-GO. Por exemplo, as usinas de beneficiamento da Vale Fertilizantes (antiga Bunge Fertilizantes) – Araxá-MG e da Copebrás (Catalão-GO) utilizam estes coletores aniônicos, juntamente com o nonilfenol etoxilado para a depressão de minerais silicatados (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Estudos de microflotação da apatita realizados por BRANDÃO *et al.* (1994) utilizando ácidos graxos puros (oleico, linoleico, linolênico, palmítico e esteárico), mostraram que, na faixa alcalina de pH, o ácido linoleico foi o melhor coletor para apatita, seguidos dos ácidos linolênico e oleico. Estes resultados foram confirmados por ensaios de flotação em escala de bancada com o minério ígneo de Tapira-MG, já que o óleo de soja (rico em ácido linoleico) foi o coletor que apresentou melhor eficiência quando comparado aos óleos de linhaça e de arroz, que possuem quantidades inferiores de ácido linoleico.

A utilização dos óleos de soja e de arroz misturados com coletores sintéticos, bem como a hidrogenação destes óleos vegetais são práticas comuns em plantas industriais brasileiras, pois proporcionam melhorias nos resultados de teor e de recuperação

metalúrgica. Por exemplo, entre os anos de 1990 a 1995 as usinas da Fosfértil (Tapira-MG) e Ultrafértil (Catalão-GO), atualmente pertencentes à Vale Fertilizantes, utilizavam uma mistura de óleos vegetais que continha essencialmente ácido oleico, juntamente com o óleo de soja e outro óleo extraído da semente de uva, mistura que posteriormente foi substituída por óleo de soja hidrogenado (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

BARROS *et al.* (2001) afirmam que estudos preliminares de caracterização do minério de Tapira-MG indicaram a existência de dois tipos de minérios neste depósito. O minério friável, que está associado com a ganga silicatada e o minério granulado, que está associado com a ganga carbonatada. Assim, estes autores mostraram a importância de circuitos individualizados para cada tipo de minério. Para o minério friável é necessário um circuito específico para o processamento da fração grosseira e outro para a fração fina, utilizando-se óleo de soja hidrogenado como coletor. Já para o minério granulado foi proposto um novo sistema de reagentes, misturando-se o óleo de soja hidrogenado com coletores sintéticos (sulfossucinato ou sulfossucinamato). Estes circuitos foram implementados industrialmente, elevando a eficiência do processo de beneficiamento da Fosfértil (Tapira-MG).

Já o processamento do minério fosfático de origem sedimentar com ganga silicatada da Flórida-EUA é tradicionalmente realizado pelo processo “Crago Double Float”, que consiste na flotação da apatita em pH 9,0 com ácido graxo e óleo combustível, seguida de lavagem com ácido sulfúrico para a remoção do coletor da superfície da apatita e flotação da sílica com amina em pH na faixa neutra. Entretanto, ZHANG *et al.* (1997) realizaram modificações neste processo, onde a sílica era flotada utilizando-se pequena quantidade de amina, seguida de flotação da apatita utilizando-se uma mistura de ácido graxo e óleo combustível. De acordo com os autores este novo processo, denominado “Crago Reverso”, é mais eficiente que o processo tradicional e apresenta como vantagens a eliminação da etapa de lavagem ácida, a redução da quantidade dos reagentes adicionados e a simplificação do fluxograma de processo.

III.1.1. Flotação de fosfatos com ganga carbonatada utilizando-se reagentes tradicionais

O processo de flotação de minérios fosfáticos com ganga carbonatada foi introduzido no Brasil pelo Professor Paulo Abib Andery, na década de 60. Foi utilizado ácido graxo para a flotação da apatita e amido de milho para a depressão da calcita, em

meio alcalino, sendo o processo utilizado com sucesso para o minério fosfático com ganga carbonatada da mina de Cajati-SP, antiga Jacupiranga - Serrana Mineração (ALVES e CHAVES, 2006, BARROS, 2006). Atualmente a mina de Cajati-SP, pertencente à Vale Fertilizantes, utiliza o sarcosinato como coletor da apatita. O amido de milho é utilizado como depressor da calcita que, de acordo com LEAL FILHO e CHAVES (1993), tem papel fundamental no processo de flotação direta deste minério fosfático ígneo.

Entretanto, de acordo com BARROS (2006) esta rota de processo não apresentou bons resultados para os minérios fosfáticos das minas de Tapira-MG e de Catalão-GO. Esta informação foi confirmada por ASSIS *et al.* (2010) que mostraram que o sistema de reagentes tradicionais (amido de milho e ácidos graxos) é ineficiente na separação seletiva entre a apatita e os minerais de ganga da mina de Tapira-MG. Os autores afirmam que a separação seletiva destes minerais é possível utilizando-se o N-sarcosinato de sódio. Por outro lado, LIMA e VASCONCELOS (2010) realizaram testes de flotação em escala de bancada com o minério fosfático com ganga carbonatada do circuito industrial da Fosfértil (Tapira-MG), que possui relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 2,6$, utilizando-se diferentes sistemas de reagentes. Foram avaliados o amido de milho e o silicato de sódio como depressores dos minerais de ganga e, como coletores dos minerais fosfáticos, foram avaliados o óleo de soja e o sulfossucinato, bem como a mistura dos dois coletores (proporção 7:3). Foi possível obter um concentrado com relação $\text{CaO/P}_2\text{O}_5 = 1,44$, utilizando-se amido de milho como depressor e óleo de soja como coletor. Também foi encontrado resultado satisfatório com o sistema amido de milho e mistura dos coletores.

A flotabilidade da apatita e dos carbonatos da mina de Catalão-GO foi avaliada por OLIVEIRA e PERES (2010) utilizando-se o oleato de sódio como coletor da apatita e o amido de milho e a carboximetilcelulose (CMC) como depressores dos carbonatos, em meio alcalino. Os resultados mostram que a concentração tanto do amido de milho quanto da CMC necessária para deprimir a dolomita foi maior, quando comparada à utilizada na depressão da calcita. Entretanto foi observada uma elevada depressão da apatita na presença dos dois depressores testados. Os autores concluíram que ambos os depressores não foram suficientemente seletivos para os minerais de Catalão-GO. Estes resultados estão de acordo com o exposto por BARROS (2006), que observou que os reagentes tradicionais (ácidos graxos e amido de milho) não são efetivos na separação seletiva entre apatita e os carbonatos (calcita e dolomita) da mina de Catalão-GO.

Resultados semelhantes também foram relatados por BARROS *et al.* (2008) para os minerais provenientes do depósito ígneo de Salitre-MG. Os autores estudaram a flotabilidade de diversas apatitas (primárias e secundárias) e de minerais de ganga (quartzo, calcita, dolomita, augita e vermiculita), utilizando oleato de sódio como coletor da apatita e amido de milho como depressor dos minerais de ganga, em meio alcalino. Os resultados mostraram que as apatitas e os carbonatos apresentaram elevada flotabilidade na presença do oleato de sódio, em toda a faixa de concentração estudada. Utilizando-se baixa dosagem de amido de milho foi possível obter a depressão da calcita, enquanto que para a dolomita, necessitou-se de uma dosagem elevada para obter o mesmo resultado. Os demais minerais de ganga apresentaram baixa flotabilidade na presença e na ausência do depressor. A flotabilidade das apatitas diminuiu com a elevação da concentração do amido de milho. Entretanto, segundo os autores, esta ação depressora do amido de milho na apatita é mais pronunciada quando estão presentes minerais portadores de ferro em sua composição. Assim, é possível concluir que os reagentes tradicionais não promovem a separação seletiva entre a apatita e os carbonatos para os minerais do depósito ígneo de Salitre-MG.

Em estudos semelhantes, ASSIS *et al.* (1987) avaliaram a flotabilidade da apatita e da calcita provenientes das minas de Cajati-SP (depósito ígneo) e de Itataia-CE (depósito sedimentar), utilizando-se oleato de sódio como coletor da apatita e amido de milho como depressor da calcita, em pH alcalino. Nestas condições, foi observada boa seletividade para os minerais da mina de Cajati-SP, onde a apatita foi flotada e a calcita deprimida. Entretanto, para os minerais oriundos da mina de Itataia-CE, esta rota de processo não se mostrou eficiente. Os autores atribuem este comportamento às diferenças nas características químicas, físicas e mineralógicas dos minerais, tais como a rugosidade da superfície, tamanho de grão e contaminação das superfícies minerais por átomos de ferro.

Estes resultados estão de acordo com a afirmação de PUGH e STENIUS (1985), de que a eficiência da flotação de minerais semissolúveis não depende apenas do coletor e do pH da polpa, mas também da origem destes minerais, sendo possível encontrar grande variação na flotabilidade de minerais portadores de cálcio, em diferentes depósitos e até mesmo entre minerais do mesmo depósito.

MOUDGIL e SOMASUNDARAN (1986) complementam, afirmando que os fosfatos com ganga carbonatada de depósitos ígneos e sedimentares apresentam comportamentos

distintos no processamento por flotação, já que os fosfatos ígneos apresentam maior cristalinidade e melhor flotabilidade que os fosfatos sedimentares. Esta afirmação também foi confirmada por RODRIGUES e BRANDÃO (1992) que estabeleceram uma ordem de flotabilidade da apatita de acordo com a origem do depósito: ígneo > metamórfico > sedimentar.

Assim, existem algumas unidades industriais separando seletivamente carbonatos (calcita e dolomita) de fosfatos ígneos no Brasil, Finlândia, África do Sul e Índia. No entanto, esta prática industrial não é tão comum em fosfatos sedimentares. MOUDGIL e SOMASUNDARAN (1986) atribuem esta dificuldade no processamento de fosfatos sedimentares à elevada área superficial destes minérios, à baixa liberação dos minerais carbonatados presentes no fosfato e às substituições na estrutura da apatita do CO_3^{2-} e F^- pelo PO_4^{3-} e do Mg^{2+} por Ca^{2+} .

Desta forma, observa-se que o beneficiamento de minério fosfático com ganga carbonatada ou sílico-carbonatada, em muitos casos, ainda permanece sem solução tecnológica adequada. Alguns autores têm atribuído a dificuldade na separação seletiva entre fosfatos e carbonatos à similaridade entre as propriedades físico-químicas destes minerais. Por exemplo, BARROS (2006) justifica esta similaridade pela interação entre os ânions e cátions dissolvidos na polpa com a superfície dos minerais. No entanto, PEREIRA e BRANDÃO (1992) atribuem esta semelhança às áreas dos sítios de adsorção da apatita ($18,6 \text{ \AA}^2$) e da calcita ($19,6 \text{ \AA}^2$), que possuem valores similares, ou seja, apresentam densidades de adsorção aproximadamente iguais, utilizando-se os mesmos parâmetros de concentração do coletor e do pH. Com isso, a flotação seletiva dos minerais presentes neste tipo de minério apresenta o mesmo comportamento frente aos coletores aniônicos tradicionalmente utilizados.

Assim, faz-se necessária a busca de novas rotas tecnológicas e de novos sistemas de reagentes para determinados minérios fosfáticos com ganga sílico-carbonatada, já que não existe uma rota definida para ser utilizada em todos os minérios deste tipo, sendo observada diferença significativa na eficiência de separação por flotação, dependendo da origem geológica.

III.2. Avanços na flotação de minério fosfático com ganga carbonatada

Diversos estudos têm sido reportados objetivando a separação seletiva entre minerais fosfáticos e a ganga sílico-carbonatada. Entretanto, a alternativa que vem sendo aplicada com sucesso em minérios fosfáticos de diferentes procedências é a flotação em duas etapas, onde a primeira é a flotação coletiva (*bulk*) da apatita e calcita com ácidos graxos em pH alcalino. Em alguns casos, utiliza-se silicato de sódio como depressor dos silicatos. Na segunda etapa, a flotação reversa é realizada, sendo a apatita deprimida e a calcita flotada, em meio ácido, utilizando-se depressores apropriados (ELGILLANI e ABOUZEID, 1993). O desenvolvimento desta rota, no entanto, está baseado na busca de reagentes e na definição de condições adequadas para a depressão eficiente dos fosfatos, bem como na flotação dos carbonatos com coletores aniônicos, associados ou não com espumantes (LIMA, 1993).

MOUDGIL e SOMASUNDARAN (1986) mostraram que é possível separar seletivamente a apatita da dolomita, presentes em minérios fosfáticos de origem sedimentar da Flórida, realizando-se a flotação reversa da apatita na faixa ácida de pH utilizando-se os ácidos fosfórico, difosfônico, sulfúrico e fluorsilícico como depressores. Em estudos com minério fosfático semelhante, SNOW e ZHANG (2002) avaliaram vários tipos de depressores de fosfato para esta rota. Entretanto, os que apresentaram melhores resultados foram o tripolifosfato de sódio, o hexametáfosfato de sódio, o pirofosfato tetrassódio e o ácido difosfônico. Os resultados mostraram que a utilização destes depressores aumentou a recuperação da flotação de 20 a 30% para um mesmo teor de fosfato no concentrado, quando comparados aos demais depressores avaliados (ácido fosfórico, tartarato de alumínio, fosfato dissódico, amido e ácido fluorsilícico). Como coletor para flotação aniônica da dolomita foi utilizada uma mistura de ácido oléico sulfonatado e óleo combustível, em meio levemente ácido.

Diferentes depressores para os minerais fosfáticos (silicato de sódio, amido, ácido tânico, sulfato de alumínio, tartarato de sódio e potássio, tripolifosfato, CMC, ácido fosfórico e ácido sulfúrico) também foram avaliados por MOHAMMADKHANI *et al.* (2011), na flotação do minério fosfático sílico-carbonatado de origem sedimentar do Irã (com baixo teor de P_2O_5). Neste estudo foram comparadas duas rotas de processo: flotação aniônica dos carbonatos com a depressão da apatita em pH na faixa ácida seguida da flotação catiônica dos silicatos em pH na faixa neutra, e a flotação catiônica dos

silicatos seguida de flotação aniônica dos carbonatos e depressão da apatita. Como coletores, foram utilizados o ácido oleico (aniônico) e o Armac-T (catiônico). Já como espumante foi utilizado o óleo de pinho. Os melhores resultados foram obtidos com a rota de flotação aniônica reversa, utilizando-se como depressores do fosfato uma mistura de tartarato de sódio e potássio com sulfato de alumínio, seguida de flotação catiônica dos silicatos.

Outras rotas de flotação também foram estudadas por ABDEL-KHALEK (2000), para o beneficiamento do minério fosfático sílico-carbonatado de um depósito sedimentar do Egito. As rotas de flotação do fosfato e de flotação dos carbonatos em um único estágio, utilizando-se diversos sistemas de reagentes, não apresentaram boa seletividade. Assim, foram avaliadas as rotas de flotação dos carbonatos com a depressão da apatita, seguida de flotação do fosfato e vice-versa, utilizando-se ácido oleico como coletor e os ácidos sulfúrico e fosfórico como depressores, em $\text{pH} = 5,5$. Os melhores resultados foram obtidos com a flotação dos carbonatos e depressão do fosfato com ácido fosfórico em $\text{pH} = 5,5$, em um primeiro estágio. Em seguida, era efetuada a flotação do fosfato utilizando-se ácido oleico como coletor e silicato de sódio como depressor dos silicatos, em $\text{pH} = 9,5$. Também foram obtidos bons resultados substituindo o segundo estágio pela flotação catiônica dos silicatos, utilizando-se amina como coletor, em $\text{pH} 7,0$. O autor concluiu que o ácido fosfórico é melhor depressor que o ácido sulfúrico.

ABRAMOV *et al.* (1993) estudaram a flotação de minérios fosfáticos sedimentares da Turquia utilizando oleato de sódio como coletor e ácido fosfórico como depressor dos fosfatos. O processo foi realizado em quatro etapas: A primeira etapa foi a flotação coletiva dos fosfatos e carbonatos e depressão dos silicatos em $\text{pH} 8,0$. Na segunda etapa foram flotados os finos de fosfato e os carbonatos. Na terceira, os carbonatos eram flotados e os finos de fosfato deprimidos e finalmente na quarta etapa, feita a limpeza dos carbonatos, com adição do depressor na faixa ácida de $\text{pH} (5,5 \text{ a } 6,3)$, promovendo-se a depressão dos fosfatos. Segundo LAWENDY e MCCLELLAN (1993), bons níveis de seletividade também foram obtidos para os minérios fosfáticos com ganga carbonatada de depósitos sedimentares de Israel, China, Índia, Egito e Paquistão, utilizando-se ácidos graxos como coletores dos carbonatos e ácido fosfórico como depressor dos minerais fosfáticos.

A utilização do ácido fosfórico na faixa ácida de pH para a depressão da apatita também foi avaliada por PAIVA *et al.* (2011a), no minério sílico-carbonatado de

Catalão-GO. Para isso, o processo de flotação foi realizado em dois estágios. No primeiro estágio, foi realizada a flotação coletiva da apatita e da calcita em pH = 8,0, utilizando-se o metassilicato de sódio (1,0 mg/g) e amido (0,5 mg/g) como depressores dos silicatos e, sulfossuccinamato (1,0 mg/g) como coletor. No segundo estágio, a apatita foi deprimida utilizando-se o ácido fosfórico como depressor em pH = 5,0. Como coletor e espumante foi utilizado o hidrocol (0,5 mg/g) e o MIBIC (0,10 mg/g), respectivamente. Os resultados mostraram que foi possível obter um concentrado de apatita dentro da especificação da indústria de ácido fosfórico, ou seja, o concentrado apresentou teor de P₂O₅ de 38,1%, para uma recuperação de 62,8%. Os teores dos contaminantes foram 1,07% de Fe₂O₃, 0,67% de MgO e relação CaO/P₂O₅ igual a 1,34.

Entretanto, de acordo com LIMA (1993), a rota de flotação coletiva da apatita e calcita seguida da flotação reversa da apatita em meio ácido, utilizando-se ácido graxo como coletor e o ácido fosfórico e/ou ácido sulfúrico como depressores, não é adequada para o minério fosfático ígneo da mina de Jacupiranga, atual Cajati-SP. A rota mais adequada é a flotação aniônica direta, utilizando-se os reagentes tradicionais devido às características superficiais (rugosidade, tamanho dos grãos e contaminação por átomos de ferro) dos minerais presentes neste minério, como afirmado por ASSIS *et al.* (1987).

Em contrapartida, a rota de flotação coletiva com ácidos graxos em pH na faixa alcalina, seguida de flotação reversa na faixa de pH ácida, tem sido aplicada com sucesso, em escala de laboratório e piloto, ao minério fósforo-uranífero da mina de Itataia-CE desde a década de 80, tendo sido obtida boa seletividade entre a apatita e a ganga sílico-carbonatada.

III.2.1. Minério fósforo-uranífero de Itataia-CE

O depósito fósforo-uranífero de Itataia, localizado a 45 km da cidade de Santa Quitéria-CE e a 212 km de Fortaleza, é considerado a maior reserva de urânio do Brasil e a de teor de P₂O₅ mais elevada. A reserva lavrável deste depósito tem 80 milhões de toneladas de minério com teores de 11,5% de P₂O₅ e 1000 ppm de urânio, ocorrendo desde a superfície até a profundidade de 180 metros. Associados a este minério, também é possível encontrar: Calcário (reserva de 32 milhões de toneladas); Calcário isento de mineralização fósforo-uranífera (reserva de 46 milhões de toneladas); Mármore isento de urânio (reserva de 300 milhões de toneladas) (ALBUQUERQUE, 2010).

A usina de beneficiamento da mina de Itataia está em fase de implantação e o início da produção está previsto para 2017 (FONSECA, 2015). Esse empreendimento, denominado Projeto Santa Quitéria, será realizado pelo Consórcio Santa Quitéria, que é a associação de duas empresas, as Indústrias Nucleares do Brasil - INB e o Grupo Galvani. O Grupo Galvani será responsável pela exploração e comercialização do fosfato, entregando o subproduto desse processo (licor de urânio) à INB, que será a responsável pela produção do concentrado de urânio (INB, 2012). De acordo com o Consórcio Santa Quitéria, a produção estimada do empreendimento será de 800 mil toneladas por ano de concentrado de rocha fosfática, 810 mil toneladas por ano de fertilizante fosfatado para a agricultura, 240 mil toneladas por ano de fosfato bicálcico para nutrição animal e de 1600 toneladas por ano de concentrado de urânio, destinados à produção de energia nas usinas nucleares brasileiras.

As composições químicas de diversos minérios fosfáticos brasileiros (Capim Grosso-BA, Tapira-MG, Catalão-GO, Monteiro-PB, Itataia-CE e Igarassu-PE) foram analisadas por RODRIGUES e BRANDÃO (1992). O minério de Itataia apresentou elevada relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$, da ordem de 1,46, e elevados teores de SiO_2 e CO_3^{2-} (7,0% e 7,4%, respectivamente), quando comparado aos de outros minérios analisados. Também foram constatados elevados teores de Al_2O_3 , MgO , Fe_2O_3 e K_2O . Os autores afirmam que o alto conteúdo de carbonato apresentado pela apatita de Itataia sugere a presença de carbonato livre, ou seja, uma associação desta apatita com minerais carbonatíticos (como calcita), justificando a alta relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$.

Em estudo semelhante ASSIS *et al.* (1987) apresentaram algumas diferenças na composição química das apatitas e calcitas das minas de Itataia-CE e de Cajati-SP. A apatita de Itataia (cor avermelhada) e a de Cajati (cor esverdeada) apresentaram teores de P_2O_5 semelhantes (41,5% e 40,5%, respectivamente), entretanto apresentaram grande diferença nos teores de Fe_2O_3 (2,4% e 0,2%, respectivamente). A calcita de Itataia apresentou teores de CaO e MgO de 54,5% e 0,07%, respectivamente, enquanto que a calcita de Cajati apresentou teores de CaO e MgO de 51,4% e 2,6%, respectivamente.

Diversos estudos de flotação do minério fósforo-uranífero da mina de Itataia-CE foram desenvolvidos utilizando-se reagentes tradicionais, na tentativa de separar seletivamente a apatita dos minerais carbonatados, entretanto não foi obtido sucesso. Assim, AQUINO *et al.* (1985) realizaram os estudos de flotação deste minério em duas

etapas, sendo a primeira a flotação direta na presença de ácidos graxos, amido e silicato de sódio em pH=10,0, na qual a apatita e calcita são flotadas e a ganga silicatada deprimida. Em seguida, era realizada a flotação reversa em pH = 5,5, ajustado com ácido fosfórico, na qual a calcita era flotada e a apatita deprimida. Os resultados dos ensaios de microflotação mostraram que na faixa de pH entre 5,0 e 6,0 foi onde ocorreu a maior seletividade entre a apatita e a calcita.

Esta rota de processo para a concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia foi testada em escala piloto (células mecânicas e colunas de flotação) por AQUINO (1992). O processo era constituído de flotação em duas etapas: Flotação coletiva da apatita e calcita e depressão dos silicatos em pH = 10, utilizando-se *tall oil* como coletor. Como depressores, foram utilizados silicato de sódio e amido de milho. Na segunda etapa, flotação da calcita e depressão da apatita era realizada em pH 5,5, ajustado com ácido fosfórico. Os resultados apresentados mostraram que os concentrados da coluna de flotação apresentaram maiores teores de P₂O₅ e U₃O₈ (34,4% e 0,228%), para recuperações de 85,4% e 70,7%, respectivamente.

Os estudos realizados por LOUZADA (2008) mostraram importantes aspectos da flotação reversa da apatita. Para isso, foi estudada a hidrofobicidade, através de medições de ângulo de contato, da apatita e calcita de Itataia-CE. Os resultados mostraram que é possível separar seletivamente a apatita e calcita utilizando-se o ácido fosfórico para a depressão da apatita em meio ácido, como sugerido por outros autores para minérios deste depósito. Entretanto, LOUZADA *et al.* (2010) demonstraram que o ácido fosfórico atua como um depressor da apatita no processo de flotação reversa em pH = 5,5, e não apenas como regulador de pH, como sugerido. Os autores constataram que a concentração deste reagente influencia significativamente a hidrofobicidade da apatita em pH menor que 6,0, já que em concentrações iguais ou superiores a $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a apatita apresenta-se completamente hidrofílica ($\theta_{\text{apatita}} = 0^\circ$), enquanto a calcita apresenta elevada hidrofobicidade. Assim, os autores concluíram que a depressão seletiva da apatita é possível com uma concentração adequada de ácido fosfórico e não necessariamente em pH = 5,5, ajustado com H₃PO₄.

Os pesquisadores também apresentaram uma importante rota alternativa para este processo, substituindo o ácido fosfórico pelo ácido cítrico na faixa ácida de pH, que foi patenteado por LOUZADA *et al.* (2009). Os resultados com o ácido cítrico foram

similares aos obtidos com o ácido fosfórico, onde a apatita torna-se hidrofílica ($\theta_{\text{apatita}} = 0^\circ$) em concentrações iguais ou superiores a $1,0 \times 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$, na faixa de pH ácida, enquanto a calcita apresenta-se hidrofóbica. A maior diferença entre os ângulos de contato da calcita e apatita, foi observada na faixa de pH entre 5,0 e 6,0.

Os resultados dos estudos de hidrofobicidade foram confirmados em ensaios de flotação em escala de bancada utilizando-se o minério fósforo-uranífero de Itataia, com teores de P_2O_5 e CaCO_3 de 19,4% e 22,1%, respectivamente. Foram realizados ensaios da flotação em duas etapas. A primeira foi a flotação coletiva da apatita e da calcita, utilizando-se óleo de soja como coletor e, como depressores dos silicatos, foram utilizados o amido de milho e o silicato de sódio, em pH na faixa alcalina. Em seguida, foi realizada a flotação reversa da apatita em $\text{pH} = 5,5$, utilizando-se os ácidos fosfórico e cítrico, separadamente.

Os resultados mostraram que com a utilização do ácido fosfórico como depressor, foi possível obter concentrados de apatita com teor e recuperação de P_2O_5 de 33,5% e 85,3%, respectivamente. Já com o ácido cítrico como depressor, o concentrado de apatita apresentou um teor de P_2O_5 igual a 34% e recuperação de P_2O_5 de 80,4%.

Em estudos semelhantes, ALBUQUERQUE *et al.* (2011) constataram que a separação seletiva entre apatita e calcita da mina de Itataia é possível através da flotação coletiva da apatita e calcita, seguida da flotação da calcita utilizando-se os ácidos fosfórico e cítrico como depressores da apatita, confirmando os resultados obtidos por LOUZADA *et al.* (2010). No entanto, os resultados mostraram que com a utilização do ácido cítrico como depressor foi possível obter concentrados de apatita com teores e recuperações de P_2O_5 superiores (32,5% e 87,3%, respectivamente), comparando-se com a utilização do ácido fosfórico (27,9% e 87,6%, respectivamente). Desta forma, os autores mostraram que o ácido cítrico mostrou-se mais seletivo que o fosfórico, entretanto para obtenção de $\text{pH} = 5,5$ foi necessário uma quantidade bem maior de ácido cítrico que de ácido fosfórico.

Para a flotação coletiva da apatita e calcita foram utilizados parâmetros estabelecidos nos estudos realizados por ALBUQUERQUE (2010), ou seja, óleo de soja (1200 g/t) como coletor, Flotanol D25 (25g/t) como espumante e $\text{pH} = 9,5$. Também foi avaliada por ALBUQUERQUE (2010) a rota de flotação da calcita, na presença de dióxido de carbono, seguida de flotação da apatita. Para isso, foram realizados testes de

flotação de calcita utilizando inicialmente dióxido de carbono (CO₂) no condicionamento e também na etapa de aeração da polpa em substituição ao ar. Os resultados mostraram que utilizando uma concentração baixa do óleo de soja (120 g/t) é possível obter-se um concentrado final de apatita com teor de P₂O₅ de 32,5%, para uma recuperação de 85,5%. O autor afirma que a razão do bom desempenho desta rota está relacionada à mudança do seu potencial zeta, que passa de negativo para positivo na presença de CO₂, o que acarretou um aumento da adsorção do oleato de cálcio.

III.2.2. Estudos de reagentes e processos alternativos

Além dos reagentes tradicionalmente utilizados, diversos estudos têm sido realizados com o objetivo de se encontrar reagentes alternativos que possam melhorar a eficiência dos processos, bem como diminuir seus custos. Assim, ZHENG E SMITH (1997) estudaram diversos tipos de depressores para a dolomita, na flotação de minérios fosfáticos da Flórida. Dentre os depressores testados, pode-se citar: carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, ácido cítrico, carboximetilcelulose (CMC) e o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA). Os resultados mostraram que o EDTA promoveu a flotação da dolomita, ao invés de deprimir. A utilização do ácido cítrico (40 mg.L⁻¹), em pH entre 9,0 e 10,0, bem como a CMC (20 mg.L⁻¹), em pH entre 8,2 e 9,9, apresentaram-se como bons depressores para a dolomita. Os autores afirmam que o efeito depressor do ácido cítrico pode ser ocasionado pelos grupos carboxilatos que se adsorvem quimicamente nos sítios ativos da superfície mineral. Já para a CMC, os autores afirmam que o tamanho da molécula e a presença de vários grupos carboxilatos, capazes de se ligarem aos átomos de cálcio e magnésio presentes na superfície do mineral, podem ser os responsáveis pela não adsorção do coletor.

Os estudos apresentados por HU e XU (2003) mostraram a influência do coletor anfótero ácido α -benzol-amino-benzil-fosfórico (BABP) cuja estrutura química é R₁(R₂NH)CHPO(OH)₂, onde R₁ e R₂ são anéis benzênicos, na flotação da apatita e calcita. Os resultados revelam que a calcita apresentou flotabilidade de 90% em pH 9,5, enquanto a apatita apresentou baixa flotabilidade, confirmando uma região ótima para a separação seletiva entre a apatita e calcita, utilizando-se o coletor anfótero BABP.

De acordo com COSTA (2012) a Amazônia possui quantidade considerável de óleos vegetais cujas propriedades os qualificam como fortes candidatos a serem utilizados como reagentes na flotação de minérios. Estes óleos vegetais apresentam como vantagens

a alta disponibilidade na floresta amazônica, o alto rendimento e grande disponibilidade, além de serem insumos oriundos de fontes renováveis e biodegradáveis, o que evitaria problemas de agressão ao meio ambiente. Com base nisso, o autor estudou a potencialidade da aplicação de espécies amazônicas (buriti, maracujá, inajá, castanha do Pará, andiroba e açaí) como reagentes coletores na flotação do minério fosfático de Itataia-CE. Dentre os óleos vegetais avaliados, o que apresentou melhor resultado foi o óleo de semente de maracujá, com uma concentração de 1353 g/t na faixa de pH entre 8,6 a 11,4.

III.2.2.1. Óleo de jojoba, rico em ácido gondoico

O ácido gondoico (eicosenoico) é um ácido graxo monoinsaturado, semelhante ao ácido oleico (C18:1), porém com 20 carbonos em sua cadeia, estando presente em grande quantidade em poucos óleos de origem animal (baleia cachalote) e vegetal. O óleo da baleia cachalote foi bastante utilizado no passado, nas indústrias de cosméticos e lubrificantes. Entretanto o seu uso foi proibido em muitos países na década de 70, devido à ameaça de extinção da espécie. Assim, os óleos de origem vegetal, como o óleo de jojoba, passaram a ser utilizados com maior frequência em substituição ao óleo de baleia (GISSER *et al.*, 1975, GUNSTONE, 1990).

A jojoba (*Simmondsia chinensis*) é um arbusto de comprimento variando entre 60 e 90 cm, com folhas de cor verde azulada e frutos com sementes castanhas escuras, semelhantes aos grãos de café (WISNIAK, 1994). Esta espécie vegetal é bastante resistente à variação de temperatura e necessita de pouca quantidade de água para a sobrevivência, sendo naturalmente encontrada em desertos, como no noroeste do México e no sudoeste dos EUA. Entretanto, a jojoba tem atraído a atenção de diversas indústrias nos últimos 30 anos, já que o seu óleo possui composição química similar ao óleo de baleia (TOBARES *et al.*, 2004; KAUL, *et al.*, 2009). Assim, o seu cultivo está se tornando cada vez mais popular em regiões semiáridas de diversos países, como EUA, México, Costa Rica, Chile, Argentina, Paraguai, Brasil, Sudão, Kenia, Tanzânia, Zimbábue, África do Sul, Israel, Índia, Itália, Espanha, Havaí e Austrália (GUNSTONE, 1990, WISNIAK, 1994).

Um fator que tem contribuído para a disseminação do cultivo da jojoba é a sua elevada produtividade, que após 4 a 5 anos é de aproximadamente 200 kg de sementes por hectare, aumentando para 3000 kg de sementes por hectare após 11 a 12 anos de

produção, tendo uma vida útil que varia entre 40 e 100 anos. Outras vantagens do cultivo da jojoba é que o seu crescimento ocorre facilmente em solos de baixa fertilidade, necessitando de pouca quantidade de água, além de não ser afetado por pragas e doenças (GUNSTONE, 1990). Desta forma, a produção em escala comercial das sementes e do óleo de jojoba tem sido uma prática comum nos EUA, México, Israel, Índia e Argentina. Na Argentina, por exemplo, a produção comercial do óleo de jojoba já é uma importante atividade econômica nas regiões semiáridas das províncias de La Rioja e Catamarca (TOBARES *et al.*, 2004). Já na Índia, apesar dos institutos de pesquisa “Central Arid Zone Research Institute” e “Central Salt and Marine Chemical Research Institute” realizarem estudos do cultivo da jojoba desde a década de 60, a sua comercialização só foi iniciada recentemente, na cidade de Rajasthan (KAUL, *et al.*, 2009).

As sementes produzidas pela jojoba contêm cerca de 50% em peso de óleo, que é o dobro da quantidade extraída pela cultura de soja e pouco maior do que a maioria das culturas de oleaginosas (ABU-ARABI *et al.*, 2000). Este óleo extraído das sementes da jojoba é biodegradável, inodoro, de cor amarelo claro e é composto principalmente por ácidos e álcoois graxos de cadeias longas monoinsaturadas com 18, 20, 22 e 24 átomos de carbono (TOBARES *et al.*, 2003), que combinados originam ésteres de cadeia linear com duas insaturações (Figura III.1) contendo 38 a 44 átomos de carbono (GUNSTONE, 1990).

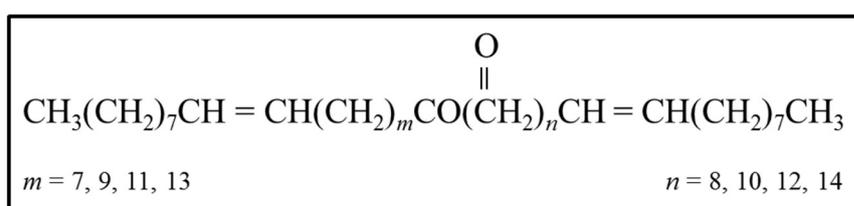


Figura III. 1- Estrutura química do óleo de jojoba (BOUAID *et al.*, 2007)

A Tabela III.1 apresenta a composição de diferentes óleos de jojoba, onde é possível observar que o principal ácido graxo presente é o gondoico, também conhecido como ácido eicosenoico. Os principais álcoois graxos presentes são o eicosenol e o docosenol. Assim, o óleo de jojoba possui características diferentes dos demais óleos vegetais, que apresentam principalmente ácidos graxos com 16 e 18 átomos de carbono, e possuem triglicerídeos em sua estrutura química (BOUAID *et al.*, 2007).

Tabela III. 1 - Composição dos principais ácidos e álcoois graxos presentes nos óleos de jojoba oriundos de diferentes origens.

Autores / Origem do óleo de jojoba (*)	Ácidos Graxos (%)				Álcoois Graxos (%)			
	Oleico (C18:1)	Gondoico (C20:1)	Erúxico (C22:1)	Outros	Eicosenol (C20:1a)	Docosenol (C22:1a)	Tetracosenol (C24:1a)	Outros
GUNSTONE (1990) *	10,0	71,0	14,0	5,0	44,0	45,0	9,0	2,0
TOBARES <i>et al.</i> (2004) **	8,5 a 12,5	72,6 a 75,4	10,3 a 15,5	-	32,3 a 46,9	44,9 a 54,4	7,2 a 13,0	-
PERILLO e MAESTRI (2005) **	10,1	72,5	14,8	2,6	42,0	48,0	9,0	1,0

* EUA, ** Argentina

As principais aplicações do óleo de jojoba e de seus derivados são nas indústrias de cosméticos, farmacêuticas e de lubrificantes, mas também podem ser utilizados na fabricação de ceras (móveis e pisos) e de velas de longa duração. Entretanto diversos estudos têm sido desenvolvidos nos últimos anos demonstrando a potencialidade deste óleo vegetal como fonte alternativa de energia renovável, como o biodiesel (SELIM *et al.*, 2003, BOUAID *et al.*, 2007). Estudos recentes realizados por AL-WIDYAN e AL-MUHTASEB (2010), além de confirmar a potencialidade da utilização do óleo de jojoba como biocombustível, também mostraram que o subproduto da sua extração (sementes de jojoba prensadas) pode ser utilizado com sucesso tanto para combustão direta, em substituição à madeira de reflorestamento, como para a produção de biogás, após o processo de digestão anaeróbia.

No entanto, a utilização do óleo de jojoba e de seus principais componentes como reagente no processo de flotação de minérios tem recebido pouca atenção, não existindo muitos estudos neste sentido. Por exemplo, a patente de YOUNG *et al.* (2008) mostra a utilização de diversos óleos (animais, vegetais e essenciais), dentre eles o óleo de jojoba, como co-coletores (reagentes auxiliares ou extensores) na flotação de minério de calcopirita contendo molibdenita, comparando-se a um teste padrão utilizando-se reagentes tradicionais como ditiofosfato e xantato (coletores), óleo diesel (extensor) e espumante (Nalco 9743) em pH 10,3. Foi avaliada a adição do óleo de jojoba através de duas formas: combinado com os reagentes tradicionais e apenas o óleo de jojoba com o

espumante. Os resultados mostraram que a utilização do óleo de jojoba, nas duas formas, promoveu aumento dos teores e recuperações de cobre e molibdênio para valores aceitáveis. Entretanto, estes valores foram inferiores aos resultados obtidos utilizando-se apenas os reagentes tradicionais na flotação de minérios sulfetados.

De acordo com KNOCKE *et al.* (1975) os ácidos graxos saturados e insaturados com 20 e 22 átomos de carbono ou a mistura destes com ácidos graxos com 18 átomos de carbono podem ser utilizados com sucesso como coletores na flotação de minério fosfático. Entretanto, ZHANG *et al.* (2008) afirmam que os ácidos graxos insaturados (palmitoleico e erúcido) e os ácidos graxos saturados não apresentaram resultados satisfatórios na flotação de minério fosfático da Flórida (EUA). Os autores compararam onze diferentes ácidos graxos de cadeia hidrocarbônica longa (12 a 22 átomos de carbono), sendo seis ácidos graxos insaturados (Palmitoleico 98% - C16:1, Oleico 99% - C18:1, Oleico 71% - C18:1, Linoleico 99% - C18:2, Eicosenoico 98% - C20:1 e Erúcido 90% - C22:1) e cinco ácidos graxos saturados (Láurico - C12:0, Mirístico - C14:0, Palmítico - C16:0, Estearico - C18:0 e Behênico - C22:0). Os testes de flotação foram conduzidos em pH 8,9 a 9,2, utilizando-se 1,6 lb/ton do ácido graxo e 0,96 lb/ton de óleo combustível. Foi avaliada também a influência do silicato de sódio (0,5 lb/ton).

Os resultados mostraram que, utilizando-se os dois ácidos oleicos, o ácido linoleico e o ácido eicosenoico, na ausência de silicato de sódio, os concentrados apresentaram teores de P_2O_5 da ordem de 15 a 21% e recuperações de P_2O_5 variando entre 82 e 87%. Já os estudos na presença do silicato de sódio, mostraram que os ácidos eicosenoico, linoleico e oleico, apresentaram resultados semelhantes, com teores mais elevados de P_2O_5 (20 a 25%) e elevadas recuperações de P_2O_5 (78 a 82%). Assim, os ácidos graxos que apresentaram melhores ações coletoras para o fosfato em questão, nas condições estudadas, foram os ácidos oleicos (C18:1) e o ácido linoleico (C18:2), que estão presentes no óleo de soja, e o ácido eicosenoico (C20:1) ou gondoico, que está presente em grande quantidade no óleo de jojoba.

III.3. Propriedades superficiais de minerais semissolúveis

III.3.1. Hidrofobicidade

O processo de flotação baseia-se na propriedade diferenciadora denominada hidrofobicidade das superfícies minerais. A seletividade do processo está ligada ao fato de que as superfícies minerais de diferentes espécies apresentam diferentes graus de hidrofobicidade, podendo ser hidrofílica (maior afinidade com a água) ou hidrofóbica (menor afinidade com a água). Estas características superficiais podem ser alteradas através da adição criteriosa de surfactantes.

A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa, medido convencionalmente na fase líquida (Figura III.2). Quando este ângulo é estabelecido, admite-se que as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás estão em equilíbrio e mutuamente saturadas.

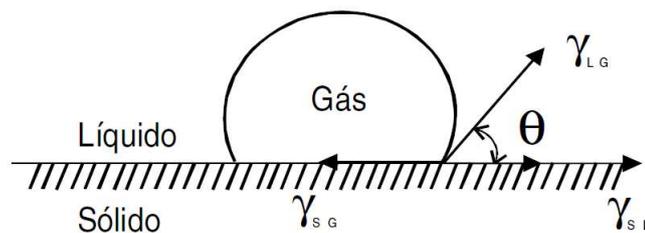


Figura III. 2 - Ângulo de contato entre as fases sólida, líquida e gasosa

Segundo FUERSTENAU e RAGHAVAN (1976) a hidrofobicidade está baseada em condições termodinâmicas, e foi definida por Dupré (Equação 1) como a variação da energia livre (ΔG) resultante da substituição de uma unidade de área da interface sólido-líquido pela interface sólido-gás. Para que ocorra a formação desta nova interface de forma espontânea, é necessário que haja uma diminuição da energia livre do sistema, ou seja, a energia livre da nova interface (sólido-gás) deve ser menor que a soma das energias livres existentes nas interfaces antes da adesão.

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (1)$$

onde ΔG é a variação da energia livre do sistema e γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} são as tensões superficiais nas interfaces sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, respectivamente.

A condição geral de equilíbrio para as três fases é dada pela equação de Young (Equação 2) (ADAMSON e GAST, 1997):

$$\gamma_{SG} = \gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta \quad (2)$$

onde θ é o ângulo de contato, o qual reflete o grau de afinidade da superfície mineral pelo ar (ou de rejeição pela água), sendo definido como o ângulo que o plano da interface líquido-gás forma com a superfície sólida.

Combinando-se a equação de Young (Equação 2) com a equação de Dupré (Equação 1) obtêm-se a equação de Young-Dupré (ADAMSON e GAST, 1997), a qual fornece o critério termodinâmico para a flotação, como mostra a Equação 3:

$$\Delta G = \gamma_{LG} (\cos \theta - 1) \quad (3)$$

De acordo com ADAMSON e GAST (1997) a adesão bolha-partícula e subsequente flotação é possível se a variação da energia interna livre da ligação for negativa, ou seja, quanto mais negativo o valor de ΔG maior será a probabilidade de flotação da partícula.

III.3.2. Solubilidade e geração de carga na superfície de minerais semissolúveis

O entendimento dos fenômenos que ocorrem na interface sólido-líquido é de extrema importância para se conseguir o controle de um processo de flotação. Nessa interface ocorrem fenômenos como a formação da dupla camada elétrica e a adsorção de reagentes. O modelo da dupla camada elétrica amplamente aceito considera a região próxima à superfície como sendo composta de duas partes. A primeira, constituída por uma camada compacta de íons ligados à superfície por adsorção específica ou eletrostática e a segunda, uma camada difusa onde os íons necessários à neutralização estão distribuídos de modo que sua concentração decresce exponencialmente com o afastamento da superfície da partícula (GILEADI, 1975).

A contribuição de GRAHAME (1947) ao modelo atual consistiu em, ao considerar os efeitos de adsorção específica, subdividir a camada de Stern em duas partes, caracterizadas por dois planos. O Plano Interno de Helmholtz (PIH) que passa pelo centro dos íons desidratados e especificamente adsorvidos e o Plano Externo de Helmholtz

(PEH) onde estão adsorvidos os cátions hidratados (contra-íons), de carga contrária à superfície e que coincide com a camada de Stern. BOCKRIS (1970) contribuiu para modelo atual, demonstrando que grande parte da superfície deve estar recoberta por uma camada de moléculas de água, com pequena constante dielétrica devido à imobilidade a que estão submetidas. Uma associação entre os fenômenos de adsorção e as cargas elétricas e potenciais acima mencionados pode ser observada na Figura III.3, elaborada por OLIVEIRA (1986).

Assim, pode-se esperar que os íons no interior da camada de Stern estejam rigidamente ligados à superfície e que aqueles presentes no próprio plano de Helmholtz tenham uma imobilidade que permitam resistir ao cisalhamento. Considera-se que o plano de cisalhamento está na camada difusa, um pouco além do PEH, e que o potencial medido nesse plano de cisalhamento é denominado potencial zeta.

As espécies iônicas que determinam o potencial de superfície são chamadas de íons determinantes de potencial (IDP). Estes íons tem a possibilidade de se movimentar livremente da fase líquida para a fase sólida e vice-versa, até atingir um equilíbrio químico. No caso de sólidos iônicos, como o iodeto de prata, barita, calcita, apatita, fluorita e outros, o surgimento de carga superficial ocorre pela dissolução diferenciada de espécies iônicas da superfície. Assim, as espécies iônicas que compõem o mineral, ou seja, as espécies formadas na fase líquida, além do H^+ e OH^- são os IDPs. Por exemplo, para a calcita ($CaCO_3$), os íons determinantes de potencial são Ca^{2+} , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- e HCO_3^{2-} (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 1976). Já para minerais de composição mais complexa, como a fluorapatita, todos os cátions e ânions presentes no sistema (H^+ , OH^- , Ca^{2+} , $CaOH^-$, PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$, F^- , e outros) são considerados IDPs (MONTE e PERES, 2010).

O valor da atividade desses íons, para a qual a carga de superfície é nula, é denominado ponto de carga zero (PCZ). O potencial de superfície não pode ser medido diretamente, mas em condições de força iônica constante e na ausência de adsorção específica, as variações do potencial zeta refletem as variações do potencial de superfície. Portanto, se ocorrer apenas adsorção de íons determinantes de potencial, as condições em que o potencial zeta se anula (ponto isoelétrico) coincidem com as do ponto de carga zero (FUERSTENAU e RAGHAVAN, 1976).

MISHRA (1978) relacionou importantes considerações a respeito da carga superficial da calcita e da apatita:

- i. na ausência de adsorção específica os íons H^+ e OH^- são responsáveis pela determinação do potencial na superfície da apatita e da calcita;
- ii. o ponto isoelétrico da apatita variou numa faixa de pH entre 3,5 e 6,7, dependendo do grau de pureza da apatita, enquanto o da calcita ocorre em pH igual a 8,2;
- iii. o potencial zeta da apatita varia com o tempo de contato do mineral em suspensão aquosa, sendo o grau de variação influenciado pela composição da solução eletrolítica na qual o mineral está suspenso.

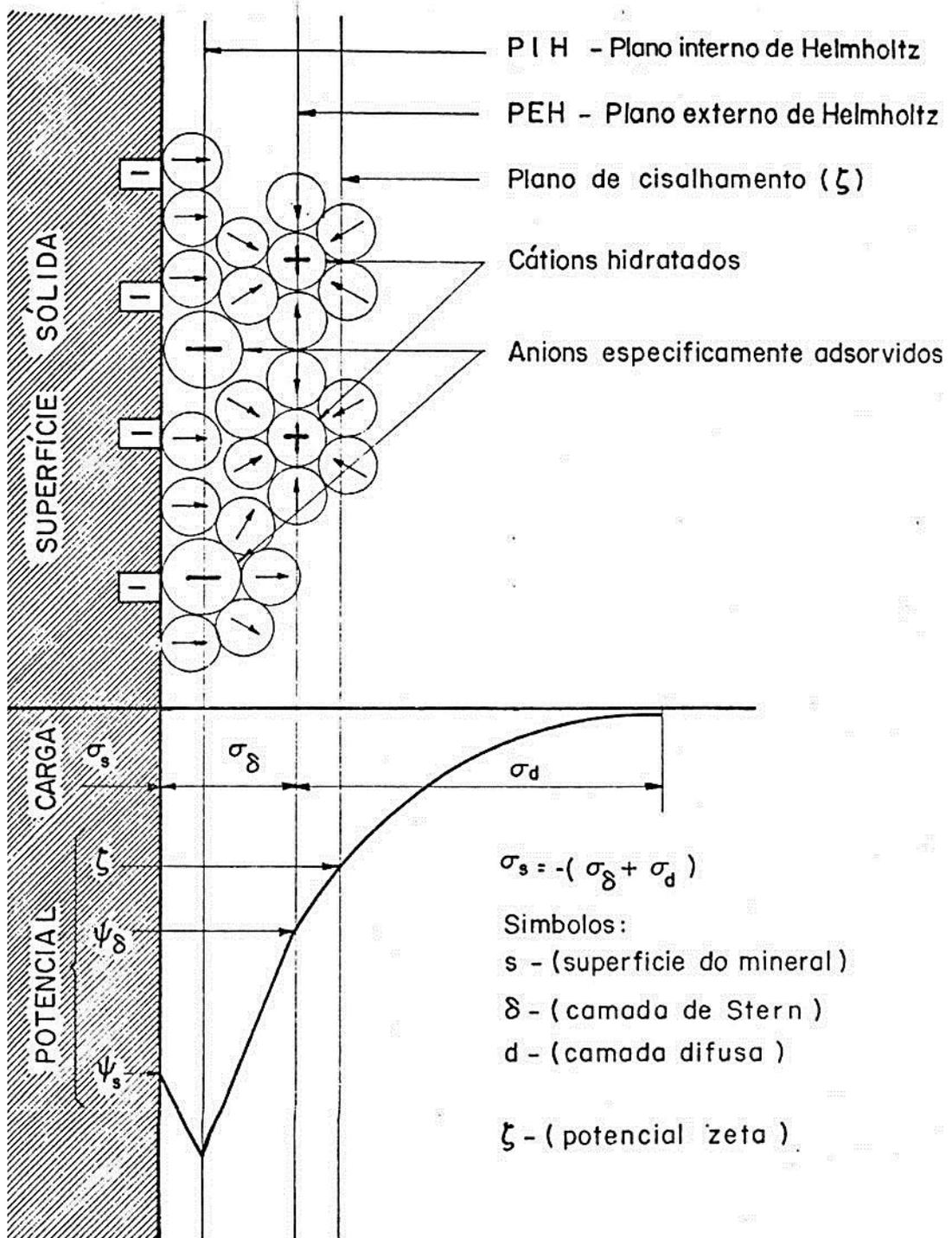


Figura III. 3 - Modelo de Stern – Grahame e Brockris para a dupla camada elétrica (OLIVEIRA, 1986)

Baseado nestas considerações, OFORI AMANKONAH e SOMASUNDARAN (1985) realizaram estudos para avaliar a influência das espécies minerais dissolvidas nas propriedades superficiais da apatita e calcita. Para isso foram avaliados os comportamentos eletrocinéticos em sistema aberto (na presença de CO₂ atmosférico), através de medições de potencial zeta em função do pH dos minerais em água e também em sobrenadante do outro mineral, ou seja, apatita na presença dos íons dissolvidos da calcita e, calcita na presença dos íons dissolvidos da apatita. Os resultados mostraram que os pontos isoelétricos desses minerais se alternam quando em contato com o sobrenadante do outro mineral, já que os pontos isoelétricos da calcita e apatita em água foram 10,5 e 7,4, respectivamente. Mas quando condicionados em sobrenadante um do outro, os valores passaram para 7,8 e 10,3, respectivamente. Os autores atribuem esta variação do ponto isoelétrico da apatita e da calcita à precipitação de um mineral na superfície do outro.

As propriedades de solubilidade dos minerais semissolúveis são importantes para a flotação devido ao fato de determinarem a composição química da fase aquosa e a carga da interface, afetando diretamente as reações das espécies dissolvidas com os reagentes de flotação (PUGH e STENIUS, 1985). Assim, a solubilidade parcial destes minerais é suficiente para que grande quantidade de íons da rede cristalina seja liberada para a polpa, podendo adsorver-se na superfície de outros minerais, bem como reagir com o coletor (aumentando o consumo) e comprometer a seletividade do processo de flotação (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976). Desta forma, GUIMARÃES e PERES (1999) avaliaram o efeito dos íons cálcio, magnésio, fosfato e fluoreto na flotação de barita e apatita provenientes do complexo de Barreiro (Araxá-MG). Em ambos os casos, a recuperação decresceu significativamente com o aumento da concentração dos íons da polpa. Assim, foram definidos limites de tolerância dos principais íons presentes na flotação da apatita: 30mg/L de magnésio, 20 mg/L de cálcio, 10 mg/L de íons fosfatos e fluoretos. Resultados semelhantes foram obtidos nos estudos realizados por SANTOS *et al.* (2010), onde foi constatado que a presença de íons cálcio, magnésio, fluoreto e fosfato afetam significativamente a performance da flotação da apatita.

Estudos foram realizados por AQUINO (1987) para avaliar a influência da composição iônica de uma amostra da água de Itataia sobre a recuperação de P₂O₅ no processo de flotação do fosfato. Foram comparados os resultados da flotação utilizando uma amostra da água do CDTN com os resultados utilizando uma amostra da água da

barragem de Itataia. Foi constatado que a maior quantidade de íons presentes na água de Itataia (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , Cl^-), quando comparada com a água do CDTN, foi responsável pela diminuição significativa da recuperação de P_2O_5 na flotação direta, que reduziu de 94,5% (água do CDTN) para 50,3% (água de Itataia). O autor relacionou ainda, a presença dos íons individualmente na água com a recuperação de P_2O_5 , e sugeriu a seguinte ordem de influência: $Al^{3+} > Mg^{2+} > Ca^{2+} > Fe^{2+} > K^+ > Na^+ > Cl^- > SO_4^{2-}$.

III.3.3. Mecanismos de adsorção de ácidos graxos em minerais semissolúveis

O estudo dos mecanismos de adsorção de coletores aniônicos em minerais semissolúveis tem se mostrado como uma importante ferramenta para o entendimento do processo de flotação de minérios fosfáticos.

Os ácidos graxos são os coletores mais utilizados na flotação de minerais de cálcio como apatita, calcita e dolomita. Para que a separação desses minerais seja efetiva é necessário ocorrer a adsorção seletiva dos ácidos graxos na interface mineral/solução (HANUMANTHA RAO e FORSSBERG, 1991). Essa adsorção ocorre principalmente por mecanismos químicos (quimissorção), através da reação específica do coletor (íons carboxilatos) com os íons Ca^{2+} da superfície dos minerais, produzindo complexos de carboxilato de cálcio (PEREIRA e BRANDÃO, 1992). Em outras situações, pode ocorrer adsorção de origem física, com base, por exemplo, nas forças eletrostáticas (reação não específica). Outro mecanismo sugerido de adsorção dos ácidos graxos nos minerais semissolúveis é a precipitação superficial, onde os cátions metálicos liberados em solução pelos minerais reagem com o coletor a uma distância muito próxima da superfície, formando um precipitado hidrofóbico nas superfícies dos mesmos.

Estes mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo para um dado sistema carboxilato/mineral, mas a predominância de um deles determinará o grau de hidrofobicidade da partícula mineral (MARTINS, 2009). Entretanto, alguns fatores interferem na adsorção de coletores na superfície de minerais semissolúveis, e consequentemente na flotação dos mesmos (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976):

- Propriedades superficiais dos minerais: características físicas, composição química e estrutura cristalina;
- Características do coletor: grupos funcionais, comprimento da cadeia hidrocarbônica e concentração;

- Composição ionomolecular da fase aquosa, que depende de outras propriedades relevantes da solução, como temperatura, pH, força iônica, presença de várias espécies minerais dissolvidas e de seus produtos de reação bem como dos íons do coletor em solução.

MISHRA (1982) estudou a flotabilidade da apatita e calcita de Christmas Island em diferentes valores de pH, utilizando oleato de sódio como coletor ($1,1 \times 10^{-3}$ M) e sem a adição de depressor. A flotabilidade da calcita foi máxima na faixa de pH entre 5 e 11. Já a flotabilidade da apatita foi de apenas 10% em pH = 5, aumentando rapidamente com a elevação do pH (entre 6 e 7), chegando a máxima flotabilidade em pH = 8. Desta maneira, foi possível separar seletivamente a apatita da calcita sem a utilização de depressor, na faixa de pH entre 5 e 6. Analisando as curvas de potencial zeta destes minerais, o autor sugere uma quimissorção entre a apatita e os íons oleato do coletor para valores maiores que o ponto isoelétrico (PIE) da apatita (PIE = 3,5). O mesmo acontece para a calcita, que apresenta PIE = 8,2. Entretanto na região onde a calcita é positivamente carregada (abaixo do PIE), forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela flotabilidade da calcita, mas a reação de quimissorção entre os íons cálcio da superfície da calcita e os íons oleato também acontece simultaneamente.

Similarmente, HANNA e SOMASUNDARAN (1976) mostraram que a adsorção física (atração eletrostática) do ácido oleico na superfície da fluorita é o mecanismo predominante para baixos valores de pH. Já na faixa de pH alcalina o mecanismo de adsorção é químico.

Estudos realizados por LU *et al.* (1998), compararam a adsorção do oleato de sódio em minerais semissolúveis (apatita, calcita e fluorita), através de espectroscopia no infravermelho (FTIR), e constataram diferenças na adsorção destes minerais. Ao variar a concentração de equilíbrio do oleato, abaixo da concentração necessária para a formação de uma monocamada (2×10^{-6} a 2×10^{-5} mol.L⁻¹), observaram que na fluorita ocorreu a maior adsorção (constante em toda a faixa estudada), seguida da calcita e da apatita, onde as adsorções foram crescentes com a elevação da concentração. Os autores atribuem estas diferenças às densidades dos sítios de cálcio dos minerais, que apresentaram os seguintes valores: 12,9 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ (fluorita), 8,24 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ (calcita) e 6,57 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ (apatita). Com isso, concluíram que ocorre uma adsorção química em baixas concentrações de oleato de sódio.

Para a região que excede a monocamada, LU *et al.* (1998) mostraram que a máxima adsorção para a fluorita, calcita e apatita foram aproximadamente $300 \mu\text{mol.m}^{-2}$, $100 \mu\text{mol.m}^{-2}$ e $11 \mu\text{mol.m}^{-2}$, respectivamente. Nesta região, os autores sugeriram que o processo de adsorção estaria ligado à precipitação de dioleato de cálcio, $\text{Ca}(\text{R-COO})_{2(s)}$, na superfície dos minerais. A baixa densidade de adsorção de oleato na superfície da apatita pode ser justificada pelo seu produto de solubilidade extremamente baixo ($6,30 \times 10^{-137}$) e pela pequena concentração de íons cálcio ($2,13 \times 10^{-8}$) em solução, para formar o dioleato de cálcio. A diferença na densidade de adsorção nas superfícies da calcita e fluorita foi justificada pela cinética de dissolução desses minerais. Os autores também constataram que o pH e a temperatura influenciaram significativamente a adsorção do oleato na superfície da apatita.

HANUMANTHA RAO e FORSSBERG (1991) avaliaram o fenômeno de interação mineral/oleato estudando a adsorção através de isoterma, infravermelho (FTIR) e potencial zeta, para os minerais semissolúveis, tais como calcita, apatita, fluorita e scheelita. Os autores observaram a formação de monocamada superficial no caso da calcita, e de bicamada nos casos da apatita, fluorita e scheelita, antes da precipitação do oleato de cálcio na superfície dos minerais. Este mecanismo tem sido sugerido por alguns autores como o mecanismo de adsorção do oleato nos minerais semissolúveis.

Estudos foram realizados por PUGH e STENIUS (1985) da flotabilidade de minerais semissolúveis (calcita, apatita e fluorita) utilizando oleato de sódio como coletor. Os resultados indicaram uma correlação entre a flotabilidade e a concentração da espécie ionomolecular. A máxima flotabilidade da apatita ($7 \times 10^{-5} \text{ M}$) e da fluorita ($2 \times 10^{-5} \text{ M}$) foram obtidas na faixa de pH entre 8 e 10, que, de acordo com o diagrama de distribuição das espécies do oleato, é a região onde apresenta a máxima concentração da espécie ionomolecular ($[\text{RCOO}]_2\text{H}^-$).

Como sugerido por HANNA e SOMASUNDARAN (1976), a estrutura cristalina dos minerais semissolúveis pode interferir no processo de flotação dos mesmos. Desta forma, os estudos realizados por RODRIGUES e BRANDÃO (1992), para correlacionar as características cristaloquímicas com a flotabilidade de diversas apatitas brasileiras (Capim Grosso-BA, Tapira-MG, Catação-GO, Monteiro-PB, Itaitia-CE e Igarassu-PE), utilizando oleato de sódio como coletor, mostraram que as apatitas que apresentaram os menores índices de cristalinidade (IC), Itaitia (IC = 7,96) e Igarassu (IC = 4,53),

apresentaram baixa flotabilidade em toda a faixa de pH estudada. O oposto ocorre com as apatitas com elevados índices de cristalinidade. Para elevar a flotabilidade das apatitas com baixa cristalinidade e para que possam atingir os mesmos níveis de flotabilidade das apatitas de elevada IC, os autores sugerem o aumento considerável da concentração do coletor. Com isso, foi estabelecida uma ordem de flotabilidade da apatita de acordo com a origem do depósito: ígneo > metamórfico > sedimentar.

Os autores atribuem estes resultados a dois fatores: Formação de ligação química estável, a partir da interação entre os cátions metálicos da rede cristalina da apatita (principalmente o Ca^{2+}) e os íons carboxilatos do coletor, que no caso das apatitas com elevado IC estariam fortemente aderidas à superfície. Já para apatitas com baixo IC, esta adsorção seria prejudicada pela sua elevada solubilidade, fazendo com que os íons carboxilatos interajam com os cátions metálicos em solução, e desta forma precipitem antes de serem adsorvidos na superfície da apatita. Outro fator sugerido pelos autores seria o desprendimento da película do coletor adsorvida com o condicionamento, favorecido pela alta solubilidade da superfície do mineral, diminuindo a hidrofobicidade das apatitas com baixo índice de cristalinidade.

A microscopia de força atômica tem se mostrado uma técnica importante para avaliar os detalhes dos mecanismos de dissolução dos minerais semissolúveis e da adsorção do oleato nas superfícies destes minerais. Por exemplo, PAIVA *et al.* (2011b) utilizaram o Microscópio de Força Atômica (AFM) para estudar a adsorção do oleato de potássio na superfície da apatita e a formação de precipitados de cálcio na superfície deste mineral. As análises de AFM foram realizadas *in situ*, ou seja, o cristal de apatita não foi retirado do porta amostra do equipamento para ser condicionado. Os autores compararam microtopografias em 3D (tridimensional) e histogramas da apatita imersa em solução de KNO_3 10^{-4}M (eletrólito), antes e depois do equilíbrio com a solução contendo oleato de potássio ($4 \times 10^{-3}\text{M}$) em $\text{pH} = 8,0$. Os resultados sugerem uma adsorção do oleato de potássio na superfície da apatita, já que na presença do oleato foram observadas uma maior rugosidade e também maior altura média da superfície. Os autores sugeriram que esta adsorção ocorre na forma de monocamada, corroborando com os resultados obtidos por LU *et al.* (1998), que utilizaram a espectroscopia no infravermelho (FTIR) para obter a mesma constatação.

PAIVA *et al.* (2011b) também avaliaram a influência dos íons cálcio (nitrato de cálcio em concentração igual a 2×10^{-4} M) neste mesmo sistema. Assim, foram comparadas as microtopografias em 3D (tridimensional) e histogramas da altura de superfícies de apatita imersa na presença do eletrólito, antes e depois do equilíbrio com a solução contendo oleato de potássio e nitrato de cálcio em pH = 8,0. Foi possível observar que a presença dos íons cálcio promoveu um aumento significativo da rugosidade (18,15 nm para 78,20 nm) e da altura média (63,03 nm para 288,04 nm) da superfície da apatita. Desta forma, os autores observaram a precipitação do colóide dioleato de cálcio na superfície do mineral. De acordo com PAIVA (2011) o efeito da precipitação e a presença do colóide dioleato de cálcio provocam modificações significativas das propriedades físico-químicas da apatita, afetando a sua hidrofobicidade.

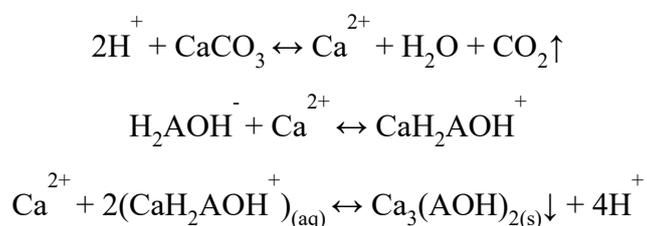
III.3.4. Mecanismos de depressão dos minerais semissolúveis

Alguns estudos têm sido realizados para explicar a eficácia de depressores como o ácido fosfórico, na separação seletiva entre apatita e os carbonatos utilizando-se a flotação reversa, onde a apatita é deprimida e os carbonatos flotados. Assim, JOHNSTON e LEJA (1978) sugeriram que a ação depressora do ácido fosfórico na superfície da apatita em pH 5,5 a 6,5 foi devida à formação de uma camada hidrofílica na interface fosfato/água das partículas de apatita através de pontes de hidrogênio. Este reagente não deprime a calcita, possivelmente, devido ao desprendimento de CO₂ da superfície, que perturba a interface calcita/água deste mineral, permitindo a adsorção do coletor e conseqüentemente a flotação deste mineral. Esta informação está de acordo com o exposto por TANAKA *et al.* (1987), que afirmam que os íons ortofosfatos adsorvem-se nas superfícies de ambos os minerais, formando pontes de hidrogênio, hidrofílicando-as. Entretanto, na superfície dos carbonatos ocorre a formação de dióxido de carbono que interfere nas pontes de hidrogênio formadas, tornando-as fracas. Assim, tem-se a separação seletiva, sendo as partículas da apatita hidrofílicas deprimidas e as partículas da dolomita hidrofóbicas flotadas.

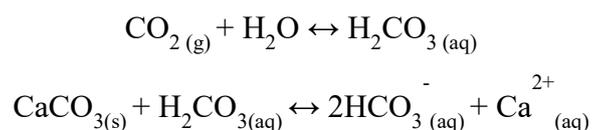
Já a depressão da apatita pelo ácido cítrico, que foi estudado por LOUZADA (2008) e por LOUZADA *et al.* (2009), pode ser ocasionada pela formação do citrato de cálcio que ao se adsorver na superfície do mineral apresenta grupos carboxílicos disponíveis

para formar pontes de hidrogênio com a água tornando-os hidrofílicos (LOUZADA *et al.*, 2010).

De acordo com AL-KHALDI *et al.* (2007) o ácido cítrico reage com a calcita e em valores de pH compreendidos entre 1,8 e 6,0, apresentando as seguintes etapas:



onde A é a espécie $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6$. As reações mostram que a precipitação do citrato de cálcio é dependente do pH. Segundo os pesquisadores, o dióxido de carbono também tem influência na dissolução da calcita:



As reações apresentadas mostram dois mecanismos de dissolução da calcita em presença de ácido cítrico. O primeiro mecanismo refere-se à dissolução do mineral em baixos valores de pH e o segundo mecanismo está relacionado à valores mais altos de pH e pressões parciais de CO_2 mais altas.

IV. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão abordados os materiais e os equipamentos utilizados, as técnicas de caracterização bem como a metodologia utilizada para a realização das pesquisas objeto da presente tese.

IV.1. Materiais

IV.1.1. Minerais e Preparação das amostras

As amostras de apatita e calcita utilizadas neste trabalho foram cedidas pelo Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear (CDTN), provenientes da Mina de Itataia, localizada na cidade de Santa Quitéria-CE.

Para as medições de ângulo de contato os cristais de apatita e calcita foram selecionados aleatoriamente, embutidos a frio em resina epóxi, sendo aguardado um tempo de 48 horas para polimerização. Em seguida, foram realizados lixamentos utilizando-se lixas 400, 600 e 1200 de carbetto de silício. Na etapa seguinte, foram efetuados os polimentos com suspensão de alumina, nas granulometrias 1 μm , 0,3 μm e 0,05 μm , usando-se politriz automática com prato giratório revestido.

Para as medições da mobilidade eletroforética e de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), as amostras de apatita e calcita foram cominuídas em grau de porcelana até que toda a amostra estivesse em granulometria inferior a 37 μm . As amostras utilizadas nos estudos de mobilidade eletroforética foram colocadas em beckers contendo água Milli-Q para deslamagem. Então, a suspensão foi agitada durante alguns minutos e deixada em repouso durante um tempo pré-determinado, calculado pela lei de Stokes, para um tamanho de partícula de 10 μm .

IV.1.2. Reagentes

Os reagentes utilizados no presente estudo foram preparados utilizando-se água ultrapurificada Milli-Q, com resistividade elétrica 18,2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ e pH 5,9.

O óleo de jojoba, utilizado no presente estudo, foi fornecido pela Ferquima Indústria e Comércio Ltda, apresentando os seguintes ácidos graxos: gondoico (69,4%), erúxico (14,3%), oleico (12,4%), palmítico (1,4%), linoleico (0,57%), linolênico (0,28%) e behênico (< 0,1%). Os álcoois graxos não foram analisados pelo fornecedor. Para

utilização na pesquisa, este óleo vegetal foi saponificado sob aquecimento, com sistema de refluxo e agitação contínua, semelhante ao procedimento de saponificação adotado por COSTA (2012). O procedimento para o preparo da solução estoque de óleo de jojoba pode ser visto no Anexo 1. O álcool etílico 95% e o hidróxido de sódio (micropérolas) foram fornecidos pela Vetec.

Os ácidos gondoico (eicosenoico) e erúxico utilizados nos estudos de ângulo de contato foram fornecidos pela Sigma Aldrich, apresentando grau de pureza superior a 99%. Já o ácido oleico P.A. utilizado no presente trabalho foi fornecido pela Vetec. Os procedimentos para o preparo (saponificação) das soluções estoque dos ácidos gondoico, erúxico e oleico estão descritos nos Anexos 2, 3 e 4, respectivamente.

Na realização dos ensaios de mobilidade eletroforética, foram utilizadas soluções de nitrato de potássio analítico da marca Vetec, na concentração de 10^{-3} mol.L⁻¹, para manter a força iônica do meio constante. Como reguladores de pH foram utilizados ácido clorídrico e hidróxido de potássio, ambos em concentração de 10^{-1} mol.L⁻¹, preparados a partir dos reagentes analíticos da marca Vetec.

IV.2. Métodos

IV.2.1. Caracterização das amostras

A composição química das amostras de apatita e calcita utilizadas nesse estudo, apresentada na Tabela IV.1, foi determinada por ensaios de fluorescência de raios-X (FRX), realizados em espectrômetro de fluorescência de raios-X – energia dispersiva da marca Panalytical, modelo AXIOS. As amostras foram preparadas em prensa automática, modelo Vaneox, utilizando-se um molde de 32 mm e uma pressão compactação igual a 20 toneladas por 30 segundos. Como aglomerante, foi utilizado o ácido bórico na proporção 1:0,5. Os resultados semi quantitativos estão expressos em percentual, calculados como óxidos e normalizados a 100%. A determinação da perda por calcinação (PPC) das amostras foi feita em equipamento da marca Leco, modelo TGA-701, utilizando-se duas rampas de aquecimento. A primeira rampa de aquecimento variou de 25 a 107°C com taxa de aquecimento igual a 10°C/min. A segunda rampa de aquecimento variou de 107 a 1000°C com taxa de aquecimento igual a 40°C/min.

Tabela IV. 1 – Composição química das amostras de apatita e calcita utilizadas

Elementos ou compostos	(%)	
	Apatita	Calcita
P ₂ O ₅	29,9	0,03
CaO	58,4	55,0
SiO ₂	4,4	0,27
Fe ₂ O ₃	2,5	0,13
Al ₂ O ₃	1,7	0,10
MgO	0,08	0,07
SO ₃	0,17	0,05
K ₂ O	0,21	0,02
MnO	0,12	0,35
SrO	0,44	0,22
Nb ₂ O ₅	0,22	0,03
Cl	0,02	0,01
Na ₂ O	0,22	ND
PPC*	1,7	43,7

*Perda por calcinação a 1000°C

A composição mineralógica das amostras de apatita (Figura IV.1) e calcita (Figura IV.2) utilizadas no presente estudo foi realizada por ensaios de difração de raios-X (DRX) pelo método do pó, utilizando-se um difratômetro Bruker-D4 Endeavor (radiação CoK α , 35 kV/40 mA). Os espectros foram obtidos variando-se 2 θ de 5 a 80° a uma velocidade de 3°/min com passo de 0,02°. A interpretação qualitativa do espectro foi efetuada por comparação com padrões contidos no banco de dados PDF2 do software Bruker DiffracPlus.

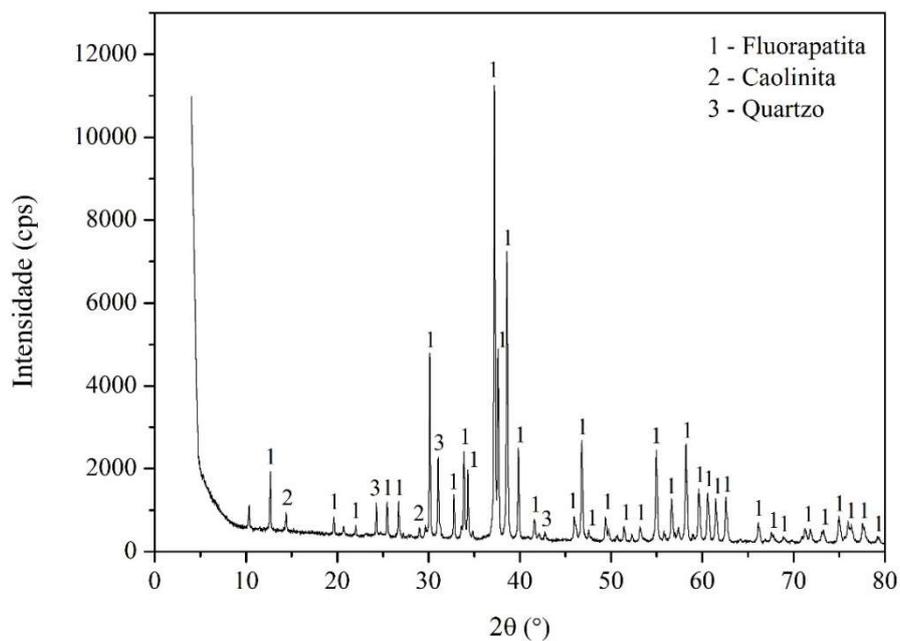


Figura IV. 1 – Difratoograma de raios-X da amostra de apatita

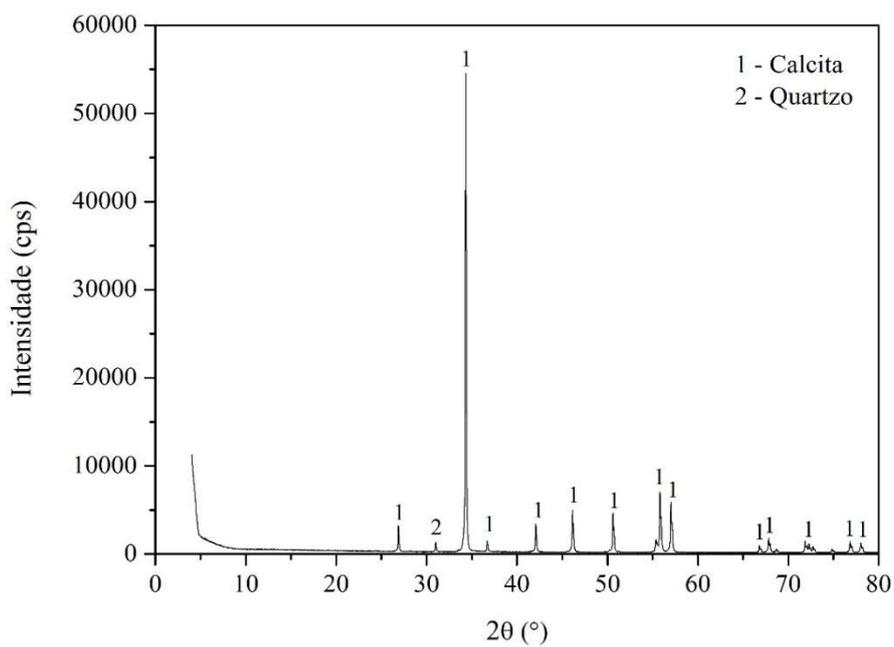


Figura IV. 2 – Difratoograma de raios-X da amostra de calcita

IV.2.2. Ensaios de Ângulo de Contato

O estudo da hidrofobicidade da apatita e calcita foi realizado através de medições do ângulo de contato em um goniômetro Dataphysics, modelo OCA 15 Plus, equipado com câmera CCD, dosador automático e software SCA 20 para análise de imagem. Neste estudo foi utilizada a técnica da bolha cativa, semelhante ao procedimento realizado por DRELICH *et al.* (1996). Desta forma, as superfícies minerais foram posicionadas em uma cubeta de vidro retangular contendo solução em concentração e pH adequados. Em seguida, com o auxílio de uma micro seringa acoplada a uma agulha invertida (em formato de U), que permanecia em contato com a bolha de ar durante toda a medição, foi depositada uma bolha de ar de 4 μL . Para a medição dos ângulos de contato de recuo e avanço, foram adicionados e retirados, respectivamente, pequenos volumes de ar. Após 30 segundos de contato, os ângulos foram medidos em ambos os lados da bolha de ar. Este procedimento foi repetido cinco vezes, em locais diferentes da superfície mineral, obtendo-se o valor médio das cinco repetições. Os valores apresentados neste estudo referem-se sempre ao ângulo de contato de avanço. As medições de ângulo de contato foram realizadas em duplicata, com erro inferior a 5%.

Com o objetivo de remover quaisquer contaminantes adsorvidos nas superfícies dos minerais, entre cada ensaio foi realizado o procedimento de limpeza das superfícies através do polimento com suspensão de alumina 0,05 μm seguida de lavagem exaustiva com água Milli-Q. Em seguida, as amostras foram colocadas em banho de ultrassom, utilizando água Milli-Q, por aproximadamente 10 minutos.

IV.2.3. Ensaios de Mobilidade Eletroforética

Os ensaios de mobilidade eletroforética foram realizados no equipamento da Rank Brothers Ltda, UK, modelo Mark II, equipado com célula plana, eletrodos de platina, prisma giratório e câmera de vídeo. A limpeza da célula era realizada com solução de potassa alcoólica, seguida de lavagem com água Milli-Q. As medições do valor do pH foram realizados em medidor de pH digital Orion, modelo 710A.

Para a obtenção dos valores das mobilidades eletroforéticas da calcita e apatita, 40 mg da amostra (apatita ou calcita) eram dispersadas por agitação magnética em 40 mL de solução de KNO_3 10^{-3} mol.L⁻¹ para manter a força iônica constante. O valor do pH foi

ajustado com NaOH e HCl, durante 5 minutos de condicionamento. Ao término do condicionamento, a suspensão era despejada na célula do equipamento e realizadas as leituras, aplicando-se uma diferença de potencial entre os eletrodos. Com isso eram criados, por eletrosmose, dois fluxos de líquido em sentidos contrários, sendo um nas proximidades da parede da célula e outro no centro. A mobilidade eletroforética foi determinada em um dos planos onde tais fluxos se cancelam. Esses planos são ditos estacionários e foram focalizados através do sistema óptico, ajustado pelo parafuso micrométrico do equipamento. As velocidades das partículas eram determinadas quando estas eram iguais à velocidade do prisma.

Os resultados experimentais foram expressos em potencial zeta (ζ), calculados utilizando a equação de Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta v}{\varepsilon\varepsilon_0}$$

onde v é a mobilidade eletroforética, ε é a constante dielétrica ($\varepsilon = 79$ para a água 25°C), η é a viscosidade do meio de dispersão ($8,95 \times 10^{-4}$ N.m⁻².s para a água 25°C) e ε_0 é a permissividade do ar ($8,854 \times 10^{-12}$ C².J⁻¹.m⁻¹).

Desta forma, obtêm-se a seguinte expressão:

$$\zeta = 12,83v$$

onde o potencial zeta (ζ) é expresso em mV e a mobilidade eletroforética (v) é medida em $\mu\text{m.s}^{-1}/\text{V.cm}^{-1}$.

IV.2.4. Ensaios de espectroscopia no infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos no espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca Perkin Elmer, modelo Spectrum 100, equipado com um acessório de refletância total atenuada (ATR). O equipamento foi purgado com nitrogênio para remover quaisquer vapores de água e dióxido de carbono presentes no interior da câmara de medição. Os espectros foram obtidos na resolução de 4 cm⁻¹ os resultados são expressos após a média de 200 medidas.

O procedimento experimental utilizado para a detecção do coletor adsorvido na superfície da apatita foi similar ao empregado por Rao *et al.* (1990). Inicialmente, uma amostra de 0,5 gramas do mineral era contatada com 40 mL de uma solução do coletor e o pH ajustado repetidas vezes até estabilizar-se no valor desejado. A suspensão era colocada em um tubo falcon de 50 mL e os tubos eram acoplados em um agitador orbital. Após 20 horas de contato, a solução era filtrada em um filtro Millipore 0,22 μm . Os sólidos eram então secados em temperatura ambiente por 24 horas e analisados para a obtenção dos espectros. Amostras não contatadas com o coletor foram utilizadas como referência. Desta forma, os resultados apresentados foram obtidos após a diferença das amostras tratadas e não tratadas com o coletor.

V. RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos com os minerais de apatita e calcita de Itataia. Inicialmente são apresentados os estudos da hidrofobicidade da apatita e da calcita utilizando-se o óleo de jojoba como coletor (V.1.1). Em seguida, serão apresentados os estudos da hidrofobicidade desses minerais com os principais componentes presentes no óleo de jojoba, que são os seguintes ácidos graxos de cadeia longa: gondoico (V.1.2), erúcico (V.1.3) e oleico (V.1.4). Também será avaliada a influência da mistura/interação entre esses ácidos graxos, na hidrofobicidade da apatita e da calcita (V.5 a V.8). Por fim, serão apresentados os estudos de potencial zeta (V.2) na ausência e na presença do coletor, bem como os estudos de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (V.3), visando identificar as espécies adsorvidas na superfície da apatita.

V.1. Hidrofobicidade das superfícies de apatita e calcita

Os estudos da hidrofobicidade da apatita e da calcita foram realizados visando-se uma flotação reversa. Desta forma, é desejável a obtenção de uma maior hidrofobicidade da calcita em relação à apatita.

V.1.1. Estudos de ângulo de contato na presença do óleo de jojoba

A Figura V.1 apresenta os ângulos de contato das superfícies de apatita e calcita em função da concentração do óleo de jojoba, em pH 10,5. Como pode ser observado, o aumento da concentração do óleo de jojoba promove uma elevação dos ângulos de contato da apatita e da calcita até a concentração de 100 mg.L⁻¹. A partir desta concentração, os ângulos de contato da apatita e da calcita permaneceram praticamente constantes em toda a faixa de concentração estudada, obtendo-se ângulos de contato da ordem de 56° e 42°, respectivamente.

Com base nos resultados apresentados na Figura V.1, foram realizados ensaios variando-se o pH da solução de óleo de jojoba nas concentrações 100 mg.L⁻¹ e 300 mg.L⁻¹, apresentados nas Figuras V.2 e V.3, respectivamente.

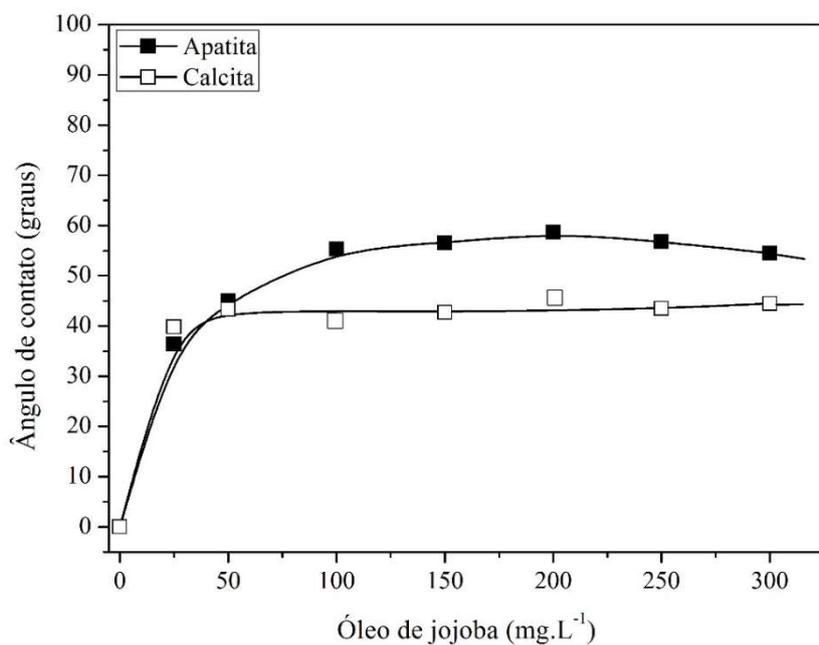


Figura V. 1 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba em pH 10,5. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

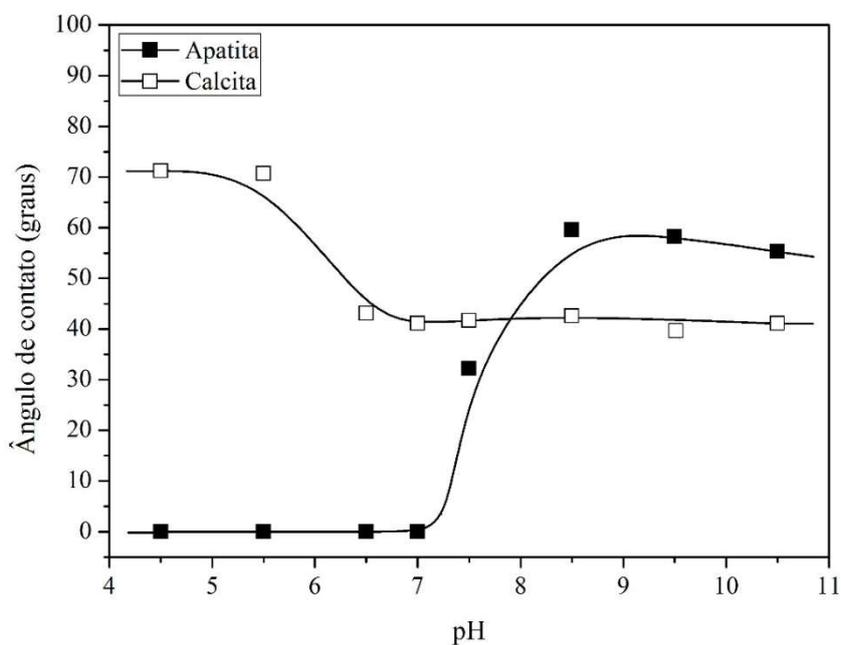


Figura V. 2 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 100 mg.L⁻¹ de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Como pode ser observado na Figura V.2, a apatita apresenta-se hidrofílica ($\theta = 0^\circ$) na faixa ácida de pH, enquanto a calcita apresenta valores de ângulo de contato elevados, da ordem de 70° , em $\text{pH} < 5,5$. Para valores de pH mais elevados, observa-se um aumento significativo do ângulo de contato da apatita, atingindo valores em torno de 60° . A calcita, no entanto, apresenta uma diminuição do ângulo de contato, tendendo a uma estabilização em torno de 40° .

Com o aumento da concentração do óleo de jojoba para 300 mg.L^{-1} , Figura V.3, e comparando-se com os resultados apresentados na Figura V.2, observa-se uma elevação da hidrofobicidade da apatita e da calcita na faixa levemente ácida, onde a calcita apresentou valores de ângulo de contato superiores a 70° . Para a apatita, no entanto, observa-se um aumento da hidrofobicidade a partir do pH 6,0, tornando-se aproximadamente constante com valores de ângulos de contato da ordem de 55° , para valores de pH mais elevados.

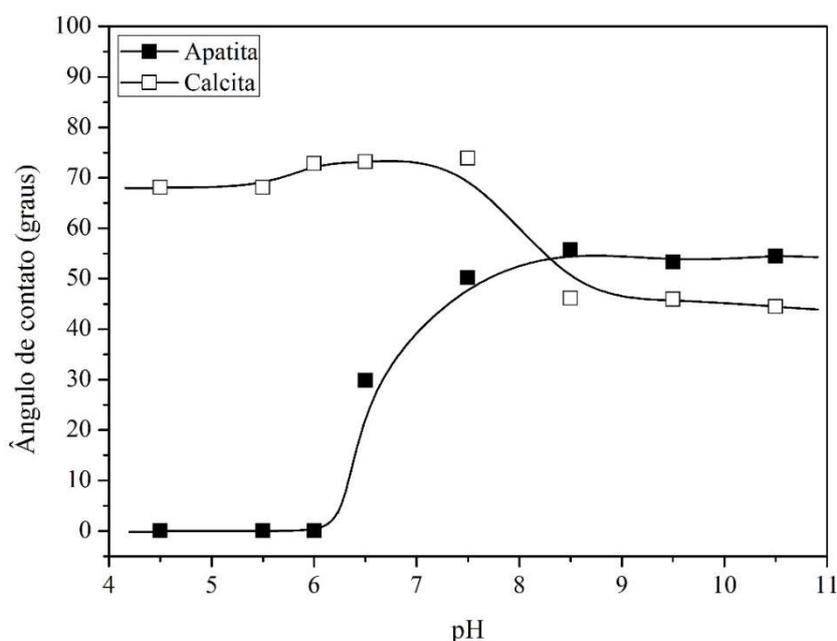


Figura V. 3 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 300 mg.L^{-1} de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

A partir dos resultados obtidos, foram realizadas medições de ângulo de contato em pH 6,5, variando-se a concentração do óleo de jojoba (Figura V.4). Observa-se que a apatita apresenta-se hidrofílica ($\theta = 0^\circ$) na faixa de concentração do óleo de jojoba entre 50 e

200 mg.L⁻¹. Para valores acima desta concentração, ocorre um aumento do ângulo de contato da apatita, tendendo a uma estabilização em aproximadamente 30°.

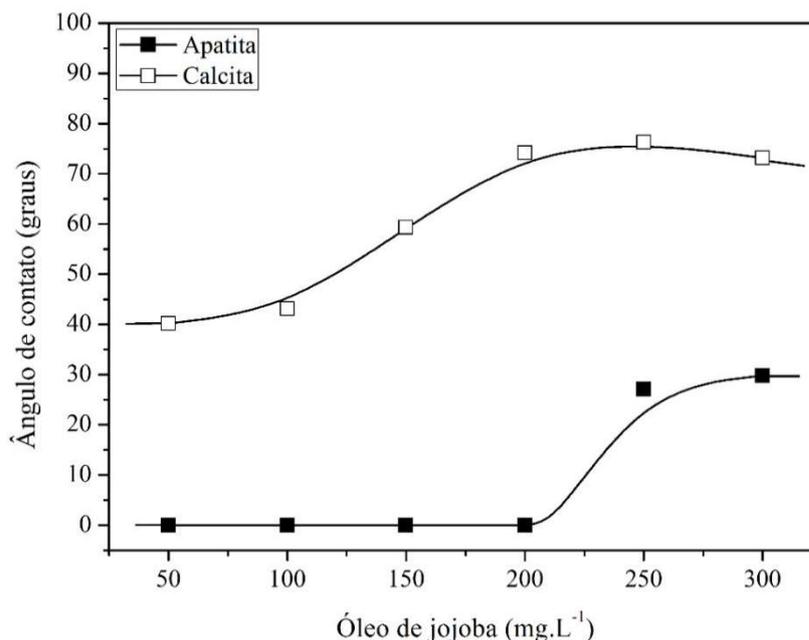


Figura V. 4 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

No caso da calcita, o aumento da concentração do óleo de jojoba de 50 mg.L⁻¹ para 200 mg.L⁻¹ ocasiona um aumento do valor do ângulo de contato de 40° para 72°, respectivamente. A partir desta concentração, o valor do ângulo de contato da calcita permanece aproximadamente constante em 75°. Assim, observa-se que neste pH, a maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita ocorre na concentração da ordem de 200 mg.L⁻¹ de óleo de jojoba.

Desta forma, foram realizados estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 200 mg.L⁻¹ de óleo de jojoba (Figura V.5). Observa-se que a apatita apresenta comportamento semelhante à situação apresentada na Figura V.2, ou seja, a apatita apresenta-se hidrofílica em pH menor que 7,0. Entretanto, a calcita apresenta elevada hidrofobicidade ($\theta = 75^\circ$) para esta mesma faixa de pH. Assim, a maior diferença entre os ângulos de contato dos dois minerais pode ser obtida na faixa de pH inferior a 7,0, utilizando-se 200 mg.L⁻¹ do óleo de jojoba, sem a necessidade do uso de depressores.

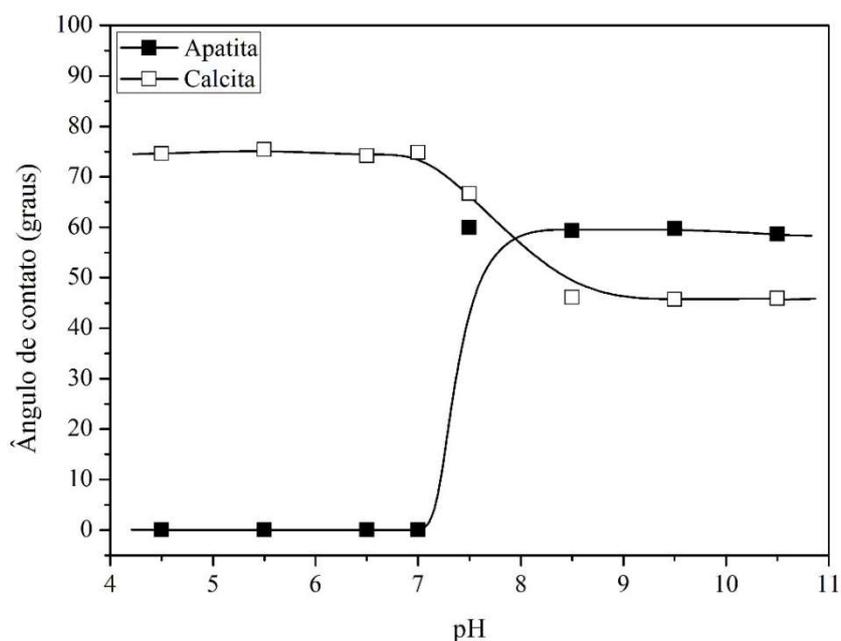


Figura V. 5 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 200 mg.L⁻¹ de óleo de jojoba. Reguladores de pH: HCl e NaOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Entretanto, como normalmente é indicada a utilização de depressores na flotação de minérios fosfáticos, foram realizados estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita, utilizando-se 200 mg.L⁻¹ do óleo de jojoba em pH 5,5, na presença do ácido fosfórico, como depressor da apatita (Figura V.6).

Observa-se que o aumento da concentração do ácido fosfórico acarretou em uma diminuição dos valores de ângulo de contato da calcita, passando de aproximadamente 75°, em concentrações inferiores a 0,5x10⁻⁴ mol.L⁻¹, para cerca de 30° em concentração igual ou maior que 5x10⁻⁴ mol.L⁻¹. A apatita, no entanto, permaneceu hidrofílica em toda a faixa de concentração do ácido fosfórico estudada.

Assim, pode-se concluir que a utilização do ácido fosfórico como depressor, deve ser realizada em concentrações inferiores a 0,5x10⁻⁴ mol.L⁻¹, obtendo-se uma janela de seletividade maior que 70°, onde a apatita apresenta-se hidrofílica e a calcita elevada hidrofobicidade.

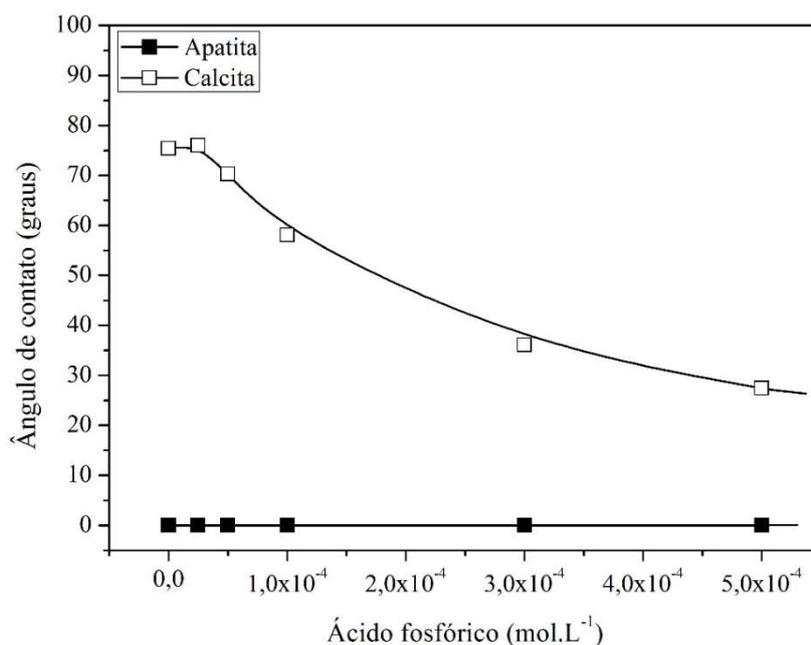


Figura V. 6 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido fosfórico em pH = 5,5, utilizando-se o óleo de jojoba (200 mg.L⁻¹) como coletor. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento com depressor = 10 minutos; Tempo de condicionamento com coletor = 10 minutos.

Visando avaliar os componentes presentes no óleo de jojoba que poderão ser os responsáveis pela boa seletividade entre apatita e calcita na faixa de pH levemente ácida, foram realizados estudos de ângulo de contato com os principais ácidos graxos presentes no óleo de jojoba, bem como a interação/mistura entre eles. Estes estudos serão apresentados a seguir.

V.1.2. Estudos de ângulo de contato na presença do ácido gondoico (C20:1)

A Figura V.7 apresenta os resultados dos estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, em pH 6,5. Como pode ser observado, os ângulos de contato da apatita e da calcita foram praticamente constantes em toda a faixa de concentração estudada, obtendo-se valores que variaram entre 22° e 26°. Entretanto, no caso da calcita, os valores de ângulo de contato foram ligeiramente superiores, variando entre 30° e 38°.

Pode-se observar que o ácido gondoico como coletor em pH 6,5 não foi eficiente na separação seletiva entre a apatita e a calcita. Desta forma, foram realizados estudos do ângulo de contato da apatita e da calcita, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido gondoico, em diferentes valores de pH (Figura V.8).

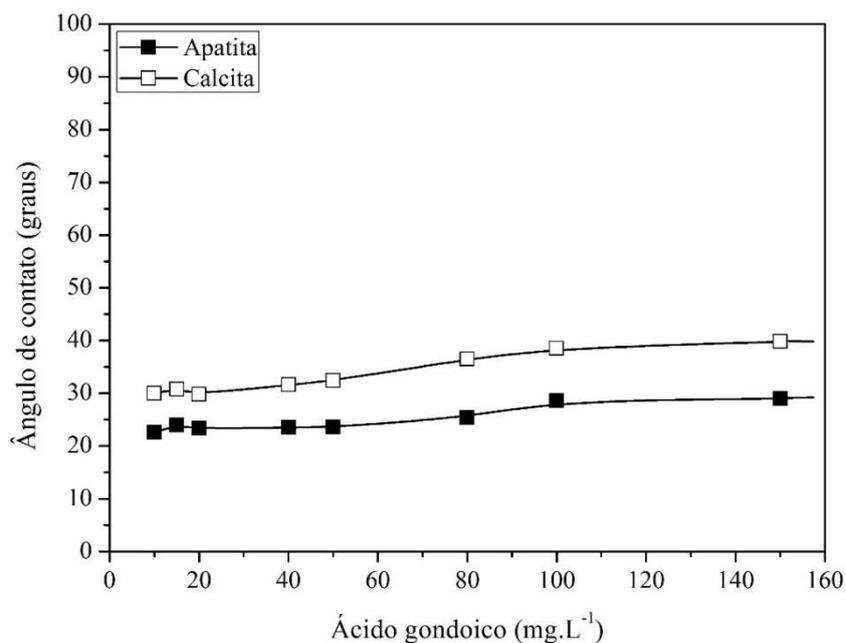


Figura V. 7 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

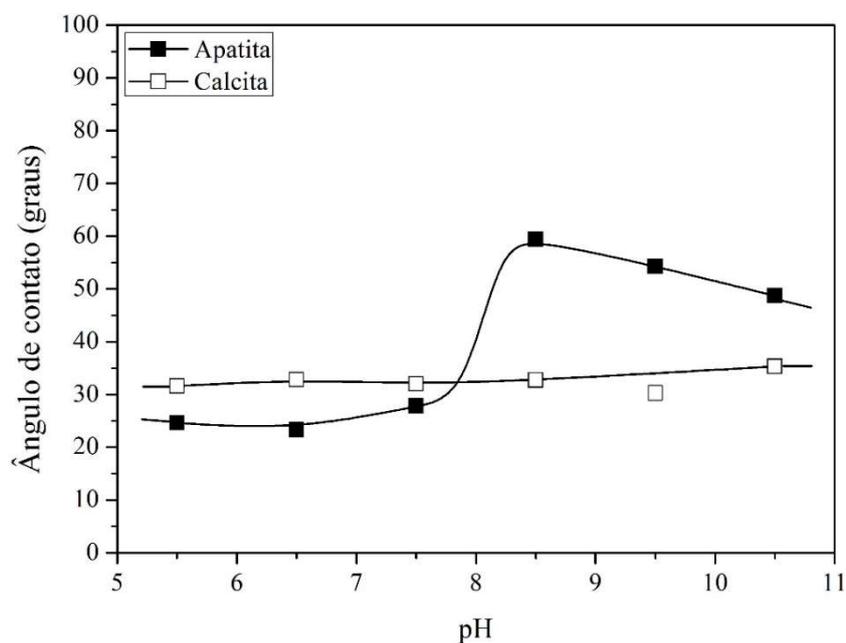


Figura V. 8 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido gondoico como coletor, na concentração de 50 mg.L⁻¹. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Como pode ser observado na Figura V.8, a calcita apresentou valores de ângulo de contato praticamente constantes, entre 32° e 38°, em toda faixa de pH estudada. No entanto, a

apatita apresentou valores aproximadamente constantes apenas na faixa de pH entre 5,5 e 7,5. Para valores de pH superiores a 7,5, o ângulo de contato da apatita aumentou significativamente, atingindo um valor máximo de 61°, em pH 8,5. Após esse pH, observou-se uma tendência de diminuição do valor do ângulo de contato da apatita.

V.1.3. Estudos de ângulo de contato na presença do ácido erúxico (C22:1)

A Figura V.9 apresenta o ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, em pH 6,5. Observa-se que em toda a faixa de concentração estudada, a apatita apresentou valores de ângulo de contato semelhantes, variando-se entre 25° e 29°. Os resultados com a calcita, no entanto, foram ligeiramente superiores, apresentando valores entre 29° e 35°. Com isso, pode-se observar que o aumento da concentração do ácido erúxico não influenciou significativamente nos valores de ângulo de contato da calcita e da apatita, na faixa de pH levemente ácida.

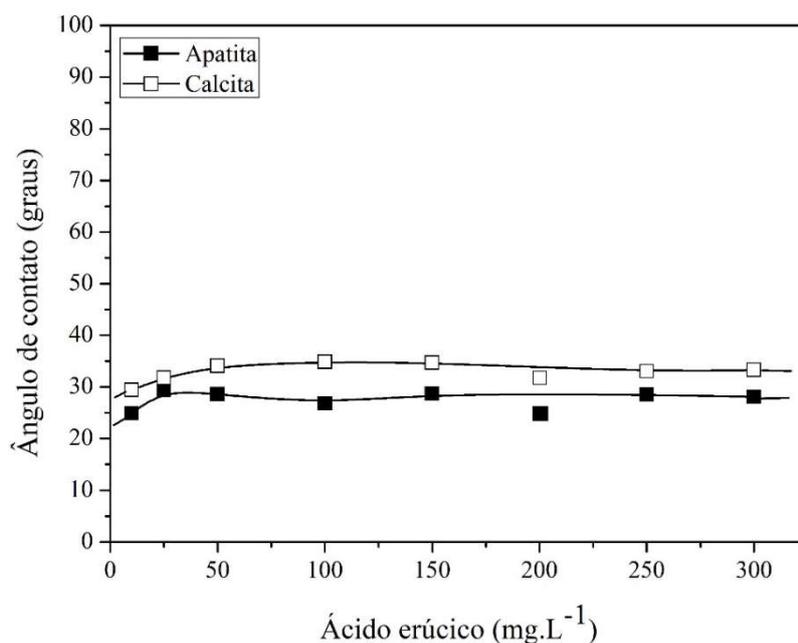


Figura V. 9 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Assim, foram realizados estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ de ácido erúxico, apresentados na Figura V.10. Pode-se observar que os valores dos ângulos de contato obtidos foram praticamente idênticos aos

apresentados na Figura V.8, ou seja, a calcita apresentou valores de ângulo de contato praticamente constantes, variando entre 36° e 40°, em toda faixa de pH estudada. Enquanto que a apatita apresentou valores aproximadamente constantes apenas na faixa de pH entre 5,5 e 7,5. Para valores de pH maiores que 7,5, o ângulo de contato da apatita aumentou significativamente, atingindo um valor máximo de 67°, em pH 8,5. Após esse pH, observou-se uma diminuição do valor do ângulo de contato da apatita, estabilizando em torno de 49°.

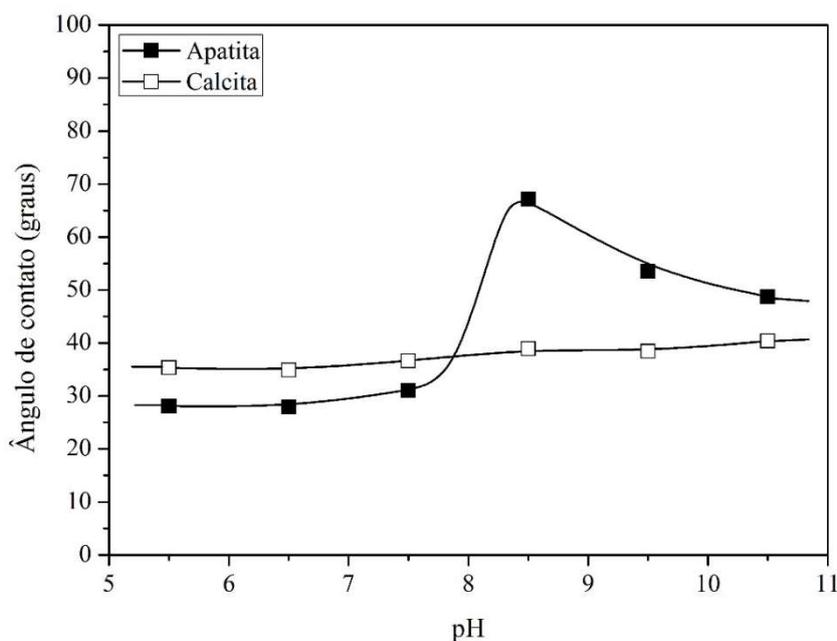


Figura V. 10 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido erúxico como coletor, na concentração de 50 mg.L⁻¹. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Com base nos resultados dos estudos de ângulo de contato na presença dos ácidos gondoico e erúxico como coletores, verifica-se que não foi possível separar seletivamente a apatita e a calcita na faixa ácida de pH, como ocorreu na presença do óleo de jojoba.

V.1.4. Estudos de ângulo de contato na presença do ácido oleico (C18:1)

A Figura V.11 apresenta as medições de ângulo de contato da apatita e da calcita em pH 6,5, variando-se a concentração do ácido oleico. Como pode ser observado, os valores do ângulo de contato da apatita permaneceram praticamente constantes, em torno de 30°, em concentrações variando entre 10 e 50 mg.L⁻¹. Para concentrações superiores, observa-se

uma elevação do ângulo de contato, seguida de uma estabilização em valores da ordem de 64°.

No caso da calcita, o aumento da concentração do ácido oleico provocou uma elevação do ângulo de contato, passando de 42°, com 10 mg.L⁻¹, para valores da ordem de 70° em concentrações maiores que 50 mg.L⁻¹. Desta forma, observa-se que a maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita foi obtida na presença de 50 mg.L⁻¹ do ácido oleico.

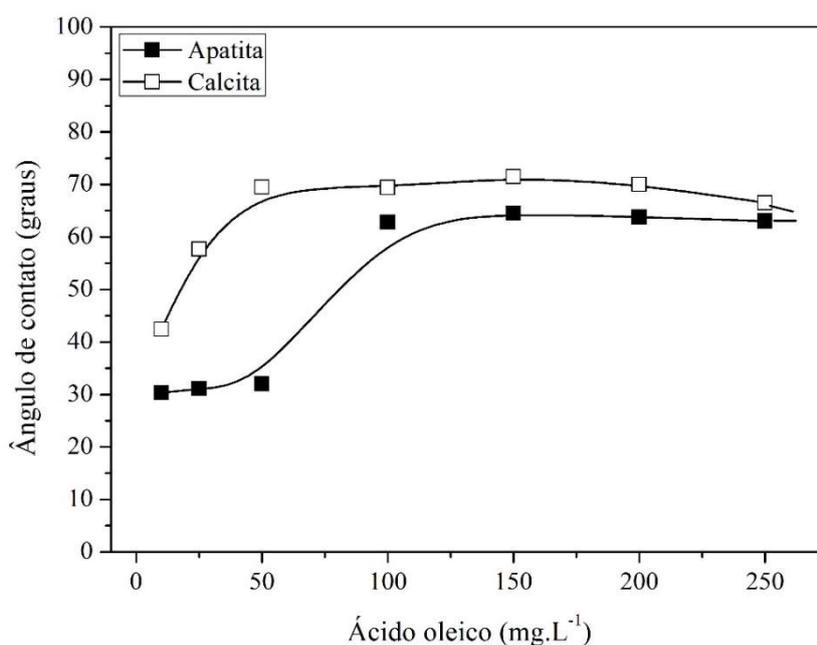


Figura V. 11 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, em pH 6,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Em seguida, foram realizados estudos do ângulo de contato da apatita e da calcita, variando o pH, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido oleico. Os resultados apresentados na Figura V. 12, mostram que a calcita permanece praticamente constante com o aumento do pH, obtendo-se valores de ângulo de contato em torno de 70°. A apatita, no entanto, apresentou valores de ângulo de contato próximos a 32°, na faixa de pH menor que 6,5. Para faixa de pH superior, observou-se uma leve tendência de elevação do valor de ângulo de contato da apatita, passando de 45°, em pH 7,5, para cerca de 50°, em pH 10,5.

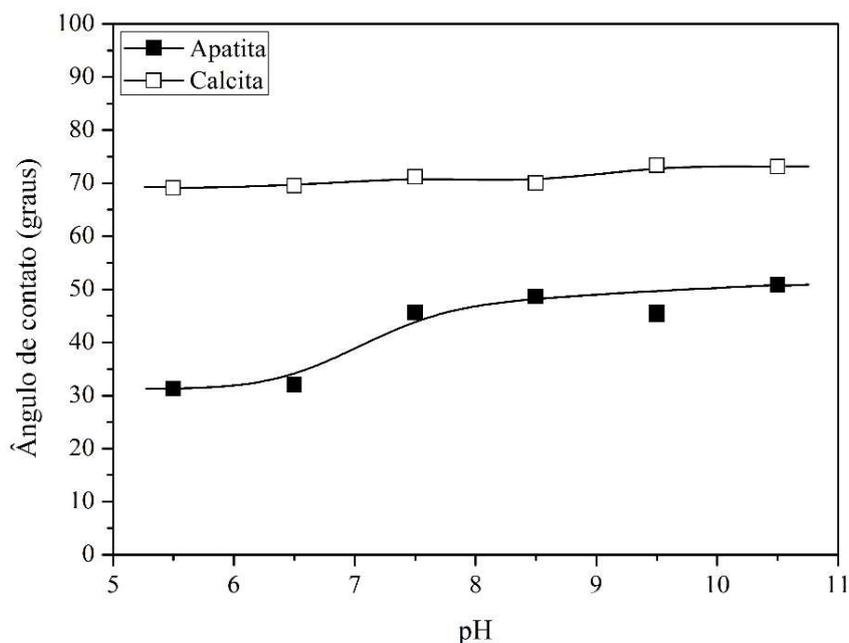


Figura V. 12 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se ácido oleico como coletor, na concentração de 50 mg.L⁻¹. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

V.1.5. Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico e erúcico

As Figuras V.13 e V.14 apresentam os estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita em pH 5,5 utilizando-se uma mistura dos ácidos gondoico e erúcico como coletor.

Observa-se que as variações dos ácidos erúcico e gondoico na mistura não apresentaram resultados satisfatórios para a separação seletiva entre a apatita e a calcita. Os valores de ângulo de contato da apatita ficaram entre 25° e 30°, enquanto que a calcita apresentou valores entre 35° e 40°.

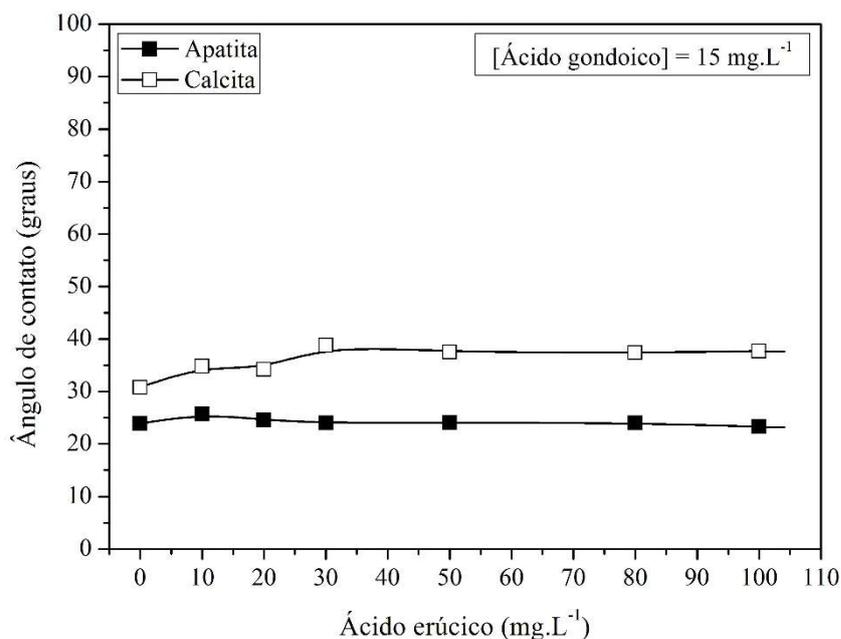


Figura V. 13 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, utilizando-se 15 mg.L⁻¹ do ácido gondoico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

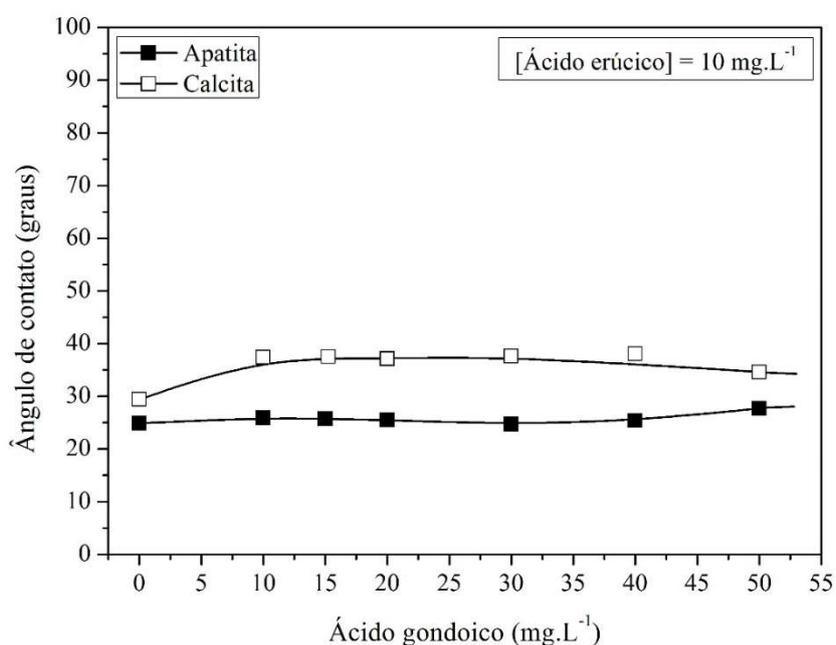


Figura V. 14 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se 10 mg.L⁻¹ do ácido erúxico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

V.1.6. Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico e oleico.

A Figura V.15 apresenta os ângulos de contato das superfícies de apatita e calcita em função da concentração ácido gondoico, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido oleico, em pH 5,5. Pode-se observar que o aumento da concentração do ácido gondoico não promoveu uma elevação significativa dos valores dos ângulos de contato da apatita e da calcita, já que permaneceram praticamente constantes, em torno de 30° e 70°, respectivamente, em toda a faixa de concentração estudada.

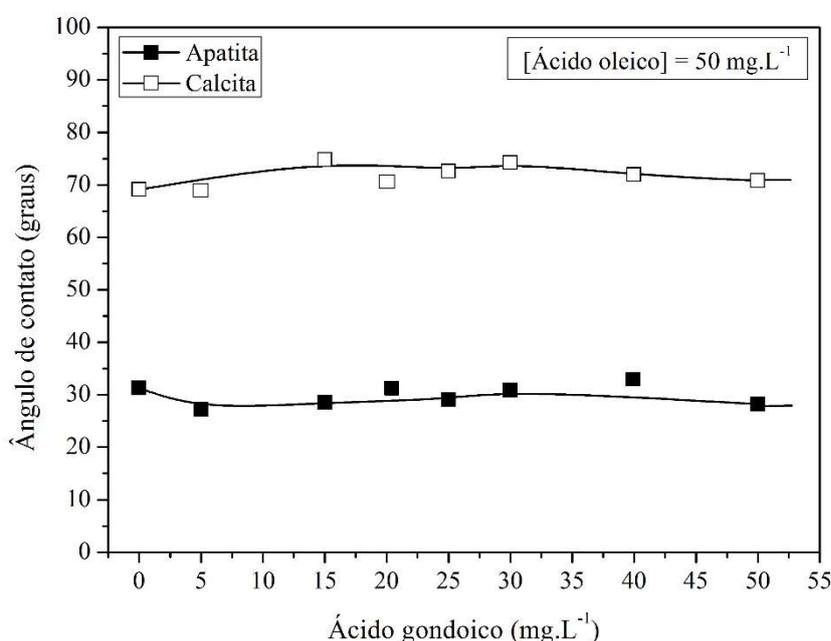


Figura V. 15 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido oleico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Então, foram realizados estudos de ângulo de contato das superfícies de apatita e calcita em função da concentração ácido oleico, utilizando-se 15 mg.L⁻¹ do ácido gondoico, em pH 5,5, apresentados na Figura V.16. Como pode-se observar, a elevação da concentração do ácido oleico promoveu o aumento dos valores de ângulo de contato da calcita, passando de cerca de 50° com 10 mg.L⁻¹, para 76° com 100 mg.L⁻¹ do ácido oleico. Também é possível observar uma leve tendência ao aumento nos valores de ângulo de

contato da apatita, com a elevação da concentração do ácido oleico, na mistura com o ácido gondoico.

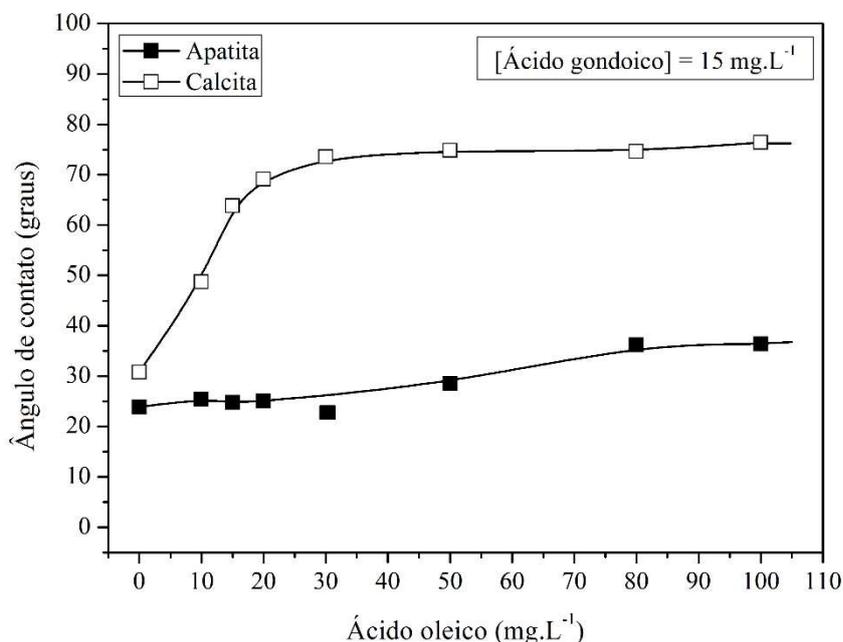


Figura V. 16 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, utilizando-se 15 mg.L⁻¹ do ácido gondoico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

V.1.7. Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos erúcido e oleico

A Figura V.17 apresenta o ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido erúcido, em pH 5,5. É possível observar que o aumento da concentração do ácido oleico eleva significativamente a hidrofobicidade da calcita, atingindo valores superiores a 75° em concentrações maiores que 30 mg.L⁻¹ do ácido oleico. A apatita, no entanto, apresentou uma elevação gradativa do valor do ângulo de contato, com o aumento da concentração do ácido oleico (5 mg.L⁻¹ para 100 mg.L⁻¹), passando de aproximadamente 28° para 43°, respectivamente.

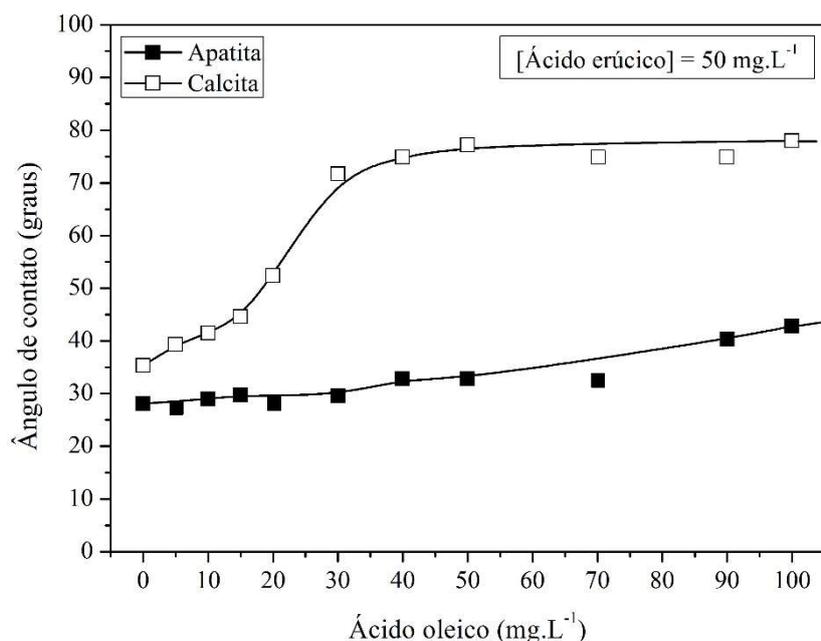


Figura V. 17 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido oleico, utilizando-se 50 mg.L⁻¹ do ácido erúxico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Assim, observa-se que a maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita, em pH 5,5, ocorre na faixa de concentração do ácido oleico entre 30 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹. A partir dos resultados obtidos, foram realizadas medições de ângulo de contato em pH 5,5, utilizando-se 40 mg.L⁻¹ do ácido oleico e variando-se a concentração do ácido erúxico. Estes resultados estão apresentados na Figura V.18.

É possível observar que a apatita não apresentou variação significativa dos valores de ângulo de contato, com o aumento da concentração do ácido erúxico, obtendo-se valores da ordem de 35° em toda a faixa de concentração estudada.

No caso a calcita, o aumento da concentração do ácido erúxico de 5 mg.L⁻¹ para 20 mg.L⁻¹ ocasionou uma elevação da hidrofobicidade de 64° para aproximadamente 75°, onde manteve-se constante até a concentração de 50 mg.L⁻¹. Para concentrações superiores a 50 mg.L⁻¹, observou-se uma diminuição da hidrofobicidade da calcita, tendendo a uma estabilização em torno de 46°, em concentrações maiores que 150 mg.L⁻¹. A maior diferença entre os ângulos de contato da apatita e da calcita, nas condições apresentadas na Figura V.18, foi obtida utilizando-se o ácido erúxico variando entre 20 e 50 mg.L⁻¹.

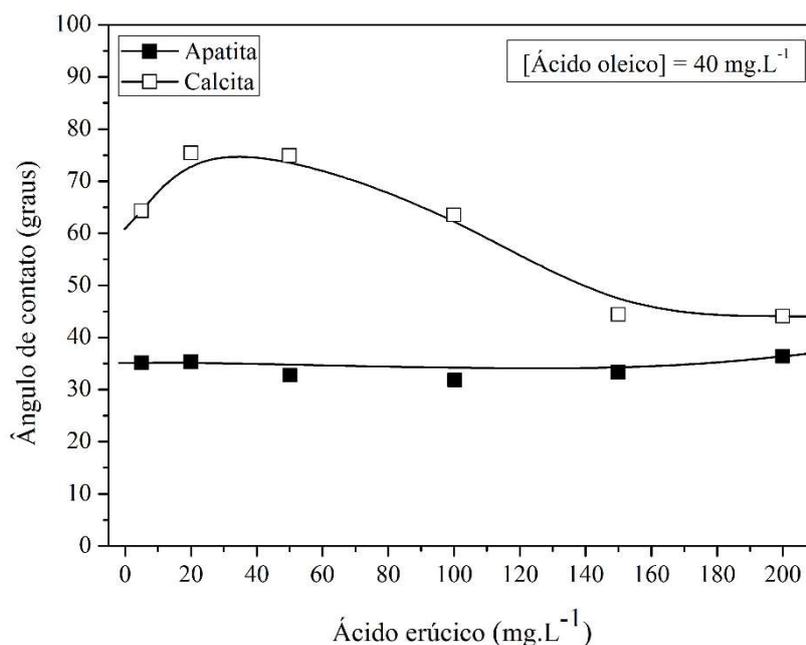


Figura V. 18 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido erúxico, utilizando-se 40 mg.L⁻¹ do ácido oleico, em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Analisando as Figuras V.17 e V.18, observa-se que a maior janela de seletividade entre os dois minerais, em pH 5,5, pode ser obtido utilizando-se uma mistura de 40 mg.L⁻¹ do ácido oleico e 40 mg.L⁻¹ do ácido erúxico. Com base nesses resultados, foram realizados estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico, erúxico e oleico, apresentados a seguir.

V.1.8. Estudos de ângulo de contato na presença da mistura dos ácidos gondoico, erúxico e oleico

A Figura V.19 apresenta os resultados de ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se uma mistura dos ácidos oleico (40 mg.L⁻¹) e erúxico (40 mg.L⁻¹), em pH 5,5.

Como pode ser observado, o aumento da concentração do ácido gondoico promoveu a redução dos valores de ângulo de contato da apatita, deixando-a completamente hidrofílica em concentrações maiores que 10 mg.L⁻¹ do ácido gondoico, na mistura com os outros dois ácidos graxos. A calcita, no entanto, apresentou elevada hidrofobicidade em toda a faixa de concentração estudada. Entretanto, os maiores valores de ângulo de

contato da calcita, aproximadamente 76° , foram encontrados em concentrações do ácido gondoico maiores que 30 mg.L^{-1} .

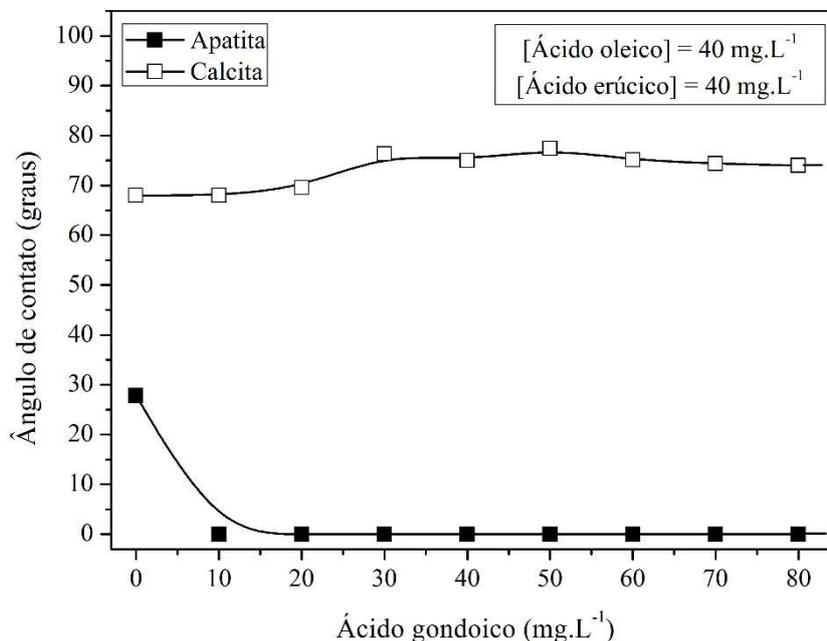


Figura V. 19 - Ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do ácido gondoico, utilizando-se uma mistura de ácido oleico (40 mg.L^{-1}) e ácido erúxico (40 mg.L^{-1}), em pH 5,5. Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

Também foram realizados estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se uma mistura dos ácidos oleico (40 mg.L^{-1}), erúxico (40 mg.L^{-1}) e gondoico (40 mg.L^{-1}), apresentados na Figura V.20.

É possível observar que a apatita e a calcita apresentam comportamentos semelhantes aos apresentados nos resultados com a utilização do óleo de jojoba como coletor (Figura V.5). Ou seja, a apatita apresenta-se hidrofílica ($\theta = 0^\circ$) em pH menor que 7,0, enquanto que a calcita apresenta elevada hidrofobicidade, com valores da ordem de 70° . Para valores de pH variando entre 7,5 e 9,5, é possível observar um aumento significativo do ângulo de contato da apatita, atingindo-se valores superiores a 60° . A calcita, no entanto, apresentou uma diminuição significativa dos valores de ângulo de contato, em pH superiores a 9,5, tendendo a uma estabilização em torno de 40° .

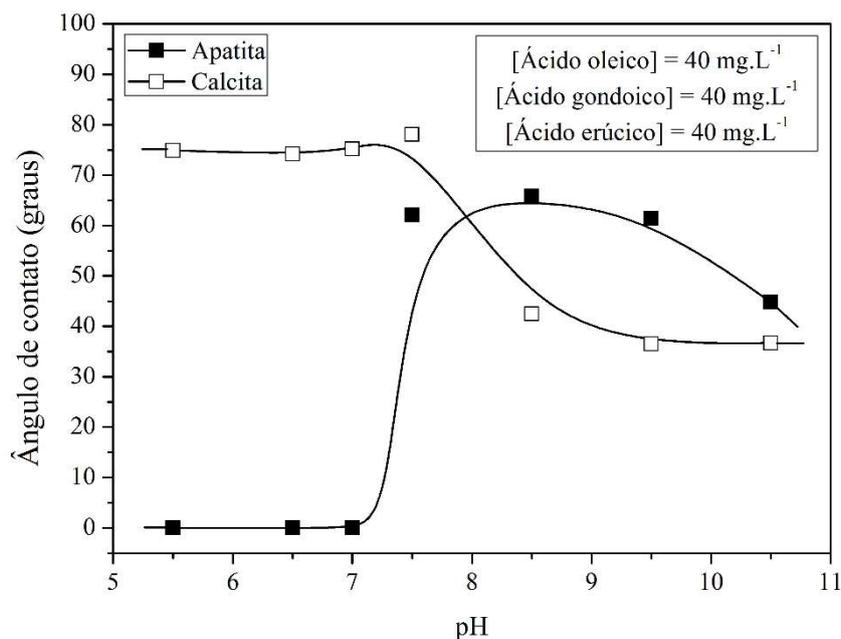


Figura V. 20 – Ângulo de contato da apatita e da calcita em função do pH, utilizando-se uma mistura de ácido oleico (40 mg.L^{-1}), ácido gondoico (40 mg.L^{-1}) e ácido erúxico (40 mg.L^{-1}). Reguladores de pH: HCl e KOH; Tempo de condicionamento = 10 minutos.

V.2. Potencial zeta das superfícies de apatita e calcita

A Figura V.21 apresenta os resultados dos estudos de potencial zeta em sistema aberto dos minerais de apatita e calcita em função do pH, na presença e na ausência do óleo de jojoba. O potencial zeta da apatita, na ausência do óleo de jojoba, apresentou valores negativos praticamente constantes em toda a faixa de pH estudada. Com relação à calcita, os valores tornaram-se menos negativos com a diminuição do pH de 11,5 para 8,5 e ocorreu uma reversão da carga da partícula para positivo em $\text{pH} = 8,0$ (ponto isoelétrico).

Na presença de 200 mg.L^{-1} do óleo de jojoba, o potencial zeta da apatita apresentou valores mais negativos em toda a faixa de pH estudada. Entretanto, pode-se observar que a diminuição foi menor na faixa de pH ácida, sugerindo a ocorrência de baixa adsorção do óleo de jojoba na apatita, nessas condições.

No caso da calcita, a adição do óleo de jojoba provocou uma redução significativa dos valores de potencial zeta. Contudo, a maior diferença pode ser observada na faixa de pH menor que 7,5, onde o potencial zeta passou de positivo (na ausência do coletor) para negativo (na presença do coletor). Desta forma, sugere-se que a adsorção do coletor na superfície da calcita seja de natureza física.

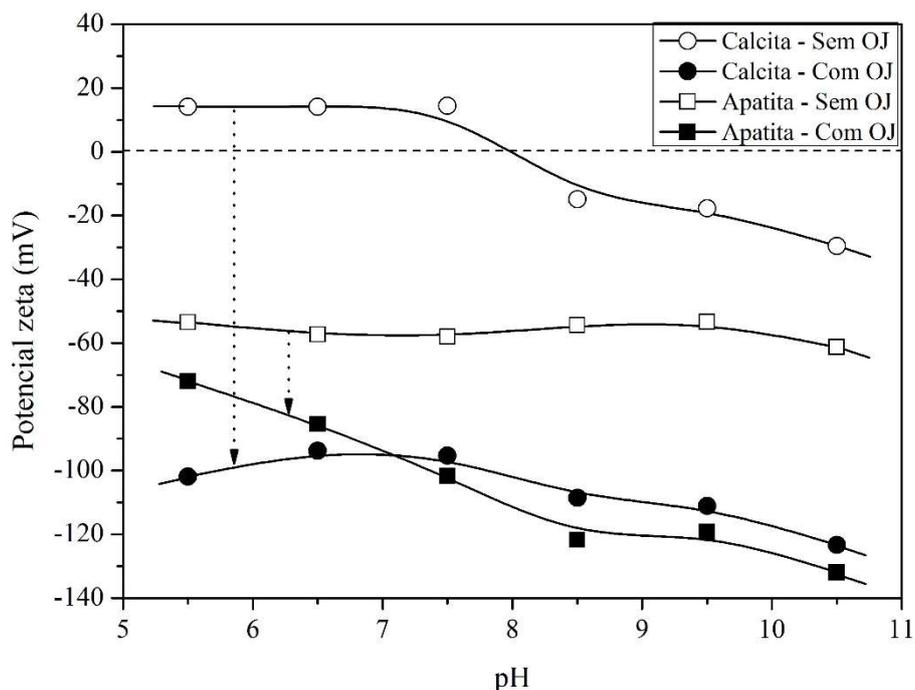


Figura V. 21 - Potencial zeta da calcita e da apatita em função do pH, na presença e na ausência do óleo de jojoba, utilizando-se 200 mg.L⁻¹ de óleo de jojoba. Eletrólito Suporte: KNO₃ (10⁻³ mol.L⁻¹); Reguladores de pH: HCl e NaOH.

V.3. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier foi utilizada para determinar as interações entre a apatita e o óleo de jojoba. Diversos autores (ANTTI e FORSSBERG, 1989; GONG *et al.*, 1992; LU *et al.*, 1998) tem mostrado a importância da faixa de número de onda entre 1600 cm⁻¹ e 1500 cm⁻¹ dos espectros no infravermelho para proporcionar informações úteis sobre a natureza das espécies adsorvidas na apatita. Segundo os mesmos autores, essa faixa de frequência está relacionada com a vibração de estiramento assimétrico do radical carboxilato.

A Figura V.22 apresenta os espectros da apatita após o tratamento com uma solução de 200 mg.L⁻¹ do óleo de jojoba em diferentes valores de pH. Pode-se observar que os espectros obtidos na faixa alcalina de pH (7,5 a 10,5) apresentaram dois picos na faixa de número de onda do radical carboxilato, 1574 cm⁻¹ e 1541 cm⁻¹. Esses picos podem ser atribuídos à vibração assimétrica do carboxilato e surgem a partir do carboxilato de cálcio precipitado na superfície da apatita. No entanto, no espectro de infravermelho da apatita em pH 5,5, não foi possível observar a presença desses picos na faixa de número de onda

entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} , possivelmente devido à baixa adsorção do coletor na faixa de pH ligeiramente ácida.

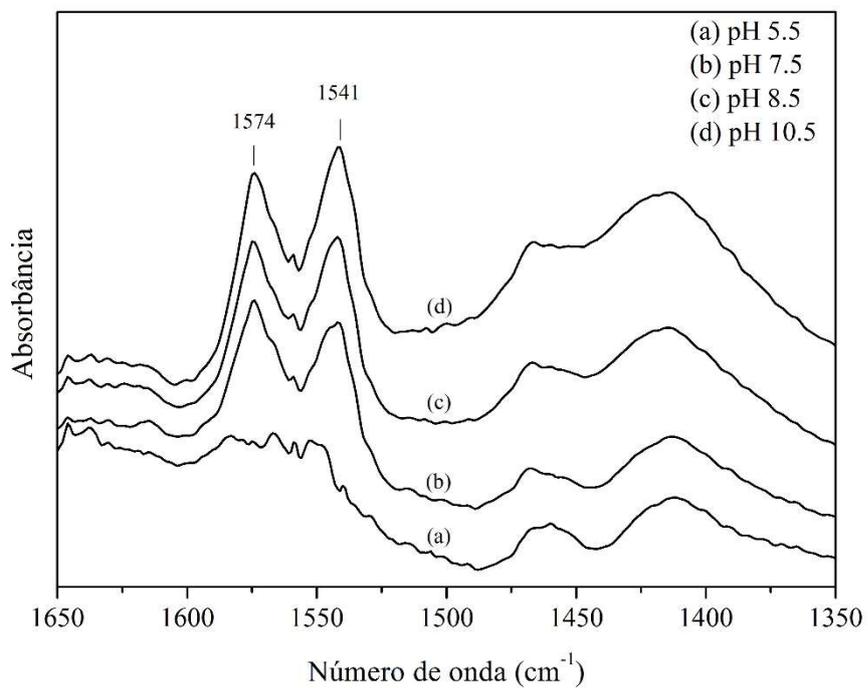


Figura V. 22 – Espectros de infravermelho da apatita, após adsorção de 200 mg.L^{-1} de óleo de jojoba, em diferentes valores de pH na região do grupo carboxilato. Tempo de adsorção: 20 h. Resolução: 4 cm^{-1} e média de 200 leituras.

VI. DISCUSSÃO

Os estudos da hidrofobicidade apresentados neste trabalho, permitiram avaliar o comportamento do óleo de jojoba como reagente na separação seletiva do sistema mineral apatita/calcita e conseqüentemente prever os resultados de flotação da apatita e da calcita.

Os resultados das medições de ângulo de contato da apatita e da calcita em função da concentração do óleo de jojoba em pH 10,5 (Figura V.1) mostraram que ambos os minerais apresentam-se hidrofóbicos, praticamente em toda a faixa de concentração estudada. Entretanto, quando variou-se o pH, utilizando-se diferentes concentrações do óleo de jojoba (Figuras V.2, V.3 e V.5), foi possível observar que a apatita apresentou-se completamente hidrofílica ($\theta_{\text{apatita}} = 0^\circ$) na faixa ácida de pH, enquanto que a calcita apresentou elevada hidrofobicidade. Também ficou claro que a concentração do óleo de jojoba, em pH = 6,5 (Figura V.4), influenciou significativamente nos valores de ângulo de contato da apatita e da calcita, onde ótima seletividade foi alcançada na faixa de concentração variando entre 150 mg.L⁻¹ e 200 mg.L⁻¹.

Outros estudos (JOHNSTON e LEJA, 1978, AQUINO *et al.*, 1985, ABRAMOV *et al.*, 1993, LOUZADA, 2008) também demonstraram que a separação seletiva entre apatita e calcita é possível na faixa ácida de pH, entretanto com a utilização de depressores como o ácido fosfórico e o ácido cítrico, utilizando-se oleato de sódio como coletor da calcita. Por exemplo, LOUZADA (2008) mostrou que para obter a depressão eficiente da apatita na faixa de pH entre 4,0 e 6,0, é necessário adicionar ácido fosfórico em concentração igual ou maior que 1,0 x 10⁻²M. Já a concentração do ácido cítrico para a depressão eficiente da apatita é de 1,0 x 10⁻¹M.

Os resultados dos estudos de potencial zeta da apatita e da calcita, na ausência do coletor (Figura V.21), mostraram que a calcita apresentou ponto isoelétrico em pH 8,0, enquanto que a apatita não apresentou PIE na faixa de pH estudada. Resultados semelhantes para a calcita foram reportados por LUÉVANOS *et al.* (1999) e MISHRA (1978), encontrando PIE da calcita em pH 8,0. Entretanto, os valores de PIE da calcita podem variar entre o pH 7,2 e pH 10,5, dependendo da origem do mineral, da heterogeneidade da superfície do mineral, entre outros fatores (PUGH e STENIUS, 1985; HU e XU, 2003; KOSMULSKI, 2011). As curvas de potencial zeta da apatita e da calcita na presença do óleo de jojoba mostram que o coletor exerce uma influência similar no potencial de superfície dos minerais, produzindo um acúmulo de carga negativa entre

70-100 mV na faixa de pH ácida. Esse acúmulo similar de carga negativa nas superfícies da calcita e da apatita também foi constatado por MISHRA (1982), na presença de um ácido graxo de cadeia longa. A diferença do potencial zeta da calcita, na presença e na ausência do óleo de jojoba, é mais pronunciada na faixa de pH inferior a 7,5. É importante assinalar que essa máxima diferença encontrada na Figura V.21, coincide perfeitamente com a elevada hidrofobicidade da calcita, nas mesmas condições, apresentada na Figura V.5.

Os resultados de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (Figura V.22) revelaram um aspecto importante sobre a adsorção das espécies do óleo de jojoba na apatita. Foi constatado, através dos picos nos números de onda 1574 cm^{-1} e 1541 cm^{-1} , que ocorre uma precipitação do carboxilato de cálcio na superfície da apatita, apenas na faixa alcalina de pH. Alguns autores (ANTTI e FORSSBERG, 1989; GONG *et al.*, 1992; LU *et al.*, 1998) apresentaram estudos de FTIR em apatitas de diferentes procedências na presença de oleato de sódio. Os autores reportam a ocorrência dos mesmos picos na faixa de pH alcalina, e atribuíram os mesmos a uma precipitação do oleato de cálcio na superfície da apatita.

Na faixa ácida de pH, no entanto, não foi constatada a presença desses picos, sugerindo uma possível falta de adsorção do óleo de jojoba na apatita. Estes resultados coincidem com os resultados obtidos nos estudos de hidrofobicidade da apatita utilizando-se 200 mg.L^{-1} do óleo de jojoba (Figura V.5), onde a apatita apresentou-se completamente hidrofílica na faixa ácida de pH. O espectro de infravermelho da calcita não foi investigado nesse trabalho devido à elevada interferência entre a absorção do carbonato e o radical carboxilato, que aparecem na mesma faixa de número de onda, entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} (ANTTI e FORSSBERG, 1989; RAO e FORSSBERG, 1991).

Os ácidos graxos presentes no óleo de jojoba (ácidos gondoico, erúxico e oleico) são ácidos fracos e apresentam valores de pKa em torno de $4,7 \pm 0,5$ (FUERSTENAU *et al.*, 1985). A solubilidade desses ácidos graxos é extremamente baixa e diminui com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica (FUERSTENAU *et al.*, 1985). Para o ácido oleico, por exemplo, a solubilidade é de $10^{-7,6}\text{ mol.L}^{-1}$ e de acordo com o diagrama de domínio do ácido oleico (LASKOWSKI, 1993), no pH 6,5, o ácido oleico apresenta-se como um precipitado coloidal (emulsão). O diagrama das espécies do ácido oleico, apresentado por PUGH e STENIUS (1985), mostra que no pH 6,5, a espécie mais

importante é o ácido oleico precipitado, denotado como RCOOH (l), enquanto que as concentrações de todas as espécies solúveis (monômero, dímero e ionomolecular) são cerca de 100 vezes menores do que a do precipitado.

As medições dos ângulos de contato utilizando-se o ácido gondoico (Figuras V.7 e V.8), o ácido erúcico (Figuras V.9 e V.10) e o ácido oleico (Figuras V.11 e V.12) comprovaram que não é possível separar seletivamente a apatita da calcita, como aconteceu quando se utilizou o óleo de jojoba. Entretanto, resultados semelhantes aos obtidos com o óleo de jojoba (Figura V.5) foram obtidos misturando-se os ácidos gondoico, erúcico e oleico (Figura V.20) em proporções adequadas. Desta forma, pode-se constatar que a mistura desses três ácidos graxos de cadeia longa promove a separação seletiva entre a apatita e a calcita na faixa de pH levemente ácida.

VII. CONCLUSÕES

Os estudos da hidrofobicidade da apatita e da calcita de Itataia na presença do óleo de jojoba mostraram que ótima seletividade pode ser obtida na faixa de pH levemente ácida, onde a apatita apresentou-se completamente hidrofílica ($\theta_{\text{apatita}} = 0^\circ$) e a calcita apresentou-se fortemente hidrofóbica ($\theta_{\text{calcita}} > 75^\circ$). Entretanto, a faixa de pH onde obtêm-se uma ótima seletividade pode variar significativamente, dependendo da concentração do óleo de jojoba.

Os estudos de ângulos de contato utilizando os três principais ácidos graxos isoladamente mostraram que não é possível separar seletivamente a apatita da calcita, como aconteceu quando se utilizou o óleo de jojoba. Entretanto, foi constatado que só é possível obter uma elevada seletividade entre apatita e calcita quando os três ácidos graxos são misturados em proporções adequadas.

Os estudos de potencial zeta demonstraram que a calcita adquire carga mais negativa na presença do coletor, sugerindo que a adsorção de espécies do coletor na calcita seja de natureza física. Através desses estudos também foi possível confirmar os resultados obtidos nos estudos de ângulo de contato da apatita e da calcita, na presença do óleo de jojoba, em pH 6,5.

Os espectros no infravermelho confirmaram que a adsorção do óleo de jojoba na apatita é baixa ou nula, na faixa ácida de pH, já que não foi possível observar a presença de picos característicos do carboxilato de cálcio na faixa de número de onda entre 1600 cm^{-1} e 1500 cm^{-1} .

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como trabalhos complementares da presente tese, sugere-se:

1. Realizar estudos ângulo de contato da apatita e da calcita de Itataia utilizando-se óleo de jojoba como coletor, na presença de um eletrólito suporte para manter constante a força iônica da solução.
2. Avaliar a influência do sinergismo entre os ácidos graxos de cadeia longa presentes no óleo de jojoba e os álcoois graxos de cadeia longa, eicosenol e docosenol, na hidrofobicidade da apatita e calcita de Itataia.
3. Realizar estudos de microscopia de força atômica para fornecer informações complementares referente aos mecanismos de adsorção do óleo de jojoba, bem como da mistura dos ácidos oleico, gondoico e erúcico, na apatita e na calcita de Itataia.
4. Construir os diagramas de distribuição das espécies dos ácidos gondoico e erúcico para verificar as espécies em solução na faixa de pH levemente ácida.
5. Realizar estudos de flotação em escala de bancada com amostras do minério de Itataia, utilizando-se 200 mg.L^{-1} do óleo de jojoba em pH 6,5, na presença e na ausência de depressores.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-KHALEK, N. A. “Evaluation of flotation strategies for sedimentary phosphates with siliceous and carbonates gangues”, **Minerals Engineering** v.13, n. 7, pp. 789-793, 2000.
- ABOUZEID, A.M. “Physical and thermal treatment of phosphate ore – An overview”, **International Journal of Mineral Processing** v.85, pp.59-84, 2008.
- ABRAMOV, A.A. ABRAMOV, AL.AL., ONAL, G., *et al.* “Mechanism of reverse flotation of calcareous phosphate ores”. In: El-shall, H., Moudgil, B.M., Wiegel, R. (eds), **Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice**, New York, SME-AIME, pp. 282-288, 1993.
- ABU-ARABI, M.K., ALLAWZI, M.A., AL-ZOUBI, H.S., *et al.* “Extraction of Jojoba oil by pressing and leaching”, **Chemical Engineering Journal** v.76, pp.61-65, 2000.
- ADAMSON, A.W., GAST, A.P. “Electrical Aspects of Surface Chemistry”. In: **Physical Chemistry of Surfaces**, 6 ed., Cap. 5, New York, John Wiley & Sons, pp. 169-224, 1997.
- ALBUQUERQUE, R.O. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo-uranífero de Itataia**. Tese de Doutorado, PPGEM/UFGM, Minas Gerais, MG, Brasil, 2010.
- ALBUQUERQUE, R.O., AQUINO, J.A., PRAES, P.E., PERES, A.E.C. “**Estudo de flotação para separação de apatita-calcita**”. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, pp. 330-339, Salvador-BA, 2011.
- AL-KHALDI, M.H., NASR-EL DIN, H.A., MEHTA S., *et al.* “Reaction of citric acid with calcite”. **Chemical Engineering Science** v.62, pp. 5880-5896, 2007.
- ALVES, F., CHAVES, A.P. “Paulo Abib: O grande mestre da flotação no Brasil”. In: Chaves, A.P.(ed), **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Flotação – O estado da arte no Brasil**, 4 ed., Cap. 4, São Paulo, Brasil, Signus, 2006.
- AL-WIDYAN, M.I., AL-MUHTASEB, M.A. “Experimental investigation of jojoba as a renewable energy source”. **Energy Conversion and Management** v. 51, pp. 1702-1707, 2010.
- ANDA - ASSOCIAÇÃO NACIONAL PARA DIFUSÃO DE ADUBOS. **Principais indicadores do setor de fertilizantes**. Disponível em: <<http://www.anda.org.br/>>. Acesso em: 15 de Dez. 2015.
- ANTTI, B.-M., FORSSBERG, E. “Pulp chemistry in industrial mineral flotation: Studies of surface complex on calcite and apatite surfaces using FTIR spectroscopy”, **Minerals Engineering** v.2, n.2, pp. 217-227, 1989.

AQUINO, J. A., FURTADO, J. R. V., REIS JUNIOR, J. B., “**Concentration of phosphate ore with siliceous-carbonated gangue via reverse flotation**”. In: Proceedings of the 2nd Latin-American Congress on Froth Flotation, v. 9, pp. 185-200, Concepción-Chile, august, 1985.

AQUINO, J.A. “Estudo comparativo de flotação em célula mecânica e coluna para o minério de Itataia”. IN: Salum, M.J.C., Ciminelli, V.S.T. (eds). **Flotação: fundamentos, prática e meio ambiente**, Belo Horizonte, Brasil, ABTM, pp. 435-450, 1992.

AQUINO, J.A. “**Influência de alguns íons sobre a flotação de apatita do minério de Itataia**”. In: Anais do II Encontro Do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral / XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e hidrometalurgia, v.1, pp. 538-552, Rio de Janeiro, Mai. 1987.

ASSIS, S. M., VIANA, S.H.M., SILVA, J. M. “**Calcitas, Dolomitas e Apatitas. Algumas características inerentes x microflotação**”. In: Anais do II Encontro Do Hemisfério Sul sobre Tecnologia Mineral / XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e hidrometalurgia, v.1, pp. 265-280, Rio de Janeiro, Mai. 1987.

ASSIS, S.M., BRANDÃO, P.R.G., LEAL FILHO, L.S., *et al.* “The influence of micas and Related Minerals on the Direct Flotation of Apatite from Tapira Mine, Brazil-Part 2. Studies on Apatite/Micaceous Minerals Mixtures”. IN: Zhang, P., Swager, K., Leal Filho, L. **Beneficiation of Phosphates: Technology Advance and Adoption**, New York, SME-AIME, pp. 369-377, 2010.

BARROS, L.A.F. “Concentração de minérios fosfáticos”. In: Chaves, A.P. (ed), **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: Flotação – O estado da arte no Brasil**, 4 ed., Cap. 5, São Paulo, Brasil, Signus, 2006.

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

BARROS, L.A.F., LEAL FILHO, L.S., PERES, A.E.C. “Plant Practice Innovations in a Phosphate Concentrator”, **Minerals Engineering** v.14, n.1, pp. 117-121, 2001.

BOCKRIS, J.O.M., REDDY, A.K.N. **Modern electrochemistry** v. 2, pp. 750-838, New York, Plenum Press, 1970.

BOUAID, A., BAJO, L., MARTINEZ, M., *et al.* “Optimization of Biodiesel Production from Jojoba Oil”, **Process Safety and Environmental Protection** v. 85, n. B5, pp. 378-382, 2007.

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, pp.917-925, 1994.

COSTA, D.S. **Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos**. Tese de doutorado, PPGEM/UFMG, Minas Gerais, MG, Brasil, 2012.

DRELICH, J., MILLER, J.D., GOOD, R.J. “The Effect on Drop (Bubble) Size on Advancing and Receding Contact Angle for Heterogeneous and Rough Solid Surfaces as Observed with Sessile-Drop and Captive-Bubble Techniques”. **Journal of Colloid and Interface Science** v.179, pp. 37-50, 1996.

ELGILLANI, D.A., ABOUZEID, A.-Z.M. “ Flotation of carbonates from phosphate ores in acidic media”. **International Journal of Mineral Processing** v.38, pp.235-256, 1993.

FONSECA, D.S. *Sumário Mineral Brasileiro 2014: Fosfato*. Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM). Disponível em: <<http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/sumario-mineral-2014>>. Acesso em: 15 Dez. 2015.

FUERSTENAU, M.C., MILLER, J.D., HUH, M.C. **Chemistry of flotation**. SME/AIME, New York, 1985.

FUERSTENAU, D.W., RAGHAVAN, S. “Some aspects of the thermodynamic of flotation”. IN: Fuerstenaue, M.C. (ed), **Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume** v. 1, cap. 3, New York, SME-AIME, pp. 21-65, 1976.

GILEADI, E., KIROWA-EISNER, E., PENCINER, J. **Interfacial electrochemistry: An experimental approach**, London, Addison-Wesley, 1975.

GISSER, H., MESSINA, J., CHASAN, D. “Jojoba oil as a sperm oil substitute”, **Wear** v.34, pp.53-63, 1975.

GONG, W.Q., PARENTICH, A., LITTLE, L.H., WARREN, L.J. “Adsorption of oleate on apatite studied by diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy”. **Langmuir** v. 8, pp.917-925, 1992.

GRAHAME, D.C. “The electrical double layer and the theory of electrocapillarity”. **Chemical Reviews** v.41, n.3, pp. 441-501, 1947.

GUIMARÃES, R. C., ARAÚJO, A. C., PERES, A. E. C. “Reagents in igneous phosphate ores flotation”, **Minerals Engineering** v.18, pp. 199-204, 2005.

GUIMARÃES, R. C., PERES, A. E. C. “Interfering ions in the flotation of a phosphate ore in a batch column”, **Minerals Engineering** v.12, n.7, pp. 757-768, 1999.

GUNSTONE, F.D. “Jojoba oil”, **Endeavour** v. 14, n.1, pp. 40-43, 1990.

HANNA, H. S., SOMASUNDARAN, P. “Flotation of salt-type minerals”. IN: Fuerstenaue, M.C. (ed), **Flotation, A. M. Gaudin Memorial Volume** v. 1, cap. 8, New York, SME-AIME, pp. 197-272, 1976.

HANUMANTHA RAO, K., FORSSBERG, K.S.E. “Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation”. **Minerals Engineering**, v. 4, n. 7-11, pp. 879-890, 1991.

HU, Y., XU, Z. “Interactions of amphoteric amino phosphoric acids with calcium-containing minerals and selective flotation”. **International Journal Mineral Processing**, v.72, pp.87-94, 2003.

IBN - INDÚSTRIAS NUCLEARES DO BRASIL. **Projeto Santa Quitéria**. Disponível em: <http://www.inb.gov.br/pt-br/WebForms/interna.aspx?secao_id=98>. Acesso em: 28 Ago 2012.

JOHNSTON, D. J., LEJA, J., “Flotation behaviour of calcium phosphates and carbonates in orthophosphate solution”, **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy** v.87, Section C, pp. 237-242, 1978.

KAUL, S., GOYAL, H.B., BHATNAGAR, A.K., *et al.* “Effect of ageing on quality of jojoba oil from Indian locations”, **Industrial Crops and Products**, v.29, pp.102-107, 2009.

KNOCKE, L.C. SHELBY, N.C., SMITH Jr., W.N. “Flotation of aluminosilicate, phosphate and fluoride ores”, **United States Patent**, n. 3.859,207, 1975.

KOSMULSKI, M. “The pH-dependent surface charging and points of zero charge V. Update”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.353, pp.1-15, 2011.

LASKOWSKI, J.S. “Electrokinetic Measurements in Aqueous Solutions of Weak Electrolyte Type”, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.159, pp. 349-353, 1993.

LAWENDY, T.A.B., MCCLELLAN, G.H. “Flotation of dolomitic and calcareous phosphate ores”. IN: El-shall, H., Moudgil, B.M., Wiegel,R. (eds), **Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice**, New York, SME-AIME, pp. 231-243, 1993.

LEAL FILHO, L., CHAVES, A.P. “The influence of corn starch on the separation of apatite from gangue minerals via froth flotation”. IN: El-shall, H., Moudgil, B.M., Wiegel,R. (eds), **Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice**, New York, SME-AIME, pp. 147-155, 1993.

LIMA, J.R.B. “Comparative study of the direct anionic flotation versus the reverse of the Jacupiranga phosphate”. IN: El-shall, H., Moudgil, B.M., Wiegel,R. (eds), **Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice**, New York, SME-AIME, pp. 19-28, 1993.

LIMA, R.M.F., VASCONCELOS, J.A. “Comparative Froth Flotation Studies of Brazilian Phosphate Rock with Different Collectors and Depressants”. IN: Zhang, P., Swager, K., Leal Filho, L. **Beneficiation of Phosphates: Technology Advance and Adoption**, New York, SME-AIME, pp. 175-180, 2010.

LOUZADA, J.C.G. **Flotação seletiva entre calcita e apatita utilizando-se ácido fosfórico e ácido cítrico como depressores**. Dissertação de Mestrado, PEMM/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.

LOUZADA, J.C.G., AQUINO, J.A., OLIVEIRA, J.F. “Processo para utilização do ácido cítrico como agente depressor na flotação seletiva de minerais carbonatados presentes em minérios fosfáticos”. **Instituto Nacional de Propriedade Industrial**, nº PI0801002-1 A2, 2009.

LOUZADA, J.C.G., AQUINO, J.A., OLIVEIRA, J.F. “Selective Flotation of Calcite from Apatite by using Phosphoric Acid and Citric Acid as Depressants”. IN: Zhang, P., SWAGER, K., LEAL FILHO, L. **Beneficiation of Phosphates: Technology Advance and Adoption**, New York, SME-AIME, pp. 305-310, 2010.

LU, Y., DRELICH, J., MILLER, J. D. “Oleate adsorption at apatite surface studied by ex-situ FTIR internal reflection spectroscopy”. **Journal of Colloid and Interface Science** v.202, pp. 462-476, 1998.

LUÉVANOS, A.M., SALAS, A.U., VALDIEVO, A.L. “Mechanism of adsorption of sodium dodecylsulfonate on celestite and calcite”, **Minerals Engineering** v.12, n.8, pp. 919-936, 1999.

MARTINS, M. **Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação**. Tese de doutorado, PPGEM/UFMG, Minas Gerais, MG, Brasil, 2009.

MISHRA, S.K. “Electrokinetic Properties and Flotation Behaviour of Apatite and Calcite in the Presence of Sodium Oleate and Sodium Metasilicate”, **International Journal of Mineral Processing** v. 9, pp. 59-73, 1982.

MISHRA, S.K. “The Electrokinetics of Apatite and Calcite in Inorganic Electrolyte Environment”. **International Journal of Mineral Processing** v. 5, pp. 69-83, 1978.

MOHAMMADKHANI, M., NOAPARAST, M., SHAFAEI, S.Z., *et al.* “Double reverse flotation of very low grade sedimentar phosphate rock, rich in carbonate and silicate”. **International Journal of Mineral Processing** v.100, pp. 157-165, 2011.

MONTE, M.B.M., PERES, A.E.C. “Química de Superfície na Flotação”. In: LUZ, A.B., SAMPAIO, J.A., FRANÇA, S.C.A. (eds), **Tratamento de Minérios** 5 ed., cap. 10, pp. 399-461, CETEM/MCT, 2010.

MOUDGIL, B. M., SOMASUNDARAN, P. “Advances in phosphate flotation”, In: Somasundaran, P. (ed), **Advances in Mineral Processing** cap. 25, New York, SME-AIME, pp. 426-441, 1986.

OFORI AMANKONAH, J., SOMASUNDARAN, P. “Effects of dissolved mineral species on the electrokinetic behavior of calcite and apatite”. **Colloids and Surfaces** v. 15, pp. 335-353, 1985.

OLIVEIRA, J.F. **Flotação de cassiterita: um estudo de seletividade em relação à fluorita e de alguns aspectos cinéticos incluindo a eletroflotação de finos**. Tese de Doutorado, PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1986.

OLIVEIRA, M.S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. Tese de doutorado, PPGEM/UFMG, Minas Gerais, MG, Brasil, 2007.

OLIVEIRA, M.S., PERES, A.E.C. “Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio”, **Revista Escola de Minas** v. 63, n. 3, pp. 551-557, 2010.

PAIVA, P.R.P. **Propriedades de superfície de apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica e sua concentração por flotação**. Tese de Doutorado, IG/UnB, Brasília, DF, Brasil, 2011.

PAIVA, P.R.P., MONTE, M.B.M., GASPAR, J.C. “Concentração por flotação da apatita proveniente de rochas de filiação carbonatítica”, **Revista Escola de Minas** v.64, pp. 111-116, 2011a.

PAIVA, P.R.P., MONTE, M.B.M., SIMÃO, R.A. *et al.* “*In situ* AFM study of potassium oleate adsorption and calcium precipitate formation on an apatite surface”, **Minerals Engineering** v.24, pp. 387-395, 2011b.

PEREIRA, A.M.T., BRANDÃO, P.R.G. “Ácidos graxos insaturados (Isômeros cis/trans) e saturados na flotação seletiva de minerais semi solúveis”. IN: Salum, M.J.C., Ciminelli, V.S.T. (eds). **Flotação: fundamentos, prática e meio ambiente**, Belo Horizonte, Brasil, ABTM, pp. 19-38, 1992.

PERILLO, M.A., MAESTRI, D.M. “Surface behavior of jojoba oil alone or in mixture with soybean oil”, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.256, pp. 199-205, 2005.

PUGH, R., STENIUS, P. “Solution chemistry studies and flotation behavior of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector”. **International Journal of Mineral Processing** v.15, pp. 193-218, 1985.

RAO, K.H., FORSSBERG, E. “Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type mineral flotation”. **Minerals Engineering** v.4, n.7-11, pp. 879-890, 1991.

RAO, K.H., ANTTI, B.-M., 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** v. 28, pp.59-79, 1990.

RODRIGUES, A.J., BRANDÃO, P.R.G. “Influência de propriedades cristal químicas na flotabilidade das apatitas com oleato de sódio”. IN: Salum, M.J.C., Ciminelli, V.S.T. (eds). **Flotação: fundamentos, prática e meio ambiente**, Belo Horizonte, Brasil, ABTM, p. 82-99, 1992.

SANTOS, M.A., SANTANA, R.C., CAPPONI, F., *et al.* “Effect of ionic species on the performance of apatite flotation”. **Separation and Purification Technology** v. 76, pp.15-20, 2010.

SELIM, M.Y.E., RADWAN, M.S., ELFEKY, S.M.S. “Combustion of jojoba methyl ester in an indirect injection diesel engine”. **Renewable Energy** v.28, n.9, pp.1401-1420, 2003.

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

SIS, H., CHANDER, S. “Improving froth characteristics and flotation recovery of phosphate ores with nonionic surfactants”. **Minerals Engineering** v.16, n.7, pp. 587-595, 2003c.

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

SNOW, R.; ZHANG, P. “Surface Modification for Improved Phosphate Flotation”. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 256, pp. 132–136, 2002.

TANAKA, Y., KATAYAMA, N., ARAI, S. “Reagents in Phosphate Flotation”. In: Somasundaran, P., Moudgil, B.M. (eds). **Reagents in Mineral Technology** v.2, cap. 20, pp. 645 – 662, 1987.

TOBARES, L., FRATI, M., GUZMÁN, C., *et al.* “Agronomical and chemical traits as descriptors for discrimination and selection of jojoba (*Simmondsia chinensis*) clones”. **Industrial Crops and Products**, v.19, pp.107-111, 2004.

TOBARES, L., GUZMÁN, C., MAESTRI, D. “Effect of the extraction and bleaching processes on jojoba (*Simmondsia chinensis*) wax quality”. **European Journal of Lipid Science and Technology** v.105, n.12, pp. 749-753, 2003.

WISNIAK, J. “Potential uses of jojoba oil and meal – a review”. **Industrial Crops and Products** v.3, pp.43-68, 1994.

YOUNG, T.M., GREENE, M.G., BAUER, K., *et al.* “Flotation of Sulfide Mineral Species with oil”. **United States Patent**, n° 7.461.745 B2, 2008.

ZHANG, P., LU, Y., BOGAN, M. “Challenging the “Crago” Double Floal process II. Amine-Fatty acid flotation of siliceous phosphates”. **Minerals Engineering** v. 10, n.9, pp. 983-994, 1997.

ZHANG, P., SNOW, R.E., BOGAN, M.D. **An Investigation of Flotation Reagents**. IN: Final Report, Florida Institute of Phosphate Research, 2008.

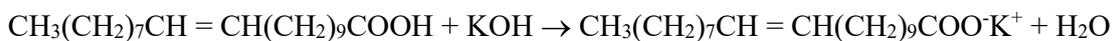
ZHENG, X., SMITH, R.W. “Dolomite depressants in the flotation of apatite and collophane from dolomite”. **Minerals Engineering** v.10, pp. 537-545, 1997.

ANEXO 1 – Procedimento de saponificação do óleo de jojoba

1. Preparar 50 mL uma solução alcoólica de NaOH 1% m/v:
 - 1.1. Pesar 0,5g do NaOH fornecido pela Vetec;
 - 1.2. Dissolver em quantidade mínima de água (reação exotérmica), com o auxílio de um bastão de vidro;
 - 1.3. Avolumar o balão volumétrico de 50 mL com álcool Etilico 95% P.A. (Vetec).
2. Pesar 1 grama do óleo de jojoba (Ferquima) em um erlenmeyer de 250 mL;
 - 2.1. Agitar o frasco com o óleo de jojoba antes de sua retirada.
3. Adicionar a solução alcoólica do NaOH 1% m/v (preparada no ítem 1) ao erlenmeyer contendo o óleo de jojoba;
4. Acoplar o condensador ao erlenmeyer (sistema de refluxo) e conectar uma mangueira de silicone ao sistema de abastecimento de água;
5. Ligar o agitador magnético (marca Corning) e aguardar 5 minutos para o condicionamento água/óleo. Velocidade do agitador = 6,5;
6. Em seguida, ligar o aquecimento até o início da fervura (~ 85° C) e manter nessa temperatura por 2 horas. Aquecimento = 4,5;
7. Durante esse período, verificar se a água está passando pelo condensador;
8. Após as 2 horas, retirar o condensador e deixar o sistema “aberto” por 10 minutos, com agitação e aquecimento. (Agitação = 7,0 e Aquecimento = 3,5);
9. Em seguida, desligar o aquecimento e manter a agitação até a temperatura de aproximadamente 30° C.
10. Adicionar água Milli-Q até a metade do balão volumétrico de 1000 mL e transferir lentamente a solução com auxílio de um funil de vidro, lavando exaustivamente com água Milli-Q as paredes internas do erlenmeyer e do funil.
11. Por fim, avolumar o balão volumétrico de 1000 mL com água Milli-Q.

ANEXO 2 – Procedimento de saponificação do ácido gondoico

Reação do ácido gondoico com o hidróxido de potássio



$$\begin{array}{rcl} 310,5 \text{ g} & & 56,11 \text{ g} \\ 0,01 \text{ g} & & \text{X} = 0,0018 \text{ g} \end{array}$$

Solução de KOH 0,1 M

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ mL} & & 5,611 \text{ g} \\ \text{X} = 0,32 \text{ mL} & & 0,0018 \text{ g} \end{array}$$

OBS: Excesso de KOH = 6x (Adicionar 2,0 mL de KOH 0,1 M)

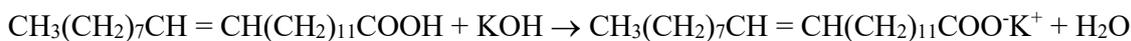
Procedimento:

1. Preparar solução de KOH 0,1 M:
2. Aquecer 50 mL de água Milli-Q em um Becker de 100 mL por 8 minutos (utilizar agitador magnético). Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
3. Pesar 0,01 g do ácido gondoico em um erlenmeyer de 125 mL.
4. Adicionar 2,0 mL de KOH 0,1 M (Excesso de base = 6x)
5. Adicionar 40 mL da água Milli-Q aquecida (item 2)
6. Aguardar 30 minutos em agitação e com aquecimento. Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
7. Após esse tempo, retirar do aquecimento e permanecer sob agitação até o resfriamento da solução (temperatura ambiente).
8. Transferir a solução para um Becker de 100 mL e lavar o erlenmeyer com um pouco de água Milli-Q (Cuidado: não adicionar muita água, já que o volume final da solução será de 100 mL)
9. Em seguida, transferir a solução para um balão de 100 mL e avolumar com água Milli-Q.

P.S.: Ao final do processo, será obtida uma solução de 100mL de ácido gondoico na concentração de 100 mg/L.

ANEXO 3 – Procedimento de saponificação do ácido erúcido

Reação do ácido erúcido com o hidróxido de potássio



$$\begin{array}{rcl} 338,6 \text{ g} & & 56,11 \text{ g} \\ 0,05 \text{ g} & & X = 0,0083 \text{ g} \end{array}$$

Solução de KOH 0,1 M

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ mL} & & 5,611 \text{ g} \\ X = 1,5 \text{ mL} & & 0,0083 \text{ g} \end{array}$$

OBS: Excesso de KOH = 3x (Adicionar 4,5 mL de KOH 0,1 M, entretanto no preparo foram adicionados 5 mL da solução de KOH 0,1 M)

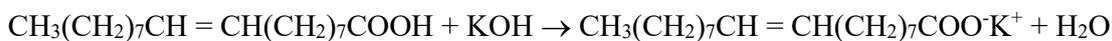
Procedimento:

1. Preparar solução de KOH 0,1 M:
2. Aquecer 40 mL de água Milli-Q em um Becker de 100 mL por 8 minutos (utilizar agitador magnético). Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
3. Pesar 0,05 g do ácido erúcido em um erlenmeyer de 125 mL.
4. Aquecer o ácido erúcido por 5 segundos (PF = 33,8 °C)
5. Adicionar 5 mL de KOH 0,1 M (Excesso de base = 3x)
6. Adicionar 30 mL da água Milli-Q aquecida (item 2)
7. Aguardar 20 minutos em agitação e com aquecimento. Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
8. Após esse tempo, retirar do aquecimento e permanecer sob agitação até o resfriamento da solução (temperatura ambiente).
9. Transferir a solução para um Becker de 50 mL e lavar o erlenmeyer com um pouco de água Milli-Q (Cuidado: não adicionar muita água, já que o volume final da solução será de 50 mL)
10. Em seguida, transferir a solução para um balão de 50 mL e avolumar com água Milli-Q.

P.S.: Ao final do processo, será obtida uma solução de 50 mL de ácido erúcido, na concentração de 1000 mg/L.

ANEXO 4 – Procedimento de saponificação do ácido oleico

Reação do ácido oleico com o hidróxido de potássio



$$\begin{array}{rcl} 282,5 \text{ g} & & 56,11 \text{ g} \\ 0,1 \text{ g} & & X = 0,1986 \text{ g} \end{array}$$

Solução de KOH 0,1 M

$$\begin{array}{rcl} 1000 \text{ mL} & & 5,611 \text{ g} \\ X = 3,6 \text{ mL} & & 0,01986 \text{ g} \end{array}$$

OBS: Excesso de KOH = 3x (Adicionar 10,8 mL de KOH 0,1 M)

Procedimento:

1. Preparar solução de KOH 0,1 M:
2. Aquecer 50 mL de água Milli-Q em um Becker de 100 mL por 8 minutos (utilizar agitador magnético). Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
3. Pesar 0,1 g do ácido oleico em um erlenmeyer de 125 mL.
4. Aquecer o ácido oleico por 5 segundos
5. Adicionar 10,8 mL de KOH 0,1 M (Excesso de base = 3x)
6. Adicionar 40 mL da água Milli-Q aquecida (item 2)
7. Aguardar 20 minutos em agitação e com aquecimento. Agitação = 7,0 e Aquecimento = 4,5.
8. Após esse tempo, retirar do aquecimento e permanecer sob agitação até o resfriamento da solução (temperatura ambiente).
9. Transferir a solução para um Becker de 100 mL e lavar o erlenmeyer com um pouco de água Milli-Q.
10. Em seguida, transferir a solução para um balão de 100 mL e avolumar com água Milli-Q.

P.S.: Ao final do processo, será obtida uma solução de 100 mL de ácido oleico, na concentração de 1000 mg/L.

TRABALHOS PUBLICADOS

SANTOS, E.P., DUTRA, A.J.B., OLIVEIRA, J.F. “**Utilização do óleo de jojoba como coletor alternativo na flotação seletiva entre apatita e calcita de Itataia**”. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa & VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, pp. 331-338, Goiânia-GO, 2013.

SANTOS, E.P., DUTRA, A.J.B., OLIVEIRA, J.F. “**Jojoba oil as an alternative collector in the selective flotation of apatite and calcite at slightly acid conditions**”. In: XXVII International Mineral Processing Congress, pp. 359-368, Santiago-Chile, 2014.

SANTOS, E.P., DUTRA, A.J.B., OLIVEIRA, J.F. “The effect of jojoba oil on the surface properties of calcite and apatite aiming at their selective flotation”. **International Journal of Mineral Processing** v. 143, pp. 34-38, 2015.