

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE GESTÃO DE NEGÓCIOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU*
MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO ORGANIZACIONAL

CANUELE ADAMIANE TIAGO PACHÊCO

**ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DO ÓLEO DA POLPA DE
MACAÚBA (*Acrocomia Aculeata*) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO**

CATALÃO / GO

2016

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR AS TESES E DISSERTAÇÕES ELETRÔNICAS NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a Lei nº 9610/98, o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou *download*, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

1. Identificação do material bibliográfico: **Dissertação** **Tese**

2. Identificação da Tese ou Dissertação

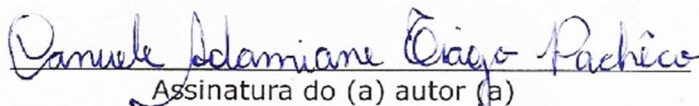
Nome completo do autor: Canuele Adamiane Tiago Pachêco

Título do trabalho: Análise técnica e econômica do uso do óleo da polpa de macaúba (*Acrocormia Aculeata*) como coletor na flotação

3. Informações de acesso ao documento:

Concorda com a liberação total do documento SIM NÃO¹

Havendo concordância com a disponibilização eletrônica, torna-se imprescindível o envio do(s) arquivo(s) em formato digital PDF da tese ou dissertação.


Assinatura do (a) autor (a)

Data: 14 / 10 / 2016

¹ Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. A extensão deste prazo suscita justificativa junto à coordenação do curso. Os dados do documento não serão disponibilizados durante o período de embargo.

CANUELE ADAMIANE TIAGO PACHÊCO

**ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DO ÓLEO DA POLPA DE
MACAÚBA (*Acrocomia Aculeata*) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional da Universidade Federal de Goiás – Regional Catalão, área de concentração Gestão Organizacional, linha de pesquisa Inovação, Desenvolvimento e Tecnologia, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Gestão Organizacional.

Orientador: Dr. André Carlos Silva

CATALÃO / GO

2016

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

Pachêco, Canuele Adamiane Tiago

Análise técnica e econômica do uso do óleo da polpa de macaúba (Acrocomia Aculeata) como coletor na flotação [manuscrito] / Canuele Adamiane Tiago Pachêco. - 2016.

CXX, 120 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade Acadêmica Especial de Gestão e Negócios, Catalão, Programa de Pós Graduação em Gestão Organizacional (profissional), Catalão, 2016.

Apêndice.

Inclui siglas, abreviaturas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. óleo da polpa de macaúba. 2. coletor. 3. apatita. 4. microflotação.
I. Silva, André Carlos, orient. II. Título.

CDU 622



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
REGIONAL CATALÃO



MESTRADO PROFISSIONAL EM GESTÃO ORGANIZACIONAL

ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE EXAME DE DEFESA DA DISSERTAÇÃO DO MESTRADO PROFISSIONAL NO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO *STRICTO SENSU* EM GESTÃO ORGANIZACIONAL DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS.

No dia treze (13) de setembro de dois mil e dezesseis, às 14:00 horas, na sala 215 do CGEN- Centro de Gestão e Negócios, Regional Catalão da Universidade Federal de Goiás, CANUELE ADAMIANE TIAGO PACHÉCO, discente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Gestão Organizacional (52001010061P6) da Universidade Federal de Goiás, expôs, em Sessão Pública, o exame de defesa da dissertação intitulada ANÁLISE TÉCNICA E ECONÔMICA DO USO DO ÓLEO DA POLPA DA MACAÚBA COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO, para Comissão de Avaliação composta pelos (as) docentes: Dr. André Carlos Silva (Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional/Universidade Federal de Goiás, Presidente da Comissão), Dr. Geraldo Sadoyama Leal (Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional/Universidade Federal de Goiás, Membro Convidado Interno) e Dr. Nilson José Fernandes (Universidade Federal de Goiás, Membro Convidado Externo). O trabalho da Comissão de Avaliação foi conduzido pelo docente Presidente que, inicialmente, após apresentar os docentes integrantes da Comissão, concedeu 30 minutos o (a) discente candidato (a) para que este (a) expusesse o trabalho. Após a exposição, o docente Presidente concedeu a palavra a cada membro convidado da Comissão para que estes arguissem o (a) discente candidato (a). Após o encerramento das arguições, a Comissão de Avaliação do trabalho de defesa avaliou a dissertação e o desempenho do (a) discente candidato (a) na exposição, considerando a trajetória deste no curso de mestrado profissional. Como resultado da avaliação, a Comissão de Avaliação deliberou pela:

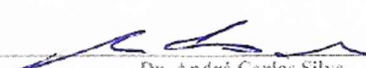
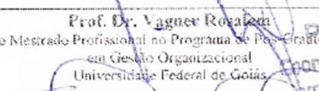

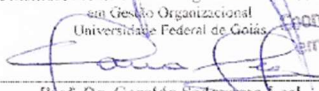
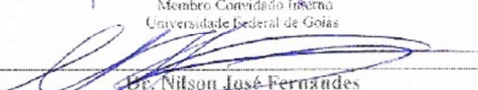

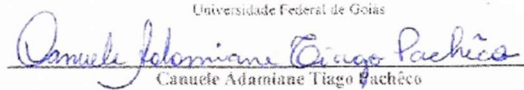
Aprovação do trabalho de defesa

A Comissão de Avaliação declara o (a) discente candidato (a) **APROVADO NO EXAME DE DEFESA PÚBLICA**. A Comissão de Avaliação pode sugerir alterações de forma e/ou conteúdo consideradas aceitáveis, as correções, quando identificadas, devem ser realizadas no prazo máximo de 30 dias contados a partir do recebimento da Ata de Defesa. As alterações deverão ser indicadas no Anexo ao presente documento e/ou podem constar na versão lida pelo membro da Comissão de Avaliação para a sessão de defesa do trabalho de dissertação. Neste caso, a versão lida corrigida deverá ser entregue ao (à) discente candidato (a) no final da sessão

Reprovação do trabalho de defesa

De acordo com a Resolução – CEPEC Nº 1109 é previsto a reprovação quando a Comissão de Avaliação determina que o trabalho apresentado não satisfaz as condições mínimas para ser considerado projeto de mestrado válido, em condições de se desenvolver um trabalho de conclusão de mestrado.

A Comissão de Avaliação:

Para uso da Coordenação/Secretaria do PPGGO	
<p> Dr. André Carlos Silva Membro Presidente Universidade Federal de Goiás</p>	<p> Prof. Dr. Wagner Rosalem Coordenador de Mestrado Profissional no Programa de Pós-Graduação <i>Stricto Sensu</i> em Gestão Organizacional Universidade Federal de Goiás</p>
<p> Dr. Geraldo Sadoyama Leal Membro Convidado Interno Universidade Federal de Goiás</p>	<p> Prof. Dr. Geraldo Sadoyama Leal Vice-Coordenador do Mestrado Profissional no Programa de Pós-Graduação <i>Stricto Sensu</i> em Gestão Organizacional Universidade Federal de Goiás</p>
<p> Dr. Nilson José Fernandes Membro Convidado Externo Universidade Federal de Goiás</p>	<p>Observações: Visto Secretária:  EX. Defesa nº 15/2016 Catalão, 13/09/2016</p>
<p> Canuele Adamiane Tiago Pacheco Discente Candidato (a) Matrícula: 2014-1633</p>	

AGRADECIMENTOS

Acima de tudo, gostaria de agradecer primeiramente a Deus pela vida, força, coragem, saúde, paciência, paz e discernimento para enfrentar os desafios durante toda essa caminhada.

A autora agradece a todas as pessoas que direta ou indiretamente, colaboraram na execução deste trabalho, e em particular:

Ao Prof. André Carlos Silva, meu orientador, agradeço pela confiança, por me incentivar ao ingresso no mestrado, permitir a utilização das instalações e equipamentos do laboratório, pelas sugestões e disponibilidade, durante toda preparação deste trabalho.

Aos colegas de laboratório que compõem a equipe de preparação de amostra, pelo cuidado e dedicação em deixar as amostras minerais em condições adequadas para utilização nos testes.

Aos professores do Programa de Pós-graduação em Gestão Organizacional, por todo o conhecimento transmitido e pelo incentivo durante esse mestrado.

Aos colegas de mestrado, que tornaram o peso dessa caminhada mais leve, ao dividirem comigo trabalhos, artigos e seminários, mas principalmente os sorrisos e as amizades que da sala de aula surgiam.

À minha amiga Tatiane Silva, pela cumplicidade, pelos momentos de risos e choros no laboratório, pela troca de experiências, pelos desabafos, enfim, por sua amizade que começou ali, junto com os meus primeiros contatos com o laboratório.

À Monica Cassola representante da empresa Clariant pela doação dos reagentes.

Ao Alex Moreno da empresa SNF Flomin, pela doação dos reagentes e disposição em solucionar minhas dúvidas.

À Anglo American, na pessoa do engenheiro Ricardo Rezende, pela análise química das amostras minerais utilizadas neste estudo.

Ao professor Dr. Denílson Costa da Universidade Federal do Sul do Pará, pela análise de EDX realizada para as amostras minerais empregadas nesta pesquisa.

Ao professor Paulo Brandão da Universidade Federal de Minas Gerais e Izabel, por me receberem seu em laboratório para realização dos ensaios de infravermelho e por todo o conhecimento adquirido durante esses dias.

Ao professor Carlos Pereira por disponibilizar a utilização do laboratório da Universidade Federal de Ouro Preto e Kelly Ferreira pela realização das medidas de potencial zeta.

Aos professores membros da banca, Geraldo Sadoyama e Nilson Fernandes, pelas contribuições ao trabalho, pelo conhecimento compartilhado e pela disponibilidade em me atenderem e auxiliarem.

À FAPEG, pela concessão da bolsa de formação de mestrado, apoio tão importante durante esse período de estudos.

E por fim, ao meu namorado Paulo Henrique, a melhor conquista que o mestrado poderia me proporcionar, pela cumplicidade, pelo apoio, principalmente pela paciência e compreensão, com o carinho e a gentileza de sempre.

MUITO OBRIGADA!

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	OBJETIVOS.....	19
	2.1 Objetivo geral.....	19
	2.2 Objetivos específicos	19
3	JUSTIFICATIVA	20
4	REFERENCIAL TEÓRICO	22
	4.1 Minérios fosfatados.....	22
	4.1.1 <i>Apatita</i>	23
	4.1.2 <i>Potencial zeta da apatita</i>	24
	4.1.3 <i>Processamento de minérios fosfáticos</i>	25
	4.2 Flotação no tratamento de minérios	29
	4.2.1 <i>Princípios da flotação</i>	32
	4.3 Reagentes usados na flotação.....	36
	4.3.1 <i>Principais reagentes usados na flotação de minerais levemente solúveis</i>	39
	4.3.2 <i>Óleos vegetais como coletores na flotação</i>	42
	4.3.3 <i>Saponificação dos óleos vegetais</i>	44
	4.4 Ensaio de laboratório e microflotação em tubo de Hallimond	47
	4.5 Macaúba (<i>Acrocomia aculeata</i>).....	49
	4.5.1 <i>Composição em Ácidos Graxos</i>	51
	4.5.2 <i>Potencial econômico da macaúba</i>	52
5	METODOLOGIA.....	55
	5.1 Materiais.....	55
	5.1.1 <i>Minerais</i>	55
	5.1.1.1 Preparação das amostras minerais	55
	5.1.1.2 Caracterização das amostras minerais	56
	5.1.2 <i>Reagentes</i>	58
	5.1.2.1 Caracterização do óleo da polpa de macaúba	59

5.1.2.2	Avaliação da saponificação por espectrometria de infravermelho	60
5.1.2.3	Avaliação da adsorção por espectrometria de infravermelho	61
5.2	Métodos experimentais.....	61
5.2.1	<i>Preparação das soluções coletoras.....</i>	61
5.2.1.1	Saponificação a frio	62
5.2.1.2	Saponificação a quente	62
5.2.2	<i>Experimentos de Microflotação em Tubo de Hallimond Modificado</i>	64
5.2.2.1	Determinação de tempo de condicionamento e flotação	66
5.2.2.2	Determinação do método de saponificação	67
5.2.2.3	Comparação entre coletores e minerais	68
5.2.2.4	Cálculo da recuperação	69
5.2.3	<i>Análise estatística de inferência.....</i>	69
5.2.4	<i>Análise econômica do potencial de utilização do óleo da polpa da macaúba</i>	70
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	72
6.1	Caracterização das amostras minerais	72
6.1.1	<i>Fluorescência de raios-X.....</i>	72
6.1.2	<i>Difração de raios-X.....</i>	73
6.1.3	<i>Microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS).....</i>	74
6.1.4	<i>Potencial Zeta</i>	80
6.2	Caracterização do óleo da polpa de macaúba	80
6.3	Avaliação da saponificação por espectrometria de infravermelho	81
6.4	Avaliação da adsorção por espectrometria de infravermelho	84
6.5	Determinação dos tempos de condicionamento e flotação	86
6.6	Determinação do método de saponificação	91
6.7	Teste de microflotação de apatita em tubo de Hallimond modificado	93
6.7.1	<i>Comparação entre coletores</i>	93
6.7.2	<i>Comparação entre minerais</i>	98
6.7.3	<i>Comparação entre pHs.....</i>	104
6.8	Análise econômica do potencial de utilização do óleo da polpa da macaúba.	108
7	CONCLUSÕES.....	110

REFERÊNCIAS	112
APÊNDICE 1 – Planilha de anotação dos resultados.	117
APÊNDICE 2 – Resultados para os métodos de saponificação.....	118
APÊNDICE 3 – Resultados da microflotação em tubo de Hallimond modificado....	119
APÊNDICE 4 – Desvio padrão para os resultados.....	120

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

% NaOH – concentração de NaOH livre, em percentual

ANOVA – Análise de Variância

ATR – espectrometria de infravermelho por reflexão total atenuada

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

DRX – difração de raios-X

EDS – espectrometria de energia dispersiva de raios-X

ETR – elementos terras raras

FRX – espectrometria de fluorescência de raios-X

H_0 – hipótese nula

I.A. – Índice de acidez (mg KOH/ g amostra)

ICDD – *International Center for Diffraction Data*

IRTRAN – espectrometria de infravermelho por transmissão com o acessório

I.S. – Índice de saponificação (mg KOH/ g amostra)

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

LaMPPMin – Laboratório de Modelamento e Pesquisa de Processamento Mineral

MA – massa de mineral afundado (g)

M_{AG} – massa de ácidos graxos no extrato (g)

$M_{amostra}$ – massa do óleo que foi usado na preparação do sabão (g)

MEV – microscopia eletrônica de varredura

MF – massa de mineral flotado (g)

$M_{NaOHreagida}$ – massa de NaOH reagida (g)

N_{NaOH} – a normalidade da solução de NaOH

OCMSF – óleo da castanha de macaúba saponificado a frio

OPMSF – óleo da polpa de macaúba saponificado a frio

OPMSQ – óleo da polpa de macaúba saponificado a quente

P.A. – Para Análise, indicando alto grau de pureza

P_a – probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar

P_c – probabilidade de colisão partícula-bolha

P_f – probabilidade da flotação

pH – potencial hidrogeniônico

PIB – produto interno bruto

PCZ – ponto de carga zero

P_s – probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável

P_t – probabilidade de transporte

R – Recuperação

REMAPE – Rede Macaúba de Pesquisa

rpm – rotações por minuto

UBCM - Unidade Beneficiamento Coco Macaúba

V_A – volume da solução usada na determinação da amostra (mL)

V_{HCIB} – volume da solução usado no ensaio branco (mL)

V_{HCIA} – volume da i-ésima solução utilizado na titulação (mL)

V_{NaOH} – volume da solução de NaOH adicionada na preparação do sabão (mL)

W_{SA} – força de adesão

θ – ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha (graus)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Potencial zeta das apatitas em função do pH	25
Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de rocha fosfática alcalino-carbonatítica.....	27
Figura 3: Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso	33
Figura 4: Mecanismos de recuperação	33
Figura 5: Fatores que interferem na eficiência da flotação	35
Figura 6: Ilustração simplificada da molécula do coletor.....	43
Figura 7: Reação de saponificação	44
Figura 8: Tubo de Hallimond.	48
Figura 9: Distribuição e ocorrência da macaúba.	49
Figura 10: Macaúba: (a) Palmeira e (b) Frutos.....	49
Figura 11: Partes da Macaúba	50
Figura 12: Comparação entre produção de óleo de diferentes plantas oleaginosas.	53
Figura 13: Óleo da polpa de macaúba	58
Figura 14: Sistema sob agitação magnética.....	62
Figura 15: Sistema sob aquecimento com refluxo.	63
Figura 16: Tubo de Hallimond modificado e acessórios.....	65
Figura 17: Remoção do excesso de água: (a) Filtragem e (b) Estufa de secagem.	66
Figura 18: Difratoograma da amostra de apatita.	73
Figura 19: Difratoograma da amostra de calcita.	73
Figura 20: Difratoograma da amostra de quartzo.....	74
Figura 21: Imagens da apatita: (a) 70x (b) 190x (c) Pontos 1 e 2 (d) Pontos 3 e 4.....	75
Figura 22: Análises química da apatita por EDS no ponto 1 da figura 21c.	75
Figura 23: Análises química da apatita por EDS no ponto 2 da figura 21c.	76
Figura 24: Análises química da apatita por EDS no ponto 3 da figura 21d.	76

Figura 25: Análises química da apatita por EDS no ponto 4 da figura 21d.	76
Figura 26: Imagens da calcita: (a) 70x (b) 190x (c) 750x (d) Pontos 1 e 2.....	77
Figura 27: Análises química da calcita por EDS no ponto 1 da figura 26d.	77
Figura 28: Análises química da calcita por EDS no ponto 2 da figura 25d.	78
Figura 29: Imagens do quartzo: (a) 70x (b) 190x (c) 750x (d) Pontos 1 e 2.	78
Figura 30: Análises química do quartzo por EDS no ponto 1 da figura 29d.....	79
Figura 31: Análises química do quartzo por EDS no ponto 2 da figura 29d.....	79
Figura 32: Potencial Zeta.....	80
Figura 33: Espectro de IR para comparação com OPMSF.....	82
Figura 34: Espectro de IR para comparação com OPMSQ.....	82
Figura 35: Espectro de IR do FLOTIGAM 5806.	83
Figura 36: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e FLOTIGAM 5806.....	84
Figura 37: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e OPMSQ.....	85
Figura 38: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e OCMSF.....	86
Figura 39: Recuperação de apatita para concentração 2,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação.....	87
Figura 40: Recuperação de apatita para concentração 2,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento.....	87
Figura 41: Recuperação de apatita para concentração 5,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação.....	88
Figura 42: Recuperação de apatita para concentração 5,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento.....	88
Figura 43: Recuperação de apatita para concentração 7,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação.....	89

Figura 44: Recuperação de apatita para concentração 7,5 mg/L: (linha de tendência para o tempo de condicionamento.....	89
Figura 45: Recuperação de apatita para concentração 10,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação.....	90
Figura 46: Recuperação de apatita para concentração 10,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento.....	90
Figura 47: Recuperação de apatita em função da temperatura de aquecimento durante a saponificação.	92
Figura 48: Recuperação de apatita em função do tempo de saponificação para temperatura de 90 °C.	92
Figura 49: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 8.....	94
Figura 50: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 9.....	95
Figura 51: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 10.....	95
Figura 52: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 8.	99
Figura 53: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 8.....	99
Figura 54: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 9.	100
Figura 55: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 9... 100	
Figura 56: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 10.	101
Figura 57: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 10. 101	
Figura 58: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor OPMSF.....	105
Figura 59: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor FLOTIGAM 5806.	105
Figura 60: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor FLOMIN C9012.	106

LISTA DE QUADROS

Quadro 1: Grupo de minerais e seus respectivos coletores mais comuns	38
Quadro 2: Composição de ácidos graxos da polpa de macaúba.....	51
Quadro 3: Condições de saponificação a quente.	64
Quadro 4: Concentrações dos reagentes.....	65
Quadro 5: Condições dos ensaios de microflotação de apatita.	67
Quadro 6: Condições dos ensaios de microflotação de apatita.	67
Quadro 7: Condições dos testes para comparação de coletores.	68
Quadro 8: Análise química das amostras minerais.....	72
Quadro 9: Comparação do índice de acidez do óleo da polpa da macaúba.....	81
Quadro 10: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações dos coletores em cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).	97
Quadro 11: Análise da eficiência dos coletores.....	98
Quadro 12: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações dos minerais para cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).	103
Quadro 13: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações nos pH's para cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).	107

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar o potencial de aplicação de óleo da polpa da macaúba como coletor aniônico na flotação de apatita, comparando com coletores industriais (FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806). O óleo da polpa da macaúba foi submetido à caracterização química, com a determinação dos índices de acidez e saponificação, além de análise por infravermelho. Os minerais foram submetidos à caracterização química por fluorescência de raios-X (FRX), mineralógica por difração de raios-X (DRX) e imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) com espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). Também foram realizadas medidas potencial zeta dos minerais em solução de eletrólito indiferente (NaCl). Os coletores foram previamente submetidos à hidrólise alcalina por duas métodos, um a frio e outro a quente. Testes de microflotação foram feitos em tubo de Hallimond modificado com o uso dos minerais puros de apatita, calcita e quartzo, variando o pH e as concentrações das soluções coletoras. Avaliou-se o método de saponificação, os tempos de condicionamento e flotação, a recuperação obtida com os coletores, a seletividade entre os minerais e a influência do pH. Observou-se que a metodologia de saponificação pelo método a frio mostrou-se mais adequada. O condicionamento de 7min e 1min de flotação foram os tempos mais favoráveis. Somente o óleo da polpa de macaúba saponificados a frio atingiu a recuperação estabelecida de 90 % para as menores concentrações do reagente, nos pHs 8, 9 e 10. Os reagentes FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806, atingiram a recuperação desejada utilizando dosagens superiores ao coletor pesquisado. O OPMSF apresentou seletividade aparente entre os minerais de apatita, calcita e quartzo para os três pH's testados e, em concentrações de 1,0 e 2,5 mg/L. Obteve-se um consumo de aproximadamente 842 g/t de concentrado para OPMSF e FLOMIN C9012 e 2.105 g/t de concentrado para o FLOTIGAM 5806. Os resultados de microflotação em tubo de Hallimond modificado indicaram que o óleo da polpa da macaúba pode atuar satisfatoriamente na flotação de apatita. A análise econômica mostrou que além dos ganhos relação ao custo dos coletores industriais o OPMSF possui vantagens sobre o volume de consumo para o FLOTIGAM 5806.

Palavras-chave: óleo da polpa de macaúba; coletor; apatita; microflotação.

ABSTRACT

The aim of this work was to evaluate the potential of macaúba's pulp oil as anionic collector in flotation of apatite, comparing with industrial sinks (FLOMIN C9012 and FLOTIGAM 5806). Macaúba's pulp oil was submitted to chemical characterization, with the determination of the levels of acidity and saponification, in addition to infrared analysis. The minerals were submitted to chemical characterization by x-ray fluorescence (FRX) mineralogical, by x-ray diffraction (DRX) and scanning electron microscope (MEV) with energy dispersive spectrometry (EDS). Zeta potential measurements were made also of minerals in solution of electrolyte indifferent (NaCl). The collectors were previously subjected to saponification by two methods, one hot and one cold. Microflotação tests were done in modified Hallimond tube with the use of pure minerals of apatite, calcite and quartz, varying the pH and the concentrations of the collecting solutions. Assessed the saponification method, times of conditioning and flotation, the recovery from the collectors, the selectivity between the minerals and the influence of pH. It was observed that the methodology of saponification by cold method proved to be more suitable. 7 min conditioning and flotation 1 min were more favorable times. Only macaúba's pulp oil hit the recovery of 90 % established for the smallest reagent concentrations, in the three pHs. The reagents FLOMIN C9012 and FLOTIGAM 5806, reached the desired recovery using higher dosages to pick up. The apparent selectivity OPMSF introduced between the mineral apatite, calcite and quartz for the three pHs tested, and concentrations of 1.0 and 2.5 mg/L. Gave a consumption of about 842 g/t, and concentrated to OPMSF FLOMIN C9012 and 2105 g/t of concentrate to 5806 FLOTIGAM. The results of microflotação in Hallimond modified tube indicated that macaúba's pulp oil can act satisfactorily in the flotation of apatite. The economic analysis showed that in addition to gains against the cost of industrial collectors the OPMSF has advantages over the volume of consumption to FLOTIGAM 5806.

Keywords: macaúba's pulp oil; collector; apatite; microflotation.

1 INTRODUÇÃO

A busca por processos sustentáveis é crescente em diferentes ramos de produção, tanto para adequação aos padrões estabelecidos pela legislação ambiental quanto para redução de custos e melhor aproveitamento das matérias primas. Neste sentido o desenvolvimento de inovações tecnológicas vem contribuindo para a melhoria nos processos produtivos, buscando que as atividades sejam mais eficientes e promovam a sustentabilidade da região onde estão inseridas.

Na mineração, a introdução do processo de flotação no início do século XX foi um marco da inovação na separação de minérios que possibilitou o aumento nas taxas de recuperação dos minerais de interesse e a exploração de jazidas consideradas economicamente inviáveis ao serem beneficiadas pelos métodos convencionais. Atualmente um dos grandes desafios é encontrar reagentes de flotação que apresentem alta eficiência e seletividade para aplicação na concentração de minérios.

Um dos minerais de maior destaque no Brasil é o fosfato, proveniente das rochas do grupo das apatitas ($\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F}, \text{OH})(\text{PO}_4)_3$), sendo o sexto maior produtor do mundo, segundo o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2015). O fosfato é a principal fonte do fósforo usado como insumo na fabricação de fertilizantes agrícolas. Apesar de o país possuir uma produção significativa deste mineral, ainda não é suficiente para atender a demanda interna, visto que, devido à grande extensão territorial, as condições climáticas, as formações do relevo e das bacias hidrográficas, o agronegócio brasileiro experimenta um vigoroso processo de expansão e a demanda por produtos fertilizantes é cada vez maior. Assim, um caminho para superar esta condição começa com a intensificação dos trabalhos de pesquisa, buscando inovações nos processos produção de fosfato que podem resultar em aumento das reservas conhecidas, viabilizando a ampliação das taxas de extração mineral em projetos existentes ou em potencial e, conseqüentemente, diminuir a dependência da importação deste produto de países como Marrocos, China, Rússia e Estados Unidos.

O processo de separação mais eficiente empregado para concentração de minerais do grupo da apatita é a flotação. De maneira genérica, este método de separação explora as diferenças físico-químicas da superfície dos minerais que lhe conferem afinidade com as fases aquosa ou gasosa. Assim, a flotação se dá por um fluxo ascendente de ar que passa por uma mistura aquosa com pequenos fragmentos do minério, onde as partículas de minerais

que possuem afinidade com a fase gasosa se prendem as bolhas e são carregados junto com o fluxo ar, sendo separados dos demais, que apresentam maior afinidade com a água.

Na flotação, os coletores são substâncias inseridas na polpa, que recobrem a superfície das partículas do mineral e aumentam a afinidade destes com as bolhas de ar, fazendo com que o mecanismo de captura dos minerais pelo fluxo de ar seja mais eficiente. Nas empresas mineradoras que exploram o fosfato os sistemas de coletores tradicionalmente empregados no processo de flotação são oleaginosos (compostos por um conjunto de ácidos graxos), podendo ser naturais ou sintéticos. No entanto, devido, principalmente, à semelhança das propriedades químicas de superfície de fosfatos e carbonatos (calcita/dolomita), classificados como levemente solúveis, a separação destes no minério fosfatado torna-se difícil. Com isso, a busca por seletividade em sistemas de flotação tem sido motivo de diversas pesquisas. Os óleos naturais, ricos em ácidos graxos, são objeto de investigação em relação ao seu potencial como coletores, no intuito de, dentre outros, buscarem reagentes alternativos aos industrialmente utilizados, que possuem custo elevado.

Um fruto que desperta interesse é a macaúba (*Acrocomia aculeata*), visto o seu reconhecido potencial oleaginoso e sua multiplicidade de uso industrial como farmacológico, madeireiro, artesanal, forrageiro, alimentício e energético (biodiesel). Sua exploração econômica ocorre tanto em sistemas extrativistas quanto em cultivos racionais. Os sistemas de cultivo da macaúba e seu potencial produtivo têm sido amplamente estudados pela Rede Macaúba de Pesquisa – REMAPE, desenvolvida pela Universidade Federal de Viçosa. Desta forma, a macaúba se caracteriza como uma espécie com qualidades importantes do ponto de vista natural, ecológico e principalmente socioeconômico.

Os óleos extraídos da macaúba possuem vários ácidos graxos em sua composição, sendo provenientes de duas partes distintas do fruto: polpa e castanha. O óleo da polpa da macaúba tem maior incidência dos ácidos oléico (58,7 %) e palmítico (19,7 %). Considerando estudos realizados por Brandão *et al.* (1994) que demonstraram a eficiência de óleos compostos por estes ácidos graxos, acredita-se que o óleo extraído da polpa da macaúba poderá ser aplicado como coletor nos processos de flotação na concentração de minerais fosfatados.

A macaúba é um fruto que apresenta vantagem sobre outras oleaginosas, principalmente com relação à sua maior rentabilidade agrícola e produção total de óleo.

Portanto, é de fundamental importância estudos sobre novas aplicações dos produtos gerados pela exploração desta espécie. Nesse contexto, procurou-se com este trabalho testar o óleo extraído da polpa da macaúba como uma nova alternativa de reagente, aplicando-o no processo de microflotação em tubo de Hallimond modificado, no intuito de comparar seu potencial para ser utilizado na flotação, com coletores aplicados industrialmente. Além da viabilidade técnica do fruto como coletor, o estudo procurou analisar as vantagens econômicas de sua aplicação.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é verificar potencial do óleo da polpa de macaúba, aplicado como coletor no processo de flotação de apatita, comparado seu desempenho na flotação de minerais puros de apatita, quartzo e calcita com reagentes utilizados industrialmente.

2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos contemplaram:

- Determinar a metodologia de saponificação do óleo da polpa da macaúba;
- Determinar a recuperação de apatita, quartzo e calcita em testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado usando o coletor de óleo da polpa de macaúba e coletores industriais;
- Comparar os resultados do coletor natural com os coletores sintéticos, estabelecendo uma recuperação desejável de 90 %;
- Verificar a viabilidade econômica do óleo da polpa da macaúba em relação aos coletores industriais.

3 JUSTIFICATIVA

O uso de fertilizantes para propiciar alta produtividade agrícola, restauração das terras fracas e desenvolvimento de novas áreas para plantio tem aumentado devido, principalmente, ao crescimento da população mundial, da demanda por alimentos e da ampliação do setor de biocombustíveis (etanol), levando ao aquecimento do mercado internacional de *commodities* agrícolas. O Brasil, situa-se entre os quatro maiores consumidores, representando cerca de 6,2 % da demanda mundial e apesar do desenvolvimento na produção de fertilizantes e de matérias-primas básicas, a oferta ainda não é suficiente para suprir o consumo interno. Para aumentar a produção de concentrados de rochas fosfáticas e permitir o melhor aproveitamento do recurso mineral, investimentos em estudos que visam a concentração deste minério são estritamente necessários.

Durante o beneficiamento do minério, ocorre uma perda considerável de fósforo, que chega a ser de aproximadamente 40 % do total das perdas. As dificuldades encontradas no beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros geralmente estão associadas à mineralogia complexa, o baixo grau de uniformidade do minério, o baixo teor de P_2O_5 e o considerável teor de carbonatos e silicatos presentes na ganga. Deste modo, foram utilizados para os testes minerais de apatia, calcita e quartzo.

Os minerais fosfatados são classificados como minerais levemente solúveis e se caracterizam por apresentar solubilidade menor que os minerais altamente solúveis, mas superior à grande maioria dos óxidos e silicatos, portanto, variações aparentemente pequenas nas suas propriedades superficiais podem interferir no seu comportamento durante a flotação. Assim, os reagentes coletores são fundamentais na concentração de rocha fosfática por atuar neste processo extremamente sensível, de maneira a garantir uma maior recuperação do fosfato que possui como principais contaminantes carbonatos e silicatos. Uma hidrofobização seletiva do mineral de interesse é determinante para o êxito do processo de concentração por flotação.

Pesquisas sobre a macaúba revelam uma composição rica em óleo, e, portanto, em ácidos graxos, o que reforça a ideia do seu potencial como coletor. Além disso, a macaúba é uma palmeira de ocorrência abundante em todo o território nacional. Sua exploração é predominantemente extrativista, em que existe uma rede de pesquisa de melhoramento genético do fruto e das suas formas de produção e sua composição oleaginosa já vem sendo usada na produção de biocombustíveis. Assim, o estudo do seu potencial como coletor pode

propiciar uma nova aplicação para o óleo da polpa da macaúba, fomentando ainda mais o crescimento deste segmento, bem como beneficiar as famílias e cooperativas de produtores.

Busca-se, portanto, não apenas demonstrar tecnicamente o potencial do óleo da polpa de macaúba como reagente coletor na indústria mineral, mas, apresenta a caracterização tecnológica tanto das amostras minerais quanto das amostras de óleos vegetais utilizadas. Além disso, gerar inovação, no sentido de explorar um novo material como alternativa de reagente a ser efetivamente aplicado na flotação, evidenciando as vantagens econômicas e ambientais do fruto para tal aplicação.

O aprimoramento do processo de concentração pode levar ao melhor aproveitamento das reservas fosfáticas. O trabalho é de importância acadêmica, pois não foram encontrados trabalhos relacionados que utilizaram o óleo da polpa de macaúba como coletores na flotação. Nesse contexto, este projeto se justifica por contribuir com o desenvolvimento de um novo reagente coletor na flotação, propondo, portanto, uma inovação tecnológica para o setor de mineração de fosfato ao experimentar uma alternativa natural, gerando vantagens para a indústria através da redução de custos, aliado a uma produção mais sustentável. Assim, ao comprovar sua eficiência de flotação quando comparado com os reagentes industriais utilizados atualmente, a pesquisa poderá contribuir com a utilização mais ampla deste óleo. Esses fatores poderão contribuir com o incentivo à preservação da espécie ou, ainda, com a difusão do seu aproveitamento e produção comercial em outras regiões do país.

4 REFERENCIAL TEÓRICO

4.1 Minérios fosfatados

Os minerais fosfatados são considerados agrominerais importantes na formulação de fertilizantes, visto que o fósforo, junto com o nitrogênio e potássio, compõe os principais macronutrientes de desenvolvimento das plantas (ALBUQUERQUE, 2010). Assim, os fertilizantes são importantes porque promovem o aumento da produtividade agrícola em um mesmo espaço, sem fazer o uso de novas áreas e permitindo proteger florestas e matas nativas.

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de alimentos e o agronegócio está entre os segmentos mais fortes da sua economia, que representou 22,8 % do PIB (Produto Interno Bruto) nacional em 2013 (ANDEF, 2014). Por outro lado, como os sucessivos cultivos fazem com que seus solos fiquem pobres nestes macronutrientes, a taxa de crescimento anual da demanda brasileira tem superado a média mundial, e a produção de fertilizantes não acompanhou o grande desenvolvimento da agropecuária, agravando a dependência externa de agrominerais e o País tornou-se o quarto maior importador mundial de fertilizantes (IBRAM, 2010).

A principal fonte do fósforo disponível, expresso geralmente na forma de óxidos (P_2O_5), são os minérios fosfatados. Estes podem ser encontrados em rochas de origem sedimentar, quando formadas em ambientes de fundo marinho sendo compostas por fosforitos, ou ígnea, associados a complexos alcalino-carbonatíticos relacionados a processos intempéricos que apresentam uma alta complexidade mineralógica. As jazidas de fosfato de gênese magmáticas possuem, de maneira geral, menores teores de P_2O_5 quando comparadas as sedimentares, além disto, por serem depósitos com maior variabilidade de características, os minérios se comportam de formas distintas durante o beneficiamento, exigindo o emprego de processos mais complexos e onerosos (ULIANA, 2010).

Desde a extração na mina até os produtos industriais finalizados, as rochas fosfatadas passam por diversos processos que variam em função da tipologia do minério e das substâncias fabricadas. Dada a complexidade natural dos complexos alcalino-carbonatíticos, cada depósito apresenta particularidades no que se refere aos minerais presentes, dos quais a apatita é o único passível de aproveitamento (ULIANA, 2010).

Os dados do IBRAM (Instituto Brasileiro de Mineração) mostram que o Brasil tem 337 milhões de toneladas em reservas de minério contido e que essas reservas estão concentradas, principalmente, nos Estados de Minas Gerais com 68 %, seguido de Goiás com 14 %, São Paulo com 6 % e outros com 12 %. As operações exploração do fosfato, em 2014, movimentaram 40 Mt de minério ROM com cerca de 10 % de P_2O_5 , que, após serem beneficiadas, resultaram em 6,5 Mt com 35 % de P_2O_5 , que é a matéria-prima para a produção de diversos produtos fertilizantes fosfatados (DNPM, 2016).

Segundo Abram (2014), cerca de 80 % da produção de fosfato nacional provem de depósitos magmáticos enriquecidos por processos supergênicos, enquanto que essa mesma proporção da produção mundial está associada a depósitos sedimentares. Assim, a produção brasileira frente ao insumo importado não atende à demanda interna do país, deixando o Brasil em condição de dependência externa de países como Marrocos, Estados Unidos, Rússia e China. Deste modo, pesquisas que propulsionem melhorias na produção de fosfato são estratégicas para o País.

4.1.1 Apatita

A maioria dos minérios de fósforo pertence ao grupo da apatita, de fórmula geral $[Ca_5(PO_4)_3(F, OH, Cl)]$. No entanto sua composição pode variar conforme o meio em que esta foi formada, nas rochas de origem ígnea, principalmente em carbonatitos, ocorrem as variedades fluorapatita, $[(Ca_5(PO_4, CO_3, OH)_3.(F, OH))]$, a hidroxiapatita $[Ca_5(PO_4)_3.(OH, F)]$, como também a cloroapatita $[Ca_5(PO_4)_3.(Cl, OH)]$, enquanto que nos depósitos sedimentares predominam as variedades de carbonato apatita $[(Ca_5(PO_4, CO_3)_3.(OH, F))]$ e carbonato-fluorapatita $[(Ca_5(PO_4, CO_3)_3.(F, OH))]$ (LOUREIRO *et al.*, 2008).

Para Uliana (2010), embora os depósitos de fosfato conhecidos apresentem características semelhantes, todos possuem particularidades específicas que o distingue dos demais, principalmente na complexidade mineralógica e tipologia dos minérios, resultante das substituições isomórficas dos elementos constituintes.

Muitos substituintes têm sido encontrados nos sítios cristaloquímicos, durante sua formação o Ca^{2+} pode ser substituído, em parte, por íons positivos tais como: ETR (elementos de terras raras) e por urânio e chumbo. Além das impurezas localizadas nos grãos das apatitas, os minerais associados trazem consigo uma razoável quantidade de contaminações (Fe, Al, Ti, Mn, F, Sr, Ba, Mg, Na, K, Si, Cl, CO_3 , As) (LOUREIRO *et al.*,

2008). O intemperismo intenso dos complexos carbonatíticos, além de concentrar a apatita, pode originar neoformações minerais, tornando-os ainda mais complexos. As impurezas presentes influenciam de forma acentuada a produtividade e recuperação de P_2O_5 nas plantas de tratamento, resultando em altos custos de produção, muito embora já tenha ocorrido muitas pesquisas e melhorias tecnológicas para aproveitamento da apatita (ULIANA, 2010). Além disso, a flotação do minério sílico-carbonatado tem baixa seletividade frente a vários coletores, devido principalmente as semelhanças nas características superficiais de seus minerais de ganga (OLIVEIRA, M. 2007).

4.1.2 Potencial zeta da apatita

Os minerais apresentam um desbalanceamento de cargas superficiais, que podem ser naturais, quando está relacionada às substituições isomórficas, ou gerado durante o processo de fragmentação. Este desbalanceamento iônico se apresenta por um excesso das cargas positivas ou negativas na superfície das partículas (BALTAR, 2008).

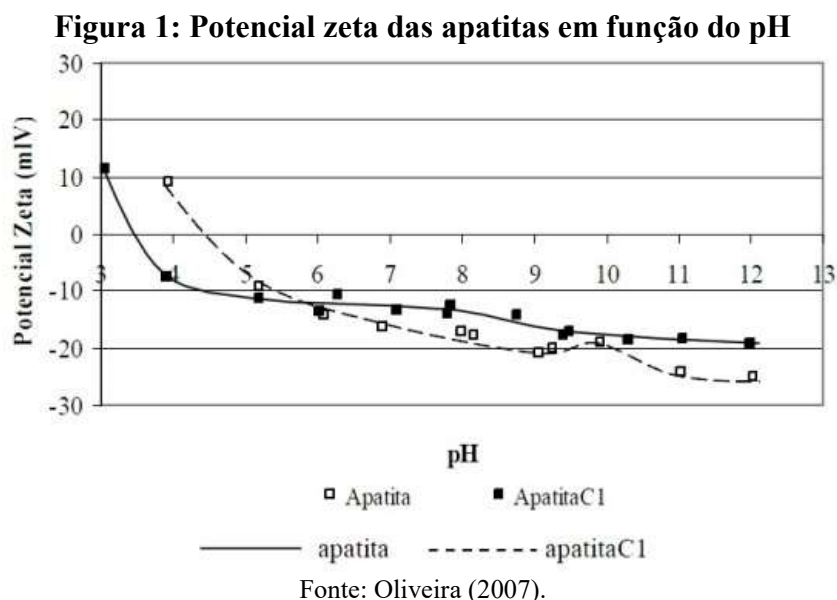
Segundo Monte e Peres (2010), uma partícula com excesso de carga em sua superfície movimenta-se, em relação ao líquido, sob ação de um campo elétrico. No movimento da partícula, os íons adsorvidos juntamente com moléculas de água que envolvem a superfície, acompanham o sólido, gerando um potencial eletrocinético.

Este potencial é denominado como potencial zeta (ζ), sendo o único que pode ser medido experimentalmente, a partir do plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando os dois estão em movimento relativo, na presença de um campo elétrico (BALTAR, 2008). Assim, segundo Monte e Peres (2010), cada mineral possuiu um comportamento dependendo das condições eletroquímicas da suspensão, sendo um importante parâmetro a ser determinado, por permitir uma melhor compreensão dos fenômenos durante a flotação.

As propriedades eletrocinéticas dos minerais variam de acordo como o grau de substituição iônica da estrutura cristalina, sendo encontrada na literatura uma grande variação no valor do ponto isoelétrico da apatita que, devido as diferentes origens, podem não ter pontos de carga zero essencialmente similares (OLIVEIRA, M. 2007).

No estudo realizado por Oliveira, M. (2007), autora investiga a seletividade na flotação de minérios fosfatados sílico-carbonatados através de microflotação e medidas do potencial zeta. Os resultados obtidos mostraram que a variação do potencial zeta em função

do pH para as apatitas somente se diferenciou significativamente em faixa ácida de pH e em meio neutro e alcalino, independentemente da origem e do comportamento do mineral, a superfície da apatita está carregada negativamente, conforme ilustrado na figura 1. Assim, a autora concluiu que há possibilidade de separação seletiva da apatita, por flotação direta em pH 9, usando-se coletores aniônicos.



A carga elétrica das partículas também varia com o valor de pH da solução, sendo possível a determinação do pH que anule o potencial zeta, que é denominado ponto de carga zero (PCZ). Além disso, a identificação dos mecanismos principais de geração de carga na interface mineral-solução aquosa é importante para a obtenção de uma maior seletividade na separação de minerais por flotação, pois a carga ou potencial superficial indica os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies desses minerais. (MONTE e PERES, 2010).

4.1.3 *Processamento de minérios fosfáticos*

O tratamento de minérios consiste em uma série de processos com objetivo de separar as partículas minerais valiosas dos minerais de ganga, com a obtenção de um produto final concentrado de teor adequado as exigências do mercado. Essa separação baseia-se nas diferenças relativas das propriedades físicas ou químicas apresentadas pelas espécies minerais (LUZ *et al.*, 2010).

Os depósitos de apatita brasileiros possuem uma complexa mineralogia, contendo impurezas decorrentes dos processos de formação e intemperismo, que influenciam na

recuperação do fósforo nas usinas de beneficiamento. Para utilização desses minérios fosfatados é fundamental um prévio processamento para reduzir o conteúdo de minerais de ganga (carbonatos, silicatos, dentre outros). A produção de concentrado fosfático brasileira começou em 1943 e desde então faz-se necessário um esforço enorme para desenvolver tecnologia para processar e produzir concentrados com qualidade comparável ao mercado internacional (OLIVEIRA, J. 2007).

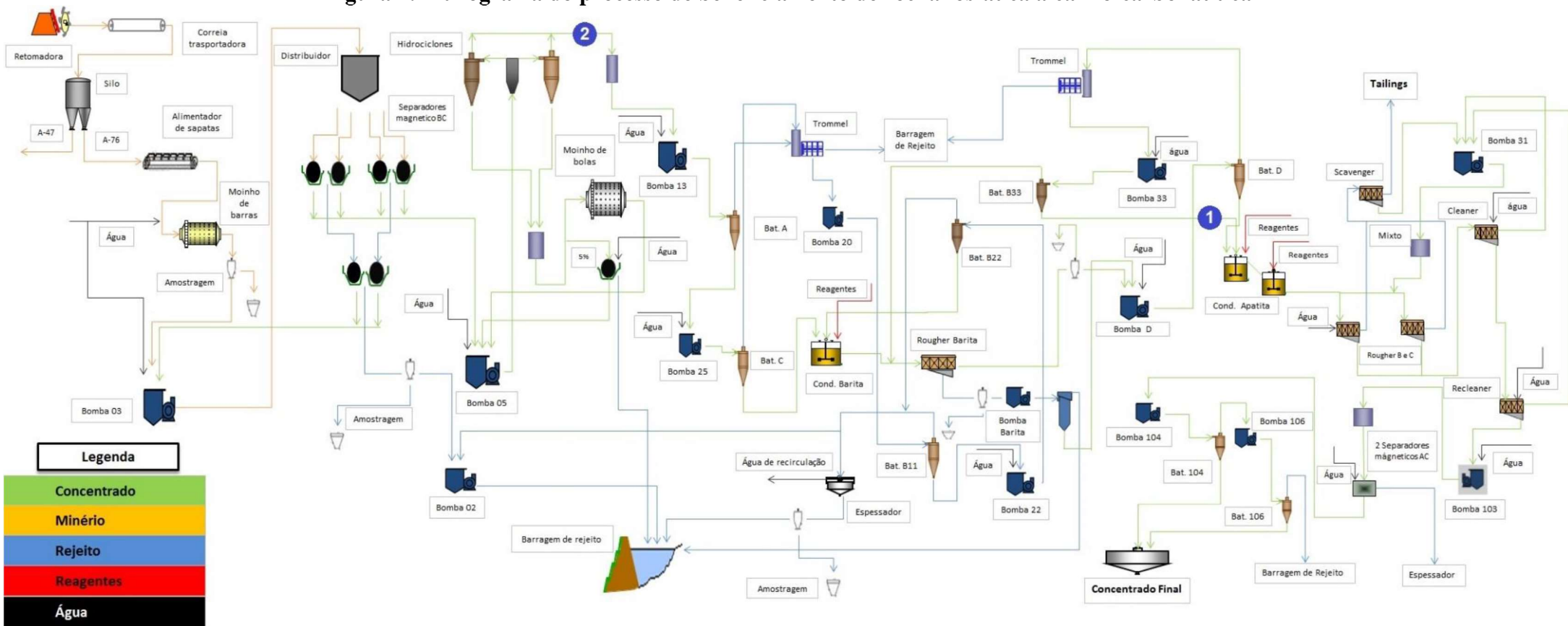
Várias técnicas de beneficiamento podem ser empregadas para elevar o teor de P_2O_5 , no entanto, a escolha do processo mais apropriado depende tanto do tipo de minério quanto dos minerais de ganga associados, em virtude da grande diversidade de composição nas rochas fosfáticas (SOUZA, 2011).

Normalmente os processos de beneficiamento de minérios fosfáticos, no Brasil, compreendem: britagem (primária, secundária e até terciária, por vezes); estocagem e homogeneização; moagem primária e separação magnética de baixo campo; moagem secundária, classificação e separação magnética de alto campo; deslamagem; concentração por flotação e espessamento (LOUREIRO *et al.*, 2008). A figura 2 exemplifica o fluxograma da usina de beneficiamento de rocha fosfática de uma empresa que explora o complexo carbonatítico de Catalão.

De acordo com Oliveira, J. (2007), devem ser obedecidos critérios de qualidade do concentrado fosfático para uso subsequente na fabricação de fertilizantes ou produção de ácido fosfórico, independentemente da origem do minério. Por isso a quantidade de etapas e os processos usados no tratamento do minério dependem das impurezas presentes na rocha fosfáticas.

Uma característica importante no tratamento de qualquer mineral é o seu grau de liberação, ou seja, a distribuição de composições de partículas em uma população (SCHNEIDER *et al.*, 2010). De acordo com Luz *et al.* (2010), alguns parâmetros que influenciam na liberação dos minerais são: dimensões, formas e intercrescimentos dos grãos, coesão interna e, entre os grãos, tipos de associações minerais, proporção dos minerais presentes. A eficiência da recuperação do mineral de interesse na usina de beneficiamento depende do seu grau de liberação, por isso o minério precisa passar por processos de fragmentação e classificação.

Figura 2: Fluxograma do processo de beneficiamento de rocha fosfática alcalino-carbonatítica



Fonte: Barbosa (2014).

Deste ponto de vista, o processo de moagem é fundamental para garantir a eficácia da separação durante a etapa de concentração. Luz *et al.* (2010) consideram que com a fragmentação e liberação do mineral, como produto de moagem, cada vez mais partículas livres são produzidas, aumentando a liberação entre fases minerais. No entanto, a moagem excessiva leva a perdas dos minerais de valor na produção de partículas ultrafinas (lamas) e alto consumo de energia, por outro lado, uma moagem aquém do requerido (liberação insuficiente) compromete a eficiência da concentração nos processos posteriores.

Para garantir que as partículas estejam em um tamanho adequado para a etapa de concentração, o processo de fragmentação opera em circuito fechado com os equipamentos de classificação de modo que avancem para a próxima fase apenas as partículas que atingiram o grau de liberação desejado na separação (SOUZA, 2011).

No Brasil, os critérios de qualidade vigentes no mercado determinam que o concentrado deve conter um teor de P_2O_5 maior que 35 % e incluem um teor de MgO (proveniente de dolomita) menor que 1 %, a razão em peso CaO/P_2O_5 não deve exceder 1,6 e a razão Al_2O_3/P_2O_5 ou Fe_2O_3/P_2O_5 deve ser menor que 0,095 (OLIVEIRA, M. 2007). Desta maneira, a seletividade torna-se um parâmetro fundamental durante o processo de concentração.

Em minérios de fosfato com elevado teor de magnetita, a etapa de pré-concentração através de separação magnética é comum e normalmente realizada junto com o processo de moagem, de maneira a remover grande parte desta impureza e evitar a sobre-moagem da apatita, uma vez que a magnetita apresenta maior resistência a fragmentação (ULIANA, 2010).

Antes de seguir para as etapas de concentração, o minério passa pelo processo de deslamagem, onde são removidas as partículas com granulometria muito pequena considerada na fração lama. Isto ocorre porque a presença de finos durante a flotação prejudica a eficiência de recuperação do mineral e aumenta o consumo de reagentes. Só então o material segue para o condicionamento, sendo adicionados à polpa tanto os reagentes envolvidos na fase de flotação, como os reguladores do pH (SANTANA, 2007).

No caso de minérios fosfáticos sedimentares, a remoção da ganga de silicatos é normalmente realizada mediante flotação direta da apatita. Por outro lado, nas rochas alcalino-carbonatíticas, para se obter o concentrado de P_2O_5 , é necessário que o processo

ocorra em duas etapas, com a remoção prévia ou posterior de impurezas específicas, como nos casos de uso da flotação reversa para retirada de barita e silicatos, respectivamente. Durante a flotação da apatita, propriamente dita, são removidos os demais minérios de ganga, no entanto as similaridades nas propriedades superficiais existente entre os minerais de apatita, calcita e dolomita prejudicam a seletividade do processo (SANTOS, 2014).

A separação da apatita da ganga carbonatítica foi um dos grandes feitos da engenharia mineral do Brasil, que consagrou internacionalmente o Prof. Paulo Abib Andéry que desenvolveu pesquisa para definição de esquemas de reagentes específicos para o tratamento de minérios fosfatados alcalino-carbonatíticos (MONTE e PERES, 2010). Destaca-se, portanto, a importância dos estudos de técnicas de separação seletiva entre os minerais fosfatados, como o trabalho de Albuquerque (2010), que identificou as rotas de flotação direta de apatita e de Oliveira, M. (2007), que procurou detectar os fatores que alteram os resultados da flotação. Assim, a flotação de apatita é objeto de diversos estudos, que buscam, dentre outros objetivos, descobrir novos reagentes coletores para este tipo de mineral.

4.2 Flotação no tratamento de minérios

Desde a sua primeira utilização na indústria mineral, em 1905 na cidade de Broken Hill, na Austrália, a flotação se difundiu ao ponto de tornar-se o principal método de processamento mineral. Este processo se destacou como uma inovação para a época visto que possibilitou o tratamento de minérios de composições complexas ou teores muito baixos, para os quais a concentração não era possível pelos métodos convencionais ou demandava altos custos, tornando economicamente inviável sua produção (GUPTA e YAN, 2006).

A descoberta do processo de flotação foi uma importante inovação tecnológica, que possibilitou o aumento na produção de metais básicos, como chumbo, zinco, níquel e ferro, sendo fundamental para atender à crescente demanda por estes insumos durante o desenvolvimento da indústria mundial no século XX. Também viabilizou a produção de outros minerais importantes como o fosfato, necessário ao desenvolvimento da agricultura (OLIVEIRA, J. 2007). A primeira aplicação industrial da flotação no Brasil foi em 1941, que possibilitou o aproveitamento de um minério de cobre na região de Camaquã no Rio Grande do Sul (FERRAN, 2007).

Segundo Baltar (2008) a flotação é a técnica de beneficiamento de minérios mais versátil e eficiente, sendo também a mais complexa. Constitui-se em um processo de

natureza físico-química que explora as diferenças de características superficiais dos diversos minerais, enquanto as demais técnicas de beneficiamento de minérios baseiam-se nas suas diferenças de propriedades físicas (densidade, susceptibilidade magnética, condutividade). Teoricamente, a flotação pode ser aplicada em qualquer tipo de minério, uma vez que cada espécie mineral possui uma superfície característica. Além disso, mostra-se uma técnica mais tolerante a presença de partículas finas.

Peres e Araújo (2006) conceituam a flotação em espuma como sendo um processo de manipulação das propriedades físico-químicas de superfície das espécies sólidas presentes em um meio líquido, de modo que, determinadas partículas são arrastadas por bolhas de ar e as demais se mantêm na fase líquida, promovendo a separação dos minerais. Como salientam os autores, este método trata misturas heterogêneas de partículas suspensas em fase aquosa, denominada polpa.

A flotação ocorre pela interação de três fases que compõem a polpa: sólida, líquida e gasosa. A fase sólida é representada pelos minerais a que se pretende realizar a separação, os quais podem apresentar superfície polar ou apolar. A fase líquida é representada pela água, líquido com moléculas de natureza polar. Por fim, o ar presente no processo constitui a fase gasosa e é formado por moléculas apolares de oxigênio, hidrogênio e nitrogênio (BALTAR, 2008).

A afinidade entre substâncias polares ou apolares é aspecto importante no processo de flotação, pois neste sistema, a seletividade é fundamentada na diferenciação dos graus de hidrofobicidade das diferentes espécies minerais presentes. A hidrofobicidade está associada à polaridade dos compostos químicos, assim uma partícula hidrofóbica apresenta a tendência de ser essencialmente não-polar e, portanto possui maior afinidade com o ar do que com a água, visto que a fase líquida é polar, e a fase gasosa apolar. O conceito oposto é designado como hidrofilicidade (PERES e ARAÚJO, 2006).

Neste processo a diferenciação entre as espécies minerais é dada pela capacidade de suas partículas se prenderem (ou prenderem a si) a bolhas de gás (geralmente ar). A densidade do conjunto partícula-bolhas torna-se menor que a do fluido quando uma partícula consegue capturar um número suficiente de bolhas e, o conjunto se desloca verticalmente para a superfície, onde fica retido e é separado numa espuma, enquanto que as partículas das demais espécies minerais mantêm inalterada a sua rota (CHAVES *et al.*, 2010).

Segundo Baltar (2008) algumas espécies minerais apresentam um desbalanceamento natural de cargas, devido às substituições isomórficas na estrutura cristalina. Assim, em contato com um líquido polar (água) comportam-se como cristais iônicos com diferentes graus de solubilidade. O comportamento e dissociação ocorrem em função do pH da suspensão.

Por sua vez, a fragmentação dos minerais forma novas superfícies que possuem determinada energia livre. Quando gerada pela ruptura de ligações frágeis, estão próximas do seu estado de equilíbrio, por outro lado, as superfícies formadas a partir da ruptura de ligações muito energéticas reagem, espontaneamente, com o meio. Como resultado das interações energéticas, as superfícies dos minerais apresentam um desbalanceamento iônico, podendo apresentar um excesso da carga positiva ou negativa (BALTAR, 2008).

É devido à ação das cargas elétricas que, a maioria das espécies, quando em meio aquoso não são naturalmente hidrofóbicos. Considerando que a flotação foi desenvolvida para a concentração de minerais hidrofóbicos, a técnica teria uma aplicação limitada visto que poucas espécies pertencem a este grupo de minerais. Então, para que o processo apresentasse potencial de uso para qualquer tipo de minério, observaram a possibilidade de manipulação das superfícies, transformando superfícies hidrofílicas em hidrofóbicas ou aumentando a hidrofílicidade, através da adição criteriosa de determinados reagentes. Em 2008, mais de 80 % da produção mundial de bens minerais foram concentrados por flotação (BALTAR, 2008).

Estes reagentes são denominados como coletores ou depressores e tem como objetivo viabilizar a operação, atuando no sentido de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies dos minerais. Assim, a probabilidade de êxito na flotação será maior quanto mais distintas forem as superfícies das espécies a serem separadas (BALTAR, 2008). Sabe-se que quanto maior a solubilidade do mineral, maior será sua hidrofílicidade. Dessa forma quanto mais solúvel for o mineral a ser flotado, maior deverá ser a cadeia carbônica da substância coletora que irá induzir a hidrofobicidade à superfície deste mineral (ULIANA, 2010).

O sistema de reagentes é fundamental na flotação, nele cada substância é classificada conforme sua função específica no processo, assim, a escolha adequada contribui para o sucesso da operação. Além disso, a otimização na flotação passa pelo controle das condições operacionais, de modo a garantir que a coleta, adesão e transporte dos minerais ocorram

eficientemente. Por tanto, esta técnica se mostra complexa diante de tantas variáveis envolvidas no processo (BALTAR, 2008). Desta maneira, o equilíbrio químico do sistema mineral-solução envolvendo essas reações é o principal responsável pela determinação das propriedades interfaciais dos sólidos em ambiente aquoso, sendo, dessa forma, fundamental no processo de flotação (OLIVEIRA, M. 2007).

Células e colunas são os equipamentos convencionais usados na flotação. A célula mecânica consiste de um simples tanque, dotado de sistemas de agitação mecânica, aeração, controle de nível da polpa e raspagem da espuma. As colunas, por sua vez, se apresentam na forma de um tanque vertical, com aeração através de lanças perfuradas situadas na base, controle de nível da polpa e sistema de águas de lavagem no topo, que podem ser internos ou externos, dependendo do posicionamento em relação à camada de espuma (LUZ *et al.* 2010).

Para Wills e Napier-Munn (2006) nenhum outro método de tratamento de minérios promoveu tamanhos avanços como a flotação. Com o aperfeiçoamento e novas tecnologias, tanto o seu uso como aplicação têm sido expandido para tratar minérios de baixo teor e minerais complexos que passaram a ser economicamente viáveis. A flotação tem sido utilizada também em outras aplicações, como: tratamento de efluentes industriais para remoção de metais pesados e outros poluentes; tratamento de água; reciclagem de papel, plástico e metais; concentração de bactérias, dentre outras. (BALTAR, 2008).

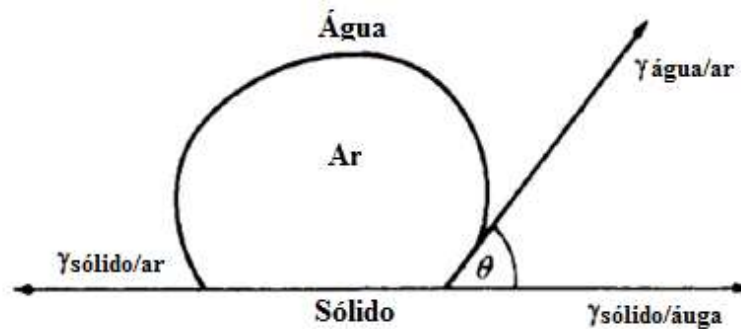
4.2.1 Princípios da flotação

No processo de flotação existem três fases que participam fortemente da operação: a mistura mineral, água e ar (sólido, líquido e gás). Considerando que a interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e que ao longo dessa região acontece de maneira gradual, a transição de propriedades, a flotação depende de complexos fenômenos que acontecem nas interfaces das três fases. São identificados cinco tipos de interfaces presentes na flotação: sólido/sólido, sólido/líquido, sólido/gás, líquido/líquido, líquido/gás (PERES e ARAÚJO, 2006).

Segundo Wills e Napier-Munn (2006) a atividade da superfície mineral em relação aos reagentes de flotação na água depende das forças que operam nessa superfície. Conforme exemplificado na figura 3, essas forças levam ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície do mineral e a superfície da bolha, em equilíbrio.

A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada pelo ângulo de contato observado entre as fases sólida, líquida e gasosa existentes no processo, correspondendo a uma relação de que quanto maior o ângulo de contato, maior é a força de adesão entre as partículas e as bolhas e conseqüentemente a hidrofobicidade de um mineral (MONTE e PERES, 2010).

Figura 3: Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso

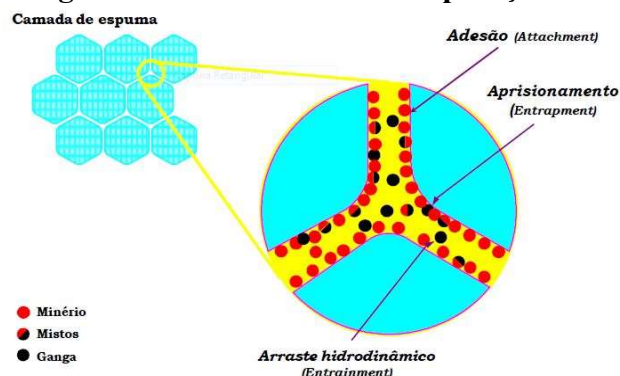


Adaptado de: Wills e Napier-Munn (2006).

A teoria da flotação é complexa, pois envolve uma série de fenômenos que afetam tanto a recuperação como o teor do concentrado. O processo de recuperação de minerais por flotação a partir da polpa é composto por três mecanismos ilustrados na figura 4 (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

- Colisão e adesão seletiva das partículas com as bolhas de ar;
- Arraste hidrodinâmico de partículas até a zona de espuma;
- Aprisionamento físico de partículas no agregado partícula-bolha.

Figura 4: Mecanismos de recuperação



Fonte: Capponi (2009) *apud* Santos (2014).

A adesão de partículas minerais às bolhas é o mecanismo mais importante, sendo responsável pela quantidade de partículas recuperadas no concentrado. No entanto a

eficiência de separação não depende somente da flotação real, sendo impactada pelo grau do arraste hidrodinâmico que transporta tanto minerais de valor como a ganga. Na prática industrial o arraste de minerais indesejados é comum, tornando-se necessários vários estágios de flotação, chamados de circuitos, para atingir um concentrado com qualidade economicamente aceitável pelo mercado (SANTOS, 2014).

Deste modo estes mecanismos estão intimamente relacionados às três etapas do processo de flotação, que ocorrem em sequência: colisão, adesão e transporte: colisão sob forte agitação (interações hidrodinâmicas); adesão das partículas hidrofóbicas às bolhas de ar; e transporte em regime laminar, o qual depende da estabilidade da adesão (BALTAR, 2008).

Considerando esses critérios, a probabilidade de flotação (P_f), pode ser expressa pela seguinte equação (BALTAR, 2008):

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad (1)$$

Sendo:

P_c representa a probabilidade de colisão partícula-bolha;

P_a é a probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar;

P_t é a probabilidade de transporte.

Desta maneira, se houver falha em qualquer uma das etapas, a probabilidade de flotação é zero. A flotação só é possível se todas as etapas forem bem sucedidas (BALTAR, 2008). No entanto, o desempenho do processo de flotação depende de vários outros fatores que afetam consideravelmente os diversos subprocessos da separação mineral, sendo eles químicos, operacionais e de equipamentos, conforme ilustra a figura 5.

A probabilidade de colisão da partícula mineral com a bolha de ar independe da hidrofobicidade da partícula, sendo influenciada pelo tamanho da partícula, da bolha e, em geral, pelas condições hidrodinâmicas (MONTE e PERES, 2010). Só ocorre a colisão a partir de uma determinada quantidade de movimento, estabelecendo-se uma relação em que probabilidade de colisão aumenta com o aumento da turbulência, o aumento do tamanho das partículas e a diminuição do tamanho das bolhas (BALTAR, 2008).

Figura 5: Fatores que interferem na eficiência da flotação



Fonte: Santana (2011) *apud* Santos (2014).

No entanto, a ocorrência da colisão não garante a flotação, visto que conseguem aderir às bolhas apenas as partículas hidrofobizadas. Para que ocorra a adesão, é necessário que o sistema satisfaça requisitos termodinâmicos, relacionado à existência de condições favoráveis ao surgimento da interface gás-sólido e, cinéticos associado ao tempo de indução ser menor ou no máximo igual ao tempo necessário de contato entre a partícula e a bolha (BALTAR, 2008).

A probabilidade de adesão poderá ser influenciada pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo controlada predominantemente pelas forças superficiais, estando diretamente relacionada ao ambiente químico predominante no sistema de flotação. O ângulo de contato poderia caracterizar diretamente os critérios para a flotação de uma partícula, caso não houvesse resistência à adesão por fatores da cinética ou se estes fatores estivessem sujeitos aos mesmos parâmetros do ângulo de contato (MONTE e PERES, 2010). De acordo com Baltar (2008), existe uma relação do aumento da adesão com a diminuição do tamanho da partícula, com o aumento da velocidade de agitação (até um determinado limite), com a hidrofobicidade da superfície mineral e com a diminuição do tamanho da bolha (até um determinado diâmetro).

Caso não haja ruptura do agregado bolha-partícula, a etapa de transporte da partícula hidrofóbica pela bolha poderá ser completada. As forças de adesão, que atuam na linha de contato das três fases, devem ser suficientemente fortes para evitar a destruição do agregado pelas condições hidrodinâmicas existentes na flotação. Assim, a relação de probabilidade de transporte é inversa às anteriores, quando aumenta com a diminuição da turbulência e o aumento do tamanho da bolha (BALTAR, 2008).

4.3 Reagentes usados na flotação

Segundo Bulatovic (2007), no processamento mineral, os reagentes são uma parte inseparável do processo de separação de minerais pois, sem reagentes não haveria flotação, e sem flotação a indústria de mineração não existiria como a conhecemos hoje. No desenvolvimento de rotas de processamento, muito tempo, energia e atenção é gasto com a escolha de reagentes para dar resultados mais eficazes a separação e concentração dos minerais de interesse. O controle de adições de reagentes é a parte mais importante da estratégia de flotação, em plantas comerciais.

Uma flotação bem sucedida requer, sobre tudo, uma ótima interação de todos os componentes no processo. Bulatovic (2007), ressalta que quando a matriz do minério torna-se complexa, pode ocorrer de um reagente particular não realizar o que é "suposto" para fazer ou um coletor não é tão seletivo como descrito pelo fabricante. Assim, o conhecimento das características de solubilidade de minerais é fundamental para a escolha dos reagentes a serem usados na separação dos minerais, observando principalmente a carga da interface, devido ao fato de determinarem a composição química da fase aquosa e afetarem diretamente as reações das espécies dissolvidas com os reagentes de flotação (OLIVEIRA, M. 2007).

Para Peres e Araújo (2006), os reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controlar as características das interfaces produzidas no processo e sua classificação é baseada na função específica no processo de um reagente particular, sendo divididos em grupos de: coletores, espumantes e modificadores. Assim, a escolha adequada contribui para o sucesso no processo de flotação.

Os sistemas de reagentes usados em uma planta operacional é um conjunto complexo que envolve a interação de todos os aditivos, incluindo coletores, depressores, ativadores, modificadores, reguladores de pH, espumantes e, acima de tudo, componentes solúveis do minério e superfícies minerais alterados. Diversos produtos químicos foram testados ou sugeridos como reagentes de flotação, e atualmente existem algumas centenas destes produtos que são amplamente utilizados na flotação (BULATOVIC, 2007).

Como são classificados de acordo com sua função, os reagentes considerados espumantes desempenham o papel de prolongar a existência das bolhas na flotação, resultando na formação de uma espuma estável (BALTAR, 2008). São os compostos tensoativos que baixam a tensão superficial da água e têm a capacidade de adsorver na interface

ar-água bolha, aumentando a resistência da película de bolhas de ar, proporcionando assim uma melhor fixação de partículas hidrofóbicas para as bolhas (BULATOVIC, 2007). Segundo Chaves *et al.* (2010), a estrutura dos espumantes é parecida com a dos coletores, pois são compostos orgânicos heteropolares. A diferença está no caráter funcional do grupo polar, que nos coletores o radical quimicamente ativo e capaz de interagir elétrica ou quimicamente com a superfície do mineral, enquanto os espumantes têm um radical liofílico de grande afinidade pela água.

Os reagentes modificadores são frequentemente divididos na literatura em: ativadores, depressores e reguladores de pH. Os objetivos principais destes reagentes são modificar a ação do coletor sobre superfícies minerais e a regulação do pH da polpa mineral. Deste modo promovem o favorecimento ou inibição da ação de um coletor sobre a superfície de um mineral e atuam diretamente na seletividade do processo de flotação. Quando um regulador reage diretamente com a superfície do mineral e fornece as condições para a interação deste mineral com o coletor, estes reagentes são conhecidos como ativadores (BULATOVIC, 2007).

Alguns reguladores podem reduzir as condições de hidrofobização ou tornar hidrofílica a superfície de um mineral específico. Estes reagentes são chamados depressores sendo adicionados em condicionadores, antes da adição dos coletores, para assim, tornar a coleta seletiva ao fazer com que apenas as partículas de interesse sejam adsorvidas pelo coletor (CHAVES *et al.*, 2010). O terceiro grupo de modificadores tem a finalidade de regular a composição iônica da polpa, alterando a concentração do íon de hidrogênio na polpa. Consequentemente, isto resulta numa melhoria na interação com o coletor selecionado mineral e reduz a interação com coletor minerais indesejáveis (BULATOVIC, 2007). De acordo com Chaves *et al.* (2010), estes reagentes possuem um papel importante e influenciam significativamente no processo de flotação, atuando principalmente sobre o potencial zeta dos minerais, adsorção e dissociação de coletores e outros reagentes modificadores, adsorção de cátions e ânions em diversos minerais e sobre o estado de floculação da polpa.

Como a maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos, apenas uma pequena parte dos minérios poderiam ser concentrados usando a flotação. No entanto, a propriedade diferenciadora pode ser induzida e os minerais podem ter sua superfície tornada hidrofóbica através utilização de reagentes coletores (PERES e ARAÚJO, 2006).

Para Baltar (2008), os coletores são considerados como os mais importantes componentes do sistema de reagentes de um processo de flotação. Coletores são um grande grupo de compostos químicos orgânicos, que diferem na composição química e função e possuem como finalidade básica formar seletivamente uma camada hidrofóbica na superfície mineral encontrada na polpa e, assim, proporcionar condições para a fixação das partículas hidrofóbicas nas bolhas e a recuperação de tais partículas no produto de espuma de ar (BULATOVIC, 2007).

Os coletores são surfatantes, caracterizando-se por possuir uma parte da molécula inorgânica (polar) e a outra orgânica (apolar). Assim, a parte polar da molécula interage com a superfície do mineral promovendo a adsorção do coletor na partícula e é responsável pela seletividade e intensidade da ligação com a superfície, além de contribuir para aumentar a solubilidade da molécula em meio aquoso. Por sua vez, a parte apolar, promove a necessária hidrofobicidade da superfície, formando uma película hidrofóbica que possibilita a adesão da partícula à bolha de ar (BALTAR, 2008). O quadro 1 demonstra os principais reagentes usados para diversas classes minerais em função das suas características e solubilidade.

Quadro 1: Grupo de minerais e seus respectivos coletores mais comuns

Classificação Mineralógica		Exemplos de Minerais		Exemplos de Reagentes Coletores	
Sulfetos		Calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita		Xantatos, tiofosfatos e tiocarbamatos	
Não Sulfetos	Elementos Nativos	Metálicos	Ouro, prata, platinóides	Ditiofosfatos, monotiofosfatos e xantatos	
		Não Metálicos	Carvão, enxofre, grafita	Cresóis, querosene e óleo de pinho	
	Baixa Solubilidade	Óxidos	Óxidos	Hematita, ilmenita, cromita	Aminas e ácidos carboxílicos
			Hidróxidos	Brucita, goethita	Aminas e ácidos carboxílicos
		Silicatos	Willemita, quartzo, fedspatos, espodumênio	Aminas e ácidos carboxílicos	
	Levemente Solúveis	Carbonatos	Calcita, dolomita, cerussita	Aminas, ácidos carboxílicos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)	
		Boratos	Boracita	Ácidos carboxílicos	
		Sulfatos/Cromatos	Anglesita, barita, celestita	Ácidos carboxílicos	
		Tungstatos/Molibdatos	Scheelita, wolframita	Aminas e ácidos carboxílicos	
		Fosfatos/Arseniatos/Vanadatos	Apatita, monazita, vivianita, eritrina	Ácidos carboxílicos, hidroxamatos e sarcosina	
		Haletos	Fluorita	Ácidos carboxílicos	
	Sais Solúveis	Haletos	Silvita	Aminas	
Halita			Ácidos carboxílicos		

Fonte: Viana, 2006.

Em solução, os coletores têm a sua parte polar ionizada, desta maneira são distinguidos em função da sua carga iônica, podendo ser aniônicos ou catiônicos, conforme a carga elétrica resultante da ionização da molécula. Os coletores catiônicos são representados pelas aminas e seus sais. Os aniônicos podem ser sulfidrílicos ou oxidrílicos, destacam-se, dentre outros, os carboxílicos (ácidos graxos) (CHAVES *et al.*, 2010).

Segundo Bulatovic (2007), os coletores devem atender um índice elevado de desempenho para cumprir a exigência de uma flotação bem sucedida. Portanto os coletores, idealmente, devem ser fortes o suficiente para melhorar a recuperação e fracos o suficiente para aumentar a seletividade, possuem a capacidade de fornecer uma alta taxa de recuperação e boa espuma, serem pouco sensíveis a variações na composição do minério e a qualidade da água, atender às exigências ambientais e apresentar facilidade de transporte, armazenamento e manuseio.

4.3.1 Principais reagentes usados na flotação de minerais levemente solúveis

Assim como a maioria dos minérios fosfáticos, a apatita ocorre associada a outros minerais chamados de ganga. No caso particular do minério brasileiro que é em sua maior parte de origem ígnea, essa fração de ganga é composta predominantemente por carbonatos e silicatos. Através do processo de concentração por flotação, a apatita é separada dos minerais não carbonatados com maior facilidade, uma vez que a separação da apatita dos carbonatos é prejudicada pela leve seletividade de ambos. Assim, torna-se muito importante conhecer suas propriedades antes de processá-los (OLIVEIRA, 2005).

Uma das características mais importantes para a flotação é a solubilidade dos minerais. As apatitas são classificadas como levemente solúveis, assim como a calcita (CaCO_3), dolomita [$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$], barita [BaSO_4] e fluorita [CaF_2], por apresentar solubilidade menor que as de minerais altamente solúveis como silvita (KCl) e halita (NaCl) e muito superiores à maioria dos minerais constituídos por óxidos e/ou silicatos (OLIVEIRA, 2007).

Os minerais levemente solúveis apresentam desempenho semelhante na flotação, o que dificulta a separação da apatita dos seus minerais de ganga em minérios silico-carbonatáticos. A similaridade de comportamento destes minerais frente ao processo de flotação é justificada pela semelhança de composição química de superfície e pela alta

atividade de superfície dos coletores empregados, além da interação dos íons presentes na polpa, que prejudicam a seletividade (BARROS, 2006).

Para Monte e Peres (2010), a concentração da apatita em minério alcalino-carbonatítico tornou-se um dos maiores desafios enfrentados pelo setor de tecnologia mineral brasileiro na década de 60. Sua separação de óxidos e silicatos vinha sendo feita comercialmente com sucesso, no entanto, a separação desses minerais entre si é extremamente complexa e, quando possível, apresentava baixa seletividade. Foi então que as pesquisas realizadas pelo Prof. Paulo Abib Andery possibilitaram esse feito a partir do uso de ácidos graxos como coletores de apatita e amido de milho como depressor dos minerais de ganga (BARROS, 2006).

Segundo Oliveira, M. (2007), a importância do pH da solução no processo de dissolução da apatita e da calcita foi identificada em diversas pesquisas, por afetar a carga elétrica dos minerais e a dissociação dos reagentes. Os estudos constataram que a solubilidade tanto da apatita quanto da calcita diminui com aumento do pH e que a carga ou potencial superficial determina os mecanismos envolvidos na adsorção dos reagentes de flotação nas superfícies dos minerais. Assim, o ajuste do pH da solução é obtido mediante adição de bases como por exemplo hidróxido de sódio (NaOH) e hidróxido de potássio (KOH) em que o consumo depende da composição iônica da polpa e da natureza do minério (BARROS, 2006).

Para melhorar a seletividade na flotação de minerais levemente solúveis, faz-se necessário o uso de mecanismos que atuem no sistema como os agentes modificadores, o silicato de sódio, sais de alumínio, cromatos, dicromatos, fosfatos, polifosfatos, fluoretos, ácidos sulfúrico, ácido fosfórico e ácido clorídrico são os modificadores inorgânicos mais utilizados e, o amido, tanino, goma guar, goma arábica, poliacrilamidas, proteínas e carboidratos representam os modificadores orgânicos mais comuns (BARROS, 2006).

Os amidos de milho, com diferentes graus de pureza, são amplamente utilizados como depressores seletivos na flotação direta de minérios fosfáticos ígneos, uma vez que é classificado quimicamente como polissacarídeo. A forte interação que ocorre entre as macromoléculas do polímero natural e os sítios específicos na superfície dos minerais de ganga que possibilitam a seletividade obtida nos sistemas apatita/carbonatos (OLIVEIRA, M. 2007).

Para mudar o caráter da superfície da apatita utilizam-se ácidos carboxílicos com diferentes tamanhos de cadeias carbônicas e seus sais alcalinos (sabões) são os coletores mais empregados na flotação direta de minérios fosfáticos, especialmente ácido oléico e oleato de sódio, enquanto que as aminas atuam melhor no processo reverso (OLIVEIRA, M. 2007). Adsorção de reagentes aniônicos na superfície dos minerais levemente solúveis normalmente ocorre por mecanismos fisicamente abaixo do seu ponto isoelétrico (PCZ) e quimicamente acima através do processo de quimissorção, ou seja, há precipitação de sal de ácido carboxílico (BARROS, 2006). De acordo com Oliveira, M. (2007), os ácidos graxos, principalmente o ácido oléico, em meio aquoso alcalino estão sob a forma de íons e reage com os sítios metálicos de Ca dos minerais formando um sal do coletor (oleato de cálcio) que é insolúvel em água, reação que torna o mineral hidrofóbico e possibilita a flotação.

Apesar de os ácidos graxos serem os coletores habitualmente mais usados, outros tipos de reagentes podem ser aplicados para a coleta da mineral apatita, como os coletores aniônicos: dodecil fosfato dissódico, dodecil sulfato de sódio, fosfatos e sulfonatos etoxilados, hidroxamatos e, o coletor catiônico: Armak T amina, além dos coletores anfotéricos que podem agir como cátions ou como ânions, sarcosinato de sódio e Atrac 1562 (OLIVEIRA, 2005). De acordo com Oliveira, M. (2007), o *tall oil* (que é um subproduto da fabricação da celulose), também era utilizado nas usinas de fosfato brasileiras até a década de 80, no entanto foi substituído pelos óleos vegetais devido ao custo para importação do reagente que tornou-se inviável, além disso, o *tall oil* brasileiro não podia ser empregado por conter ácidos resínicos que interferiam negativamente na flotação de apatita.

No Brasil, são utilizados como coletores para concentração de fosfato sabões de ácido graxo derivados de diferentes espécies vegetais, tais como: óleo de casca de arroz e óleo de soja hidrogenado, assim como também são empregadas misturas de óleo de arroz e sulfossucinato ou sulfossucinamatos e sarcosinato (OLIVEIRA, M. 2007). Os principais motivos para os ácidos graxos serem largamente aplicados são em função do grande poder coletor, baixo preço de venda no mercado nacional, grande disponibilidade para utilização industrial, no entanto apresentam baixa seletividade e necessitam de agentes modificadores para sua boa utilização (BARROS, 2006).

4.3.2 Óleos vegetais como coletores na flotação

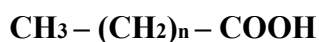
Os óleos vegetais são substâncias líquidas, insolúveis em água (hidrofóbicas), utilizados por vários setores, como na indústria química, farmacêutica, cosmética e de alimentos. Esta matéria prima, produzidas a partir de plantas oleaginosas é também uma importante fonte para a produção reagentes utilizados nos processos industriais de tratamento de minérios (CICONINI, 2012). Segundo Carvalho (2013), os óleos vegetais provenientes de excedentes ou mesmo rejeitos das indústrias alimentícias, de cosméticos e de celulose têm sido utilizados, principalmente na flotação de oxi-minerais.

Os óleos são constituídos principalmente de triésteres de glicerila também chamados de triglicerídeos, triacilglicerídeos, triglicérides ou ainda de triacilgliceróis, sendo formadas a partir da associação de uma molécula de glicerol com três unidades de ácidos graxos (OLIVEIRA, 2005). Estes compostos são altamente insolúveis e por isso é necessária a quebra dos triglicerídeos em ácidos graxos, que é feita através de tratamento alcalino, para que possam ser usados como coletores (COSTA, 2012).

A maioria dos ácidos graxos tem um nome usual associado a sua origem e/ou função. As cadeias de hidrocarboneto podem ser classificadas de acordo com o tamanho (curta, média, longa) ou com o número de ligações duplas, inclusive zero: saturados, monoinsaturados e poli-insaturados (CARVALHO, 2013).

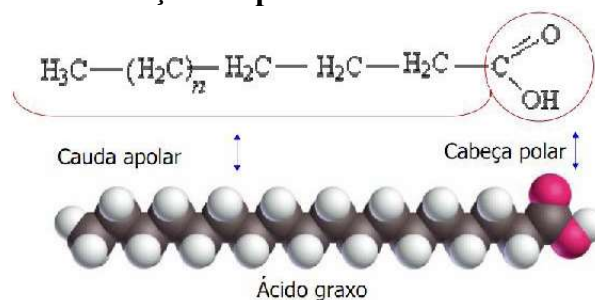
Basicamente, a diferenciação entre os ácidos graxos é feita através do comprimento da cadeia hidrocarbônica e pelo número de insaturações, presença de grupamentos químicos nas suas cadeias. Alguns estudos mostram que quanto maior a cadeia carbônica dos ácidos graxo, maior a hidrofobicidade e conseqüentemente o potencial de coleta, por isso os tipos de ácidos graxos constituintes dos óleos têm importância nos mecanismos de adsorção dos coletores sobre a superfície do mineral durante a flotação. Entretanto, um elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente (BERTON, 2013).

Em geral, os ácidos graxos de ocorrência natural possuem uma cadeia hidrocarbonada não ramificada e um grupo terminal, chamado “grupo carboxila”, possuindo natureza anfipática (tendo uma região hidrofílica e outra hidrofóbica) (MORETTO e FETT, 1989):



A cadeia hidrocarbônica (apolar) é responsável pela hidrofobização da superfície mineral, enquanto o radical COOH (polar) é a parte da molécula responsável pela adsorção no sólido, ou seja, pela seletividade. O grupo carbonila tem características hidrofílicas e quanto maior for a cadeia hidrocarbonada mais elevada é a característica apolar do ácido graxo, o que gera a necessidade da utilização de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa como forma de garantir uma eficiente hidrofobização superficial (CICONINI, 2012). A figura 6 apresenta de maneira simplificada a molécula do coletor, composta pela cabeça polar e a cauda apolar.

Figura 6: Ilustração simplificada da molécula do coletor



Fonte: Ciconini, 2012.

A utilização dos ácidos graxos como agentes coletores na flotação é reconhecido na literatura. Os ácidos graxos aplicados como coletores podem possuir entre 6 (ácido capríco) e 18 átomos de carbono (oléico, linoléico e linolênico), uma vez que cadeias muito curtas (inferiores a 6 carbonos) as propriedades coletoras são muito fracas e, os superiores a 18 carbonos na cadeia são pouco solúveis (CHAVES *et al.*, 2010). Entre os ácidos graxos, os insaturados são mais eficientes como reagente coletor, pois são muito mais solúveis em água que os saturados, visto que esta propriedade está relacionada à presença das duplas ligações de caráter polar que atraem as moléculas de água (BALTAR, 2008).

Industrialmente usam-se óleos naturais, como por exemplo o óleo de arroz, óleo de soja, óleo de mamona e o *tall oil*. O principal constituinte do *tall oil* é o ácido oleico, mas estão presentes ainda os ácidos linolênico, linoléico e ácidos resínicos. O óleo de arroz apresenta maior teor de ácidos saturados (que são coletores mais fracos) e o seu ponto de solidificação é mais elevado. O óleo de mamona tem teor elevado de ácido resinoléico (CHAVES *et al.*, 2010).

Todos estes óleos são misturas de ácidos graxos; por isso, dependendo da seletividade desejada, podemos encontrar problemas, além de que alguns óleos solidificam-se na estação fria, dificultando a sua dosagem e adição ao circuito industrial. Outra situação

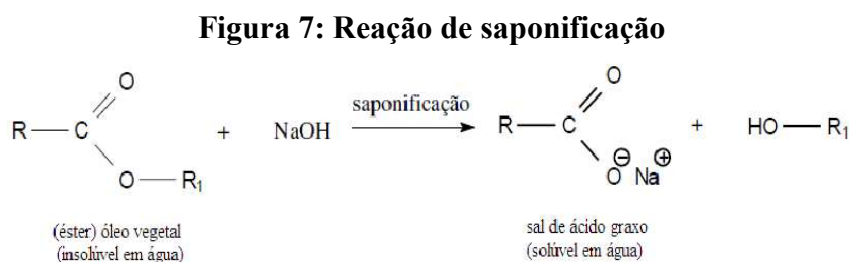
que deve ser levada em consideração é que em solução aquosa, os sais de ácidos graxos se dissociam e seus íons podem interagir com a água, de modo que o pH da solução determina a concentração do íon carboxilato e da espécie molecular. Assim, quando o pH é ácido, predomina a forma molecular e, em pH básico, predomina a forma iônica (OLIVEIRA, 2005).

Caires (1992) *apud* Costa (2012) demonstrou a superioridade da capacidade de coleta dos sais de ácidos graxos insaturados (oleato, linoleato e linolenato) em relação aos sais de ácidos saturados (palmitato e estearato) na flotação de fluorita e apatita. O trabalho de Brandão *et al.* (1994) veio a corroborar essa conclusão quando, em estudos de microflotação com pH alcalino de uma amostra de fluorapatita, um maior poder de coleta foi apresentado pelo linoleato, oleato e linolenato. Os sais dos ácidos palmítico e esteárico (palmitato e estearato) não apresentaram bons resultados na flotação. Os autores justificaram esse resultado devido à baixa solubilidade desses sais em água, em temperatura ambiente, em relação aos sais de ácidos insaturados.

Os ácidos graxos como principais constituintes dos óleos vegetais, chamam a atenção dos pesquisadores para seu potencial como coletor. Neste sentido, tem crescido o número de estudos sobre a aplicação de óleos vegetais como coletores em flotação no intuito de, dentre outros, buscar coletores alternativos aos comumente utilizados.

4.3.3 Saponificação dos óleos vegetais

A saponificação ou hidrólise alcalina é a reação de transformação dos óleos catalisada por base, geralmente sob aquecimento moderado (60 °C) e em meio aquoso. Os produtos dessa reação são moléculas de glicerol, além de ácidos graxos na forma de sabões (sais alcalinos). Essa mistura de sais de ácidos graxos constitui o coletor aniônico mais empregado na concentração, por flotação, de oxi-minerais (OLIVEIRA, 2005). A figura 7 apresenta o esquema da reação de saponificação dos ácidos graxos.



Fonte: Costa, 2012.

Costa (2012) explica que, normalmente, converte-se o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões) através da hidrólise alcalina (saponificação), esse procedimento faz-se necessário para se obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa, uma vez que são insolúveis. A temperatura também influencia na solubilidade dos sabões, de modo que a solubilidade aumenta rapidamente, quando a solução é aquecida acima do “ponto Krafft”, devido à presença de micelas que começam a se formar quando este for atingido (OLIVEIRA, 2005).

Segundo Oliveira (2005), durante a saponificação dos óleos são formados primeiro o diglicerídio, monoglicerídio e, por último, o glicerol. Desta maneira, o sabão que vai sendo formado age como catalisador da reação, que no começo, é lenta pela presença de pouca quantidade de sabão formado em solução e, com o aumento da concentração de sabão, a velocidade da reação cresce até que a maior parte do óleo seja consumida. Então, a reação volta a ficar lenta no final, devido à baixa concentração de óleo. Além disso a velocidade de saponificação aumenta, com o aumento da temperatura.

Para saponificar os ácidos graxos esterificados ao glicerol e neutralizar os ácidos graxos livres, ocorre a partir da reação com uma base, e utiliza-se em geral o hidróxido de sódio (NaOH) ou de potássio (KOH) (COSTA, 2012). No entanto, segundo Oliveira (2005), pode-se utilizar uma mistura dos hidróxidos de sódio e de potássio, ou ainda carbonatos de sódio e de potássio, amônia e bases orgânicas nitrogenadas, como as etanolaminas, por exemplo.

Pesquisas com a aplicação de ácidos graxos e óleos vegetais na flotação utilizam o método de saponificação como forma de tornar solúvel o material a ser aplicado como coletor. O trabalho de Oliveira (2005), estudou especificamente a saponificação, mas outras pesquisas tratam do procedimento, estabelecendo as condições de testes.

Vieira *et al.* (2005), que desenvolveram um trabalho sobre flotação com os óleos oriundos de frutos do pequi, mamona, coco e gergelim, utilizaram a saponificação (hidrólise de ésteres) para tornar o óleo solúvel em água. O procedimento de saponificação foi realizado utilizando-se KOH e submetido ao aquecimento, produzindo-se um sal solúvel em água.

A pesquisa com aplicação de Liacid 1218 e óleo de soja realizada por Albuquerque (2010), utilizou o procedimento a uma temperatura de 70 °C com 20g de óleo, 18,2 mL de

água e 28,5 mL de solução de NaOH 10 %, mantendo agitação por 15 min. Após todo o procedimento, adicionou-se quantidade de água a 50 °C suficiente para completar 1 L de solução.

Costa (2012), que estudou a aplicação dos óleos vegetais de frutos amazônicos na flotação de minérios fosfatados, realizou a hidrólise utilizando 5 g de óleo e 100 mL de solução alcoólica de NaOH a 2 %, a uma temperatura de 90 °C e tempo de saponificação de 2 h.

O estudo realizado por Carvalho (2013), apresentou cinco métodos de saponificação diferentes. O primeiro utilizando solução aquosa em temperatura ambiente, enquanto o segundo ocorre a uma temperatura aproximada de 75 °C, o terceiro e o quarto método ocorrem com solução alcóolica a temperaturas de 75 e 90 °C, respectivamente, e o quinto é realizado a partir de uma mistura álcool-água. Em todos estes procedimentos foram utilizados 2 g do óleo e solução continha 2 % de NaOH, por um período de agitação de uma hora.

A metodologia utilizada por Alves et al (2013), foi a hidrólise alcalina com 5g de óleo em solução alcóolica de NaOH a 2 %, com uma temperatura de 86 °C e aquecimento por uma hora.

Santos (2014), utilizou o procedimento a uma temperatura de 70 °C com 5 g de óleo de soja e 7,15 g de solução de KOH a 10 %, onde foi misturada a 7,85 g de água de processo, mantidos sob agitação constante por 15 min e completou-se com 180 g de água para diluição, misturando-se a solução por mais 10 min.

Em um estudo realizado com óleo de pequi por Silva (2014), a metodologia de saponificação escolhida foi em temperatura ambiente com 5 g de óleo em 20 g de água, sob agitação por 5 min com adição de 7,5 mL de solução de NaOH a 10 %, mantendo sob agitação por mais 5 min e completou-se com água até atingir 100 g, misturando-se a solução por mais 10 min. Nesta pesquisa o autor observou que o potencial de recuperação do coletor obtido a partir do óleo de pequi aumentou com decorrer do tempo ao realizar testes em diferentes datas após a saponificação do óleo.

Cada um dos autores apresentados acima, realizou sua pesquisa utilizando metodologias de saponificação distintas para diferentes tipos de óleos de maneira que não se pode apontar qual destes métodos é melhor ou mais eficiente, ficando a escolha em função

do procedimento que se jogar mais adequado ao estudo. Nota-se também, que a maior parte dos estudos utilizam um procedimento de saponificação adotando o aquecimento, visto que a temperatura age com catalizador da transformação dos óleos e acelera a reação de saponificação (SANTANA, 2007). Neste sentido, Moretto e Fett (1998) associaram a velocidade da reação com as características do material a ser hidrogenado, da natureza e concentração do catalisador, da temperatura, da pressão e do grau de agitação usado no processo.

As características das moléculas dos sais de ácidos graxos, como o número de carbonos, o grau de insaturação, configuração estérica, e também o grau de hidrólise alcalina (saponificação) dos ácidos ou ésteres, influenciam na eficiência dos sais de ácidos graxos como coletores. Tal eficiência é também influenciada pelos fatores inerentes ao sistema de flotação, como o pH da solução, a dosagem do coletor, solubilidade dos minerais, mecanismo de geração de cargas superficiais dos minerais em meio aquoso, grau de liberação, presença de íons na água de processo, dentre outros (COSTA, 2012).

Percebe-se, portanto, a importância da reação de saponificação dos óleos vegetais para sua aplicação como coletor na flotação. Esse procedimento será também empregado nesta pesquisa, possibilitando os experimentos de microflotação em tubo de Hallimond com a utilização do óleo vegetal da polpa da macaúba.

4.4 Ensaio de laboratório e microflotação em tubo de Hallimond

Segundo Luz (2007), os estudos de pesquisa, em escala de laboratório ou em unidade piloto, são de fundamental importância e devem ser realizados de forma criteriosa, para assegurar a confiabilidade dos processos ou produtos desenvolvidos. Estes estudos, quando conduzidos de forma planejada e com uso de metodologias adequadas, não só economizam tempo, como fornecem parâmetros confiáveis para o escalonamento de projetos, evitando surpresas desagradáveis em unidades industriais.

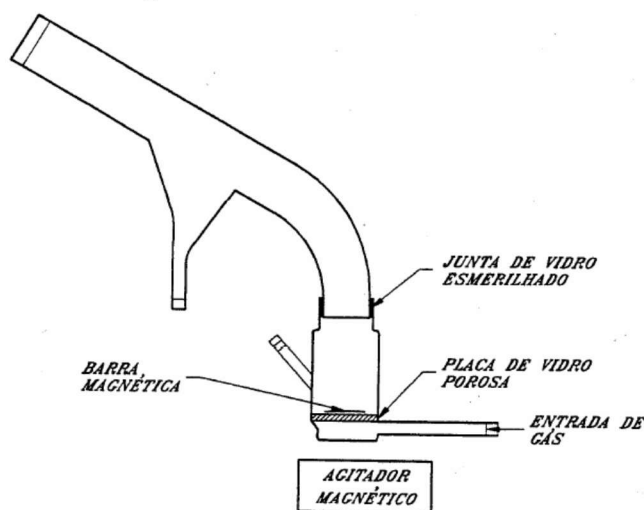
Neste sentido, torna-se essencial que a aplicação industrial da flotação seja antecedida de um estudo em laboratório para definir a influência das diversas variáveis no processo, principalmente considerando que cada minério tem as suas peculiaridades (SAMPAIO e BALTAR, 2007).

Na flotação, o sistema de reagentes e a quantidade usada são sempre objeto de estudo, além de serem um dos fatores determinantes na eficiência do processo. Segundo Sampaio e Baltar (2007), os gastos com reagentes correspondem à maior parcela do custo operacional das unidades industriais de flotação.

Ensaio de microflotação em tubo de Hallimond são utilizados para a verificação da atuação dos reagentes na separação dos minerais. Esta investigação fundamental fornece orientações para os pesquisadores e engenheiros envolvidos no projeto de desenvolvimento de processos de flotação. Bulatovic (2007) salienta que os resultados encontrados são válidos para estudos usando minerais puros mas, podem não ser representativos para pesquisa aplicada pois a química de superfície tem sido e continuará a ser uma parte importante do processo de flotação, e mesmo se entendermos a química da superfície de minerais puros, os mesmos minerais em ambientes naturais podem comportar-se de maneira muito diferente.

A figura 8 demonstra o esquema de um tubo de Hallimond. Em uma descrição simplificada, Oliveria (2007) apresenta o equipamento com sendo uma célula de vidro constituída de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmerilhada, em que a parte inferior tem um fundo poroso de vidro sinterizado, onde bolhas uniformes são produzidas a partir do gás injetado no sistema. A parte superior tem a função de coletar o material flotado.

Figura 8: Tubo de Hallimond.



Fonte: Oliveira, M. 2007.

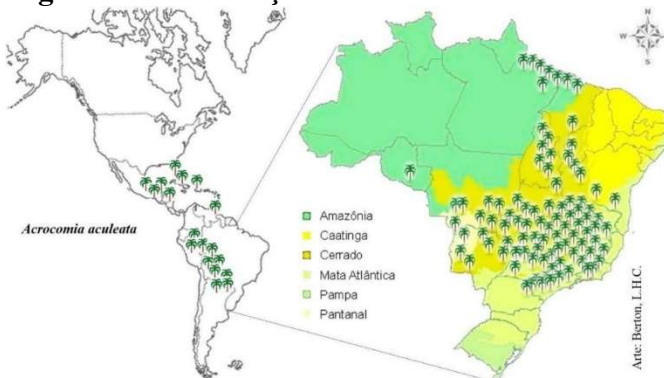
O critério de flotabilidade ou recuperação é utilizado para avaliar as interações entre reagentes e minerais e fornecem indicativos da hidrofobicidade de um dado mineral (RODRIGUES, 2009). A recuperação é dada através da relação entre a massa flotada e a massa total, sendo utilizada como valor de referência para a determinação da eficiência de

uma série de coletores e para definir o pH eficaz para a flotação (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

4.5 Macaúba (*Acrocomia aculeata*)

A macaúba é uma palmácea de ocorrência natural em quase todas as regiões do Brasil e na zona tropical da América Latina, conforme ilustrado na figura 9. A frutificação da macaúba ocorre após 4 anos e, dependendo das condições de adubação do solo, pode apresentar produtividade agrícola bastante elevada (ANDRADE *et al.*, 2006). Segundo Nobre *et al.*(2014), esta palmeira apresenta um rendimento médio em óleo de 4 t/ha, bem superior ao rendimento das oleaginosas mais comumente utilizadas, como a soja, a mamona, o girassol, que apresentam produtividade média de 1 t/ha.

Figura 9: Distribuição e ocorrência da macaúba.



Fonte: Berton, 2013.

As populações naturais de macaúba encontradas no Brasil apresentam grande variabilidade fenotípica e genotípica (REMAPE, 2016). Essas palmeiras, robustas de estipes eretos, atingem até 20 metros de altura e são conhecidas popularmente como: macaúba, macaíba, macaiúva, mocajá, mocujá, mucajá, bacaiúva, bocaiuva, coco-de-catarro ou coco-de-espinho, imbocaiá, umbocaiuva, dependendo da região de sua ocorrência (ANDRADE *et al.*, 2006). A figura 10 apresenta dois exemplares dessa espécie e seus frutos.

Figura 10: Macaúba: (a) Palmeira e (b) Frutos



(a)



(b)

Fonte: Autoria própria.

Sabe-se, hoje, que a macaúba é uma frutífera cujas todas as partes têm utilidades. A Figura 11 apresenta a diferenciação de cada fração da macaúba. A extração de óleo vegetal é possível em duas das partes do fruto: polpa (mesocarpo) e castanha. Há também a produção de coprodutos de alto valor agregado, como os resíduos de polpa e da amêndoa após a prensagem, que podem ser utilizados para nutrição animal e, o endocarpo apresenta elevado poder calorífico podendo ser aproveitado como carvão ativado com excelentes rendimentos em gasogênios, operações metalúrgicas e siderúrgicas. (REMAPE, 2016).

Figura 11: Partes da Macaúba



Adaptado de: PauloHilst (2015).

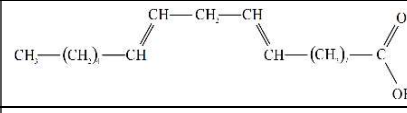
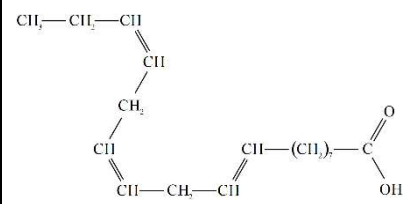
A macaúba é um fruto oleaginoso que possui uma grande quantidade de ácidos graxos. Oliveira *et al.* (2009), em seu trabalho de caracterização físico-química da macaúba, constataram que o fruto é rico em lipídeos, correspondendo a 21,04 % de sua composição. O estudo compara os resultados com outros trabalhos e indica que a macaúba se assemelha a outras fontes vegetais oleaginosas como o pequi (33,4 %), a soja (20 %) e a azeitona (18,5%).

4.5.1 Composição em Ácidos Graxos

A composição das cadeias hidrocarbônicas dos ácidos graxos que formam os triglicerídios interfere nas propriedades coletoras dos seus sabões. Sendo assim, o conhecimento da composição química dos óleos utilizados como matérias-primas para coletores é de grande importância (COSTA, 2012). Alguns estudos mostram que existem pequenas variações nas concentrações dos ácidos graxos presentes na composição do fruto e que estas diferenças estão associadas ao clima e tipo de solo da região de ocorrência da palmeira. O quadro 2 apresenta esta variação de acordo com três autores.

Quadro 2: Composição de ácidos graxos da polpa de macaúba

Ácido graxo	Zuppa (2001)	Ciconini (2012)	Fortes e Baugh (1999)	Fórmulas químicas estruturais
Caprílico (C8)	0,8	0,45	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Cáprico(C10)	0,5	0,27	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Láurico (C12)	3,8	1,97	2,93	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Mirístico (C14)	1,1	0,45	1,88	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Palmítico (C16)	19,7	15,96	22,30	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Esteárico (C18)	2,0	5,92	5,75	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Araquídico (C20)	0,2	0,50	-	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Gadoleico (C20:1)	0,1	-	-	
Palmitoleico- (C16:1) $\omega 7$	2,8	1,01	5,28	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$
Oleico - $\omega 9$ (C18:1)	58,7	65,87	58,82	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ // \\ \text{OH} \end{matrix}$

Linoleico – ω6,9 (C18:2)	7,3	5,10	4,69	
Vacênico – trans-11 (C18:2)	1,9	-	-	
Linolênico - ω3,6,9 (C18:3)	1,1	2,52	-	

Fonte: autoria própria

Zuppa (2001) realizou a análise de óleos vegetais de frutos do Cerrado, conduzindo testes de caracterização por Cromatografia Gasosa de Alta Resolução. Desta pesquisa observou-se que a amêndoa e a polpa da macaúba apresentaram alta viabilidade de extração de óleo. O perfil da composição de ácidos graxos descrito pela autora mostrou que para a polpa da macaúba a concentração mais elevada é de ácido oleico (58,7 %), seguido de ácido palmítico (19,7 %).

4.5.2 *Potencial econômico da macaúba*

De acordo com Nunes (2013), apesar do aumento no uso industrial, alavancado principalmente pela síntese de biodiesel, 80 % da produção de óleos ainda é destinada para a alimentação. Foram consumidas 107 milhões de toneladas de óleos vegetais na safra de 2006/2007, sendo 85,77 milhões de toneladas para fins alimentares e 21,38 milhões para fins industriais. O largo emprego dos óleos vegetais, sob a forma de sabões, como coletores na concentração de oxi-minerais, incentivou muitos trabalhos verificando o potencial de vários desses óleos como matérias-primas para coletores, com base nos seus ácidos graxos constituintes (OLIVEIRA, 2005). Entretanto, não existem outras pesquisas sobre a utilização do óleo da polpa da macaúba com reagente coletor para o processo de flotação da apatia.

A macaúba é uma planta de grande potencial econômico, pois pode ser totalmente aproveitada. No entanto, a sua principal utilidade econômica reside no aproveitamento dos óleos extraídos de seus frutos, passíveis de vasta aplicação nos setores industrial e de energia (ANDRADE *et al*, 2006). O perfil da composição de ácidos graxos da macaúba sugere seu potencial como coletor em flotação. Brandão *et al*. (1994) realizaram testes de microflotação em tubo de Hallimond com apatita pura, usando como coletores sais de sódio dos ácidos

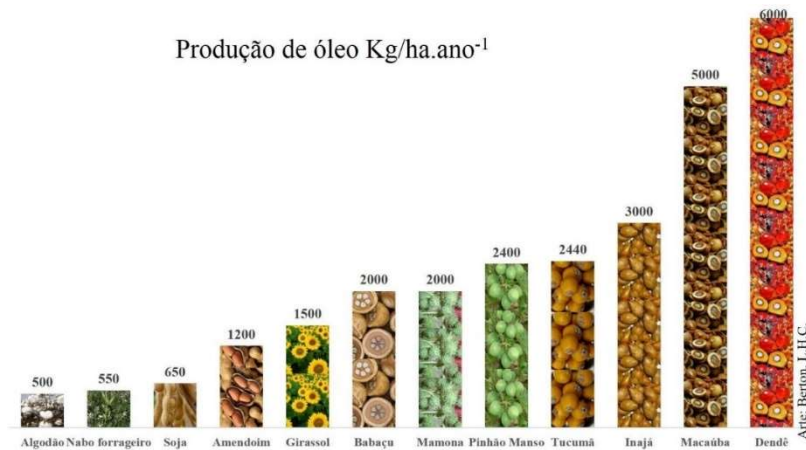
graxos palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linolênico, em função do pH. Os resultados demonstraram que os ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico e linolênico) tiveram desempenho superior em relação aos saturados.

Neste sentido, como descrito por Zuppa (2001), Ciconini (2012), Fortes e Baugh (1999), na polpa do fruto predominam os ácidos graxos insaturado, sendo a de maior concentração o ácido oleico. Apesar da presença significativa do ácido palmítico, saturado, a grande composição de ácidos insaturados pode gerar um expressivo poder de coleta, em função da maior estabilidade a oxidação e operabilidade a baixas temperaturas. Acredita-se ainda que pode haver uma ação combinada dos sais de ácidos graxos presentes no fruto que ocasione um poder de coleta satisfatório no processo.

O consumo e a demanda por óleos vegetais têm aumentado no mundo, devido principalmente ao crescente mercado do biodiesel. No Brasil, o óleo de soja é a principal matéria-prima para produção de biodiesel, assim como para a produção de coletores usados na flotação de apatita. Desta maneira, o setor energético pode contribuir com a elevação nos preços deste óleo ao competir pela demanda de produzida. Essa comparação poderia ser aplicada a outros tipos de oleaginosas, levando em consideração não só o valor comercial deve ser considerado, mas também o percentual de óleo no material vegetal, a produção por área e a competição como o setor de alimentos, priorizando a produção de coletores a partir das matérias-primas não alimentares (BERTON, 2013).

A principal vantagem da macaúba em relação às outras oleaginosas é sua maior adaptabilidade a condições edafoclimáticas diversas, visto que se desenvolve bem em condições de baixa disponibilidade hídrica, sendo uma árvore bastante resistente, brota mesmo depois de queimadas; não é atacada por pragas e doenças; e suporta grandes variações climáticas (ANDRADE *et al.*, 2006). Além disso, a alta produtividade e o hábito de crescimento que favorece a consorciação e a longevidade (em condições naturais inicia a produção dos frutos a partir do quarto ou quinto ano e se mantém produtiva por mais de 50 anos), sugerem uma condição de competitividade favorável em relação a oleaginosas tradicionais, principalmente em ambientes tropicais (BERTON, 2013). Na figura 12 pode-se observar a produção média das principais oleaginosas cultivadas no Brasil em comparação com a macaúba.

Figura 12: Comparação entre produção de óleo de diferentes plantas oleaginosas.



Fonte: Berton, 2013.

A produção do óleo da macaúba está claramente associada a sustentabilidade. Segundo a REMAPE (2016), essa palmácea pode ser cultivada com viabilidade econômica em diferentes sistemas de produção, como: cultivo solteiro, cultivo consorciado, em sistema silvipastoril e agrossilvipastoril. Atualmente a macaúba tem sido explorada em sistema extrativista em maciços nativos por produtores que identificaram uma oportunidade de incrementar a produção e a renda de sua propriedade (BERTON, 2013).

Segundo Nobre *et. al* (2014), a macaúba quando cultivada em sistema agrossilvipastoril poderiam imobilizar gás carbônico (CO₂) atmosférico e minimizar o impacto negativo de gases liberados pelos bovinos, uma vez que uma palmeira de macaúba adulta pode imobilizar aproximadamente 55 kg de gás carbônico anualmente, enquanto um boi pode emitir anualmente 56 kg de metano e 50 kg de gás carbônico. Desta maneira, as vantagens apresentadas pelo cultivo da macaúba a tornam importante do ponto de vista natural, ecológico e principalmente socioeconômico.

5 METODOLOGIA

Serão abordadas a preparação e caracterização das amostras minerais, a caracterização e saponificação do óleo da polpa de macaúba e os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

5.1 Materiais

5.1.1 Minerais

Os minerais de apatita, calcita e quartzo usados nesta pesquisa foram adquiridos na forma encontrada *in situ*, de uma empresa situada no estado de Minas Gerais. Para estarem adequadas aos testes de microflotação, as amostras passaram pelos procedimentos de moagem, peneiramento e secagem, para sua separação em faixas granulométricas e armazenamento.

5.1.1.1 Preparação das amostras minerais

A preparação foi feita pela equipe de preparação de amostras do Laboratório de Modelamento e Pesquisa de Processamento Mineral – LaMPPMin, sendo que cada mineral foi preparado individualmente e os processos realizados em bateladas de acordo com a capacidade dos equipamentos utilizados. A cominuição foi realizada em moinho de bolas fabricado no próprio laboratório e apesar da moagem não ser realizada via úmida, a retirada do material do moinho e limpeza dos corpos moedores para uma próxima batelada foi realizada com o auxílio de água corrente, armazenando o mineral em baldes com capacidade de 20 litros.

Após a moagem, para a separação das partículas em faixas granulométricas, o material foi submetido à etapa de peneiramento via úmido, ou seja com adição de água, com o intuito de facilitar a passagem dos finos pela tela de peneiramento. Foi utilizado o agitador de peneirador suspenso, marca Marconi, sendo empregada uma série de 11 peneiras com aberturas entre 850 e 45 μm , que correspondem respectivamente a 20 e 325 #. Em cada batelada foi usado aproximadamente 100 g do mineral, e o procedimento ocorreu em intervalos de 15 min, sendo repetido até esgotar o material. Todas as partículas passantes em 212 μm (65 #) foram separadas de acordo com a granulometria em recipientes identificados

e seguiram para a filtração. No entanto, minerais retidos em peneiras maiores que 65 #, isto é, minerais mais grosseiros, retornavam para a etapa de moagem.

Para se retirar o excesso de água os minerais passaram pelo procedimento de filtração utilizando uma bomba a vácuo marca Primatec, modelo 132, kitassato, funil de Buchner e papel filtro de 12,5 cm de diâmetro e espessura de 205 µm. As bateladas foram realizadas de acordo com a quantidade de mineral acumulada em cada recipiente e utilizando um papel filtro com a mesma indicação de faixa granulométrica.

A secagem foi realizada em estufa de secagem fabricada por SP Labor, modelo SP-100/480-A, potência de 3000 W e capacidade de 480 litros. O procedimento teve duração aproximada de 12 horas e o equipamento foi mantido à temperatura de 70 °C. Este valor foi definido para evitar que temperaturas muito elevadas ocasionassem alteração na composição do mineral.

Após esse procedimento de preparação, as amostras foram submetidas à análise de imagem em microscópio. Nas amostras de apatita notou-se a presença de impurezas, ocasionando uma nova etapa de tratamento. O material, de todas as classes granulométricas, passou por um processo de separação magnética manual, com o uso de um ímã. Desta forma, foi possível retirar resquícios de magnetita que se impregnaram no mineral.

Nas amostras de quartzo, observou-se que as partículas encontravam-se escurecidas mesmo após a secagem. Deste modo, o material, de todas as classes granulométricas, foi submetido a uma clarificação com o uso de ácido clorídrico em uma concentração de 0,5 mol/L. Aproximadamente 150 mL do mineral foi colocado em um béquer de 600 mL e adicionou-se ácido clorídrico até atingir o volume de 200 mL. A mistura foi colocada sob agitação constante por um período de 15 min, após esse tempo o material passou por filtração a vácuo sendo lavado com água. Esses procedimentos foram repetidos por 3 vezes, e na sequência as amostras de quartzo, separadas por granulometria, novamente foram colocadas em estufa até a completa secagem do mineral.

5.1.1.2 Caracterização das amostras minerais

Para a caracterização das amostras minerais foram utilizados os minerais de apatita, calcita e quartzo, numa granulometria de -150 +106 µm (-100 +150 #), sendo submetidos a análises de caracterização mineral, tanto para determinação de suas composições químicas,

quanto para identificação de suas fases minerais, além da análise por imagens e medidas de potencial zeta.

A composição química dos minerais foi determinada através de espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). Este método foi escolhido por ser uma técnica que permite determinar quantitativamente vários elementos da tabela periódica para amostras sólidas. As análises foram realizadas pelo laboratório da empresa Anglo American, situada na cidade de Catalão/GO, utilizando o Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X Panalytical, modelo AXIOX MAX série DY 5001.

Para a identificação das fases minerais presentes foi utilizado o método de difração de raios-X (DRX), que permite determinar qualitativamente a presença de fases cristalinas. As medidas foram efetuadas no equipamento Rigaku Miniflex II, operando a 30 kV/15 mA, usando tubo de Cobre, radiação Cu K(α) e monocromador de grafite pirolítico. O tempo de contagem para as medidas de Apatita, Calcita e Quartzo foram de 2 segundos com passo angular (2θ) de 0.02° . A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Estas análises foram realizadas pelo laboratório de tratamento de minérios da Faculdade de Engenharia de Minas da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa), localizado em Marabá/PA.

Foram feitas imagens dos minerais utilizando microscopia eletrônica de varredura (MEV) e obtidos dados de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS). A técnica permite observar microestruturas na superfície dos cristais. Os tiros para análise foram direcionados de modo a atingir um ponto na maior fase mineral e outro ponto nos contaminantes presentes. Para obtenção das imagens foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura Jeol, modelo JSM-6610, e as análises foram realizadas pelo laboratório multiusuário de microscopia de alta resolução da Universidade Federal de Goiás (UFG), situado em Goiânia/GO.

As medidas de potencial zeta foram feitas usando um aparelho *Zetasizer Nano* modelo ZS90 da marca Malven, conectado a um computador com o software *Zetasizer* instalado. Foram feitas medidas de potencial zeta dos minerais em função do pH em água destilada, o eletrólito indiferente utilizado foi o cloreto de potássio (NaCl) na concentração de 10^{-3} mol/L. O pH foi ajustado com hidróxido de sódio (NaOH) a 1 % e ácido clorídrico (HCl) a 1 %. As medidas foram realizadas em triplicatas. As análises foram realizadas pelo

laboratório de propriedades interfaciais da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), situado em Ouro Preto/MG.

5.1.2 Reagentes

Como fontes de ácidos graxos, as matérias-primas para os coletores da apatita, utilizou-se o óleo da polpa da macaúba e os coletores industriais FLOMIN C9012 (composto por ácidos resínicos) e FLOTIGAM 5806 (produzido a partir do óleo de soja).

O óleo da polpa da macaúba foi comprado diretamente com os produtores, a Unidade Beneficiamento Coco Macaúba (UBCM) através da Associação Riacho D'antas Macaúba, com sede em Montes Claros/MG. A figura 13 mostra o óleo da polpa da macaúba, do qual foram adquiridos 2 L em que o custo de aquisição foi de R\$ 5,00/L.

Figura 13: Óleo da polpa de macaúba



Fonte: Autoria própria.

Os coletores industriais FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806 foram cedidos ao LaMPPMin pelas fabricantes do reagente, SNF Flomin e Clariant, respectivamente. Como o FLOMIN C9012 é um reagente importado, sua comercialização é feita em dólar. Foi informado por representantes da SNF Flomin um valor de \$ 1,75/kg. Considerando-se a conversão de dólar em real, adotando o preço de câmbio de R\$ 3,229 por \$ 1,00 em agosto de 2016, o valor do coletor foi de R\$ 5,65/kg. O valor de comercialização do FLOTIGAM 5608 fornecido pelo representante da Clariant em 2014, foi de R\$ 10,45/kg. Esses valores referem-se a aquisição mínima de um lote com uma tonelada do produto.

5.1.2.1 Caracterização do óleo da polpa de macaúba

A caracterização do óleo da polpa da macaúba foi realizada via úmida através da determinação do índice de acidez e o índice de saponificação. Utilizou-se como referência os métodos descritos na pesquisa de Oliveira (2005).

Para a determinação do índice de acidez utilizou-se os seguintes reagentes: solução de éter etílico – álcool etílico (2:1) como solvente, solução padrão de NaOH a 0,01 N e solução alcoólica de fenolftaleína a 1 %. Inicialmente, pesou-se 5 g do óleo em um erlenmeyer. Em outro recipiente adicionou-se 1,6 mL de solução de fenolftaleína e 100 mL do solvente. Em seguida foi neutralizado com a solução de NaOH até que se atingiu uma coloração rósea pálida permanente. Então, esta solução já neutralizada, foi adicionada ao erlenmeyer que continha o óleo. Após a completa dissolução da amostra, a mistura foi titulada com a solução padrão de hidróxido de sódio, agitando vigorosamente. O cálculo do índice de acidez foi realizado com a relação apresentada na equação 2:

$$I. A. = \frac{56,105 \cdot V_A \cdot N_{NaOH}}{M_{amostra}} \quad (2)$$

Em que:

V_A é o volume (mL) da solução de NaOH usado na determinação da amostra;

N_{NaOH} é a normalidade da solução de NaOH;

$M_{amostra}$ corresponde à massa da amostra de óleo (g).

A acidez revela o estado de conservação do óleo, definindo o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1 g da amostra (CICONINI, 2012).

A determinação do índice de saponificação foi realizada utilizando-se solução padrão de HCl a 0,5 N, solução alcoólica de KOH a 4 % e solução alcoólica de fenolftaleína a 1 %. Um ensaio em branco foi realizado simultaneamente com a amostra. Inicialmente pesou-se 2 g do óleo em um erlenmeyer, ao qual se adicionou 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio. A solução foi mantida em ebulição branda por 1 hora e uma quantidade de 0,5 mL da solução de fenolftaleína foi adicionada. Realizou-se então a titulação com solução de HCl 0,5 N até que a coloração rósea desapareceu. O índice foi calculado pela equação:

$$I.S. = \frac{56,105 (V_{HClB} - V_{HClA}) \cdot N_{HCl}}{M_{amostra}} \quad (3)$$

Em que:

V_{HClB} corresponde ao volume (mL) da solução de HCl usada no ensaio branco;

V_{HClA} é o volume (mL) da solução de HCl usado na determinação da amostra;

N_{HCl} corresponde à normalidade da solução de HCl;

$M_{amostra}$ é a massa da amostra de óleo, em gramas.

O índice de saponificação corresponde ao número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para a saponificação de 1 g de amostra (MORETTO e FETT, 1998).

5.1.2.2 Avaliação da saponificação por espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho foi realizada apenas para óleo da polpa de macaúba e FLOTIGAM 5806, utilizando o método de transmissão com o acessório IRTRAN – 4, uma janela de Seneleto de Zinco. As análises foram feitas com o óleo da polpa da macaúba, antes e após a saponificação enquanto com o FLOTIGAM foi analisado apenas após a saponificação. Esta análise teve como objetivo inferir qualitativamente, a partir dos espectros gerados, se houve saponificação do óleo, ou seja, sua transformação em coletor. No entanto esse método não nos permite quantificar a porção de saponificação ocorrida.

As medidas foram efetuadas utilizando o espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo - Alpha, sendo analisados pelo software OPUS 7.2 da Bruker. As análises foram realizadas no laboratório de fenômenos de interface do Departamento de Engenharia de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), situada em Belo Horizonte/MG.

Para realização desta análise, foram colocadas pequenas quantidades dos óleos e coletores em placas de vidro, onde permaneceram por 14 horas em temperatura ambiente, para remoção da água eventualmente presente, visto que a água interfere nas medições. Decorrido este prazo, as placas de vidro foram colocadas individualmente na janela de seleneto de zinco e levadas para leitura no equipamento.

5.1.2.3 Avaliação da adsorção por espectrometria de infravermelho

A espectrometria de infravermelho foi realizada apenas para apatita antes e após condicionados com o óleo da polpa de macaúba e FLOTIGAM 5806, utilizando o método de Reflexão Total Atenuada (ATR) com acessório de refletância total atenuada vertical empregando um cristal de Germânio. As análises possibilitaram inferir qualitativamente, a partir dos espectros gerados, se houve adsorção do coletor pelo mineral. No entanto esse método não nos permite quantificar a intensidade da adsorção ocorrida.

As medidas foram efetuadas utilizando o espectrômetro de infravermelho Bruker, modelo Alpha, sendo analisados pelo software OPUS 7.2 da Bruker. Esta análises também foram realizadas no laboratório de fenômenos de interface do Departamento de Engenharia de Minas da UFMG.

Uma pequena quantidade do mineral foi colocada no equipamento para realização das leituras a partir dos minerais puros. Posteriormente, foi preparada uma solução de cada coletor em uma concentração de 200 mg/L, nos pHs 8, 9 e 10. Aproximadamente 0,05 g de cada mineral foram condicionados por 10 min em 10 mL destas soluções. Após este procedimento, filtrou-se o material utilizando funil e papel filtro com medidas de 12,5 cm de diâmetro e espessura de 205 µm, devidamente identificados com o nome do coletor e o pH da solução. As partículas, então retidas no papel filtro foram lavadas com água destilada por três vezes e o papel filtro foi removido do funil sendo colocado em temperatura ambiente por 14 horas, para remoção da água eventualmente presente, visto que a água interfere nas medições. Só então uma pequena quantidade do mineral foi colocada no equipamento para realização das leituras.

5.2 Métodos experimentais

5.2.1 *Preparação das soluções coletoras*

Para serem usados como coletor, os óleos foram submetidos à hidrólise alcalina, também chamada de saponificação, em procedimentos a frio (temperatura ambiente) e a quente. Esse procedimento permitiu torná-lo solúvel em água, possibilitando a atuação coletora.

5.2.1.1 Saponificação a frio

O método para saponificação a frio (temperatura ambiente) escolhido foi o procedimento estabelecido pela empresa Clariant para saponificação dos coletores, sendo aplicada tanto para óleo da polpa da macaúba quanto para os coletores industriais, FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806. A hidrólise foi realizada utilizando solução de NaOH a 10 %, que foi previamente preparada com a dissolução de 10 g de NaOH p.a em 100 mL de água destilada.

O procedimento iniciou pesando-se aproximadamente 5 g do óleo da polpa de macaúba em um béquer de 250 mL contendo uma barra magnética. Adicionou-se então aproximadamente 20 g de água e dispôs-se o conjunto em um agitador magnético marca IKA modelo MAG HS4532 por 5 min. Adicionou-se 7,5 mL de NaOH a 10 %, para saponificar a solução, mantendo a agitação por mais 5 min. Após esse período o béquer foi levado a balança e adicionou-se água destilada até atingir 100g de solução. Então, o conjunto foi novamente disposto novamente no agitador magnético, para homogeneização, deixando agitar por mais 10 min. A figura 14 demonstra a etapa de agitação magnética.

Figura 14: Sistema sob agitação magnética.



Fonte: Autoria própria.

Decorrido o tempo de homogeneização, desligou-se a agitação e retirou uma alíquota de 0,8 mL para preparação da solução numa concentração de 200 mg/L, a ser utilizada nos testes de microflotação. Obteve-se então o coletor denominado óleo da polpa de macaúba saponificado a frio (OPMSF).

5.2.1.2 Saponificação a quente

O método para saponificação a quente escolhido foi o procedimento descrito por Costa (2012). O óleo da polpa da macaúba foi submetido à saponificação por este método,

com o objetivo de verificar se ocorre alguma melhora na recuperação, através da ação catalisadora da temperatura, com a aceleração da reação de transformação dos ácidos graxos em sais.

Este método utilizou uma solução alcoólica de NaOH a 2 %, que foi previamente preparada com a dissolução de 10 g de NaOH p.a em 500 mL de álcool absoluto.

O procedimento iniciou pesando-se aproximadamente 5 g do óleo da polpa de macaúba em um balão volumétrico de 250 mL. Adicionou-se então aproximadamente 100 mL de solução alcoólica de NaOH a 2 % agitando-se para homogeneizar a solução. O conjunto foi disposto em manta aquecedora marca IKA modelo MAG HS4532 com refluxo (condensador), conforme demonstrado na figura 15.

A metodologia descrita por Costa (2012) adota um tempo de aquecimento de 2 h em ebulição branda com temperatura aproximada de 90 °C. Passado o tempo de refluxo, diminui-se a temperatura da manta, retirando-se o condensador e deixando sob aquecimento por 30 min para evaporação do álcool.

Figura 15: Sistema sob aquecimento com refluxo.



Fonte: Autoria própria.

Para a avaliação da influência na saponificação, fixou-se o tempo de aquecimento de 2 horas e variou-se temperatura de aquecimento em 60, 70, 80, 90 e 100 °C para avaliação da influência da temperatura, e variou-se o tempo de aquecimento em 20, 40, 60 e 90 min fixando-se a temperatura de 90 °C, conforme quadro 3. Ao final do período de evaporação do álcool, desligou-se a manta e retirou uma alíquota de 0,8 mL para preparação da solução

numa concentração de 200 mg/L, a ser utilizada nos testes de microflotação. Obteve-se então o coletor denominado óleo da polpa de macaúba saponificado a quente (OPMSQ).

Quadro 3: Condições de saponificação a quente.

Temperatura (°C)	Tempo (min)
60	120
70	120
80	120
90	120
100	120
90	20
90	40
90	60
90	90

Fonte: Autoria própria.

5.2.2 Experimentos de Microflotação em Tubo de Hallimond Modificado

O sistema de reagentes é um fator determinante para a flotação. No entanto, quando o assunto está relacionado à eficiência do processo, vários parâmetros podem contribuir para o aumento ou redução da mesma, como por exemplo, o tempo de condicionamento das partículas, a concentração dos reagentes, e o tempo de flotação, dentre outros.

Os testes de microflotação são indicadores do grau de hidrofobicidade e, conseqüentemente, do nível de flotabilidade dos minerais, sendo eficientes no estudo das interações entre minerais puros e reagentes específicos (OLIVEIRA, M. 2007). Assim, esse tipo de ensaio foi escolhido por constituir um método de fácil determinação da hidrofobicidade dos minerais, definindo se o reagente empregado é eficaz na recuperação do mineral analisado.

Considerando que os reagentes propostos com coletor se enquadram na classificação do tipo aniônico, definiu-se a utilização de pH alcalino pra a flotação de apatita, em uma faixa de pH variando em 8, 9 e 10.

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond modificado de 320 mL de volume, em temperatura ambiente de aproximadamente 25 °C e com o auxílio de um agitador magnético. A figura 16 apresenta a imagem do tubo de Hallimond modificado, ou seja, com adição de um extensor entre a parte inferior e superior e, os acessórios utilizados para a realização do procedimento. A modificação do tubo com a adição do extensor se deve ao fato de diminuir os efeitos do arraste hidrodinâmico.

Figura 16: Tubo de Hallimond modificado e acessórios.



Fonte: Autoria própria.

Para os ensaios foram utilizadas amostras puras numa granulometria de $-150 +106 \mu\text{m}$ ($-100 +150 \#$), admitindo a massa de 1,0 g do mineral. A injeção de ar foi feita por compressor de ar marca PEG Compressores com capacidade de 250 litros, $10 \text{ pés}^2/\text{min}$, 175 lb/pol^2 e 5 HP, realizada por ar comprimido, utilizando a vazão de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$, sendo medida com a utilização de um rotâmetro. O volume de solução foi de 320 mL, volume que corresponde à capacidade do tubo. A agitação utilizada foi determinada de forma que mantivesse as partículas de minerais em suspensão, sem, contudo, deixar o sistema em grande turbulência.

As dosagens empregadas em cada teste variaram de modo a atingir a concentração final desejada. Para os testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado foram utilizadas as concentrações de 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L. Vale ressaltar que na indústrias as unidades são estabelecidas em função da produção, ou seja, em toneladas por horas. Deste modo o quadro 4 apresenta a concentração correspondente em gramas por tonelada para a utilizada na microflotação.

Quadro 4: Concentrações dos reagentes.

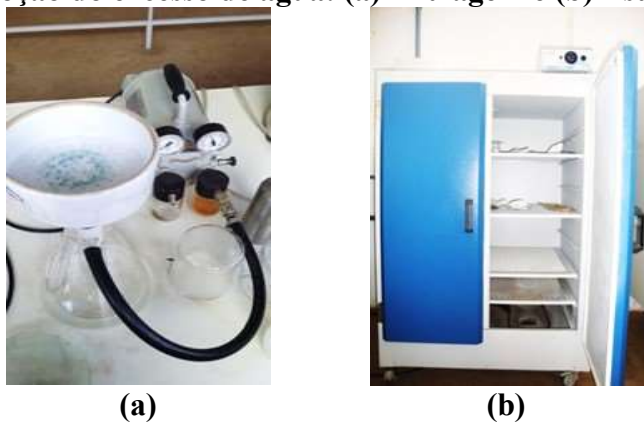
mg/L	0,5	1,0	2,5	5,0	7,5	10,0
g/t	160	320	800	1.600	2.400	3.200

Fonte: Autoria própria.

Após a realização da microflotação, o material foi recolhido em recipientes identificados com flotado e afundado, sendo levados para filtragem em bomba a vácuo, figura 17(a) e os papéis filtro de $205 \mu\text{m}$ de espessura, contendo o material foi submetido a

secagem em estufa, figura 17(b) por um período de 6h, para posterior pesagem e cálculo dos percentuais de recuperação.

Figura 17: Remoção do excesso de água: (a) Filtragem e (b) Estufa de secagem.



Fonte: Autoria própria.

Antes de dar início dos testes de microflotação com a aplicação dos coletores, foram realizados testes de arraste. Os testes de arraste são ensaios em branco realizados para verificação da quantidade de arraste hidráulico do processo em relação à vazão de ar inserida.

Os ensaios de arraste foram realizados por Guimarães Junior (2014), utilizando apenas água destilada, ou seja, sem a adição de coletor, de forma a observar a quantidade de mineral que seria arrastada, sendo esta quantidade considerada arraste, e não flotação. A partir dos testes de arraste foi determinado a vazão de ar 40 cm³/min para que garanta o arraste desprezível para a granulometria escolhida para os testes de microflotação.

5.2.2.1 Determinação de tempo de condicionamento e flotação

Os testes de microflotação foram realizados com o óleo da polpa de macaúba saponificado a frio (OPMSF), com amostras puras de apatita, em pH 9. Variou-se as concentrações do coletor, o tempo de condicionamento e o tempo de flotação. O condicionamento foi realizado pelos períodos de 4; 7; 10 e 15 min de forma mais concentrada, isto é, colocou-se na parte final do tubo o mineral, uma quantidade de coletor que garantisse a concentração final desejada variando em 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L.

Chegando ao final do condicionamento, adicionou-se a água necessária ao preenchimento do tubo, para então iniciar-se a flotação com duração que variaram em 1; 2; 3; 5 e 10 min. Assim, para cada um dos quatro períodos de condicionamento, usou-se 5 tempos de flotação distinto e variou a concentração em 4 valores diferentes de acordo com a quantidade de solução adicionada. Os testes foram realizados em triplicata, assim, para

cada uma das combinações de tempos, foram realizados três testes para cada uma das quatro concentrações, totalizando 240 testes. O quadro 5 resume as condições dos testes de microflotação com o coletor.

Quadro 5: Condições dos ensaios de microflotação de apatita.

Condições	Valores
Mineral	Apatita
Tempo de condicionamento (min)	4; 7; 10 e 15
Tempo de flotação (min)	1; 2; 3; 5 e 10
pH	9
Concentração do coletor (mg/L)	2,5; 5,0; 7,5 e 10,0
Coletor	OPMSF

Fonte: Autoria própria.

5.2.2.2 Determinação do método de saponificação

Foram aplicados como coletores o óleo da polpa da macaúba saponificado a frio (OPMSF), o óleo da polpa da macaúba saponificado a quente (OPMSQ) variando a temperatura e o tempo de saponificação, com o mineral de apatita. Os testes foram realizados em triplicata, assim, para cada solução do coletor preparada, foram realizados três testes para cada uma das duas concentrações, totalizando 60 testes. O quadro 6 resume as condições dos testes de microflotação com os coletores.

O condicionamento foi realizado sob agitação constante pelo período de 7 min de forma mais concentrada, utilizando 4 mL do coletor para obter uma concentração final de 2,5 mg/L e 8 mL para concentração final de 5,0 mg/L. Chegando ao final do condicionamento, adicionou-se o restante da água necessária ao procedimento, chegando a uma solução com 320 mL, para então iniciar a flotação, realizada durante 1 min.

Quadro 6: Condições dos ensaios de microflotação de apatita.

Condições	Valores
Mineral	Apatita
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
pH	8
Concentração do coletor (mg/L)	2,5 e 5,0
Coletor	OPMSF e OPMSQ

Fonte: Autoria própria.

5.2.2.3 Comparação entre coletores e minerais

Por fim, foram realizados ensaios com a finalidade de se conhecer o potencial de coleta de cada dos coletores e realizar comparações em relação ao pH e as dosagens ótimas para uma flotação com recuperação significativa. Para a apatita, variou-se o pH em 8, 9 e 10 e, as concentrações dos coletores OPMSF, FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806 entre 0,5 e 10 mg/L. Os ensaios com a calcita, seguiram a mesma variação de pH e as concentrações dos coletores adotados para a apatita, no entanto foram utilizados apenas o OPMSF e FLOTIGAM 5806. Com o quartzo também foram utilizados apenas o OPMSF e FLOTIGAM 5806, porém as concentrações dos coletores variaram de 2,5 a 10 mg/L. Como foi observado que não houve influência da concentração na recuperação de quartzo, não foram realizados testes com dosagens menores para este mineral. Os testes foram realizados em triplicata, totalizando 342 testes.

O condicionamento foi realizado sob agitação constante pelo período de 7 min de forma mais concentrada, utilizando uma quantidade de coletor que garantisse a concentração final desejada variando em 0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L. Chegando ao final do condicionamento, adicionou-se o restante da água necessária ao procedimento, chegando a uma solução com 320 mL, para então iniciar a flotação, realizada durante 1 min. O quadro 7 resume as condições dos testes de microflotação com os coletores:

Quadro 7: Condições dos testes para comparação de coletores.

Condições	Valores	Valores	Valores
Mineral	Apatita	Calcita	Quartzo
Tempo de condicionamento (min)	7	7	7
Tempo de flotação (min)	1	1	1
pH	8; 9 e 10	8; 9 e 10	8; 9 e 10
Concentração do coletor (mg/L)	0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0	0,5; 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0	2,5; 5,0; 7,5 e 10,0
Coletor	OPMSF, FLOMIN e FLOTIGAM	OPMSF e FLOTIGAM	OPMSF e FLOTIGAM

Fonte: Autoria própria.

Além dos coletores citados, os resultados alcançados usando OPMSF foram comparados com os obtidos por Rocha (2014) com a flotação de apatita utilizando o óleo da castanha da macaúba saponificado a frio (OCMSF).

5.2.2.4 Cálculo da recuperação

Foram aplicados como coletores o óleo da polpa da macaúba saponificado a frio (OPMSF), o óleo da polpa da macaúba saponificado a quente (OPMSQ), o FLOMIN C9012 e o Flotigam 5806. A recuperação do mineral sob a atuação dos coletores foi medida em função da massa flotada. Desta forma, a recuperação do mineral foi calculada a partir da relação entre a massa flotada e a soma das massas flotada e afundada resultantes do teste. Portanto:

$$R = \frac{MF}{MF + MA} \times 100 \quad (4)$$

Sendo:

MF = a massa de mineral flotado;

MA = a massa de mineral afundado.

O resultado da recuperação foi apresentado em porcentagem. Após a secagem, a massa do mineral flotado e afundado foi calculada pela diferença da massa do papel filtro com o mineral e o papel filtro apenas.

5.2.3 *Análise estatística de inferência*

A metodologia proposta por Sir Ronald Fisher, designada genericamente por análise de variância – ANOVA (*Analysis of Variance*) permite a comparação de médias de duas ou mais populações de onde foram extraídas amostras aleatórias e independentes (MARÔCO 2011). Deste modo, esta metodologia foi escolhida para analisar as recuperações dos testes de microflotação em tubo de Hallimond considerando os diferentes coletores e minerais aplicados, as dosagens e o pH.

Os testes estatísticos foram realizados no *software* SPSS (*Statistical Package for Social Sciences for Windows*), versão 20. Os testes foram realizados considerando um nível de significância (α) de 5 %. Nesta metodologia a hipótese nula (H_0) é de igualdade das médias e a regra é rejeita-la se o *p-value* for menor que a probabilidade de erro (α). Porém, segundo Marôco (2011), o método ANOVA não indica em quais grupos as médias são diferentes, por isso recorreu-se a estratégia de comparações múltiplas com o teste *Post-hoc* HSD (Tukey).

A estatística inferencial foi utilizada para verificar o padrão de associação entre as variáveis estudadas. Na análise inferencial utilizou-se os resultados de recuperação nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, sendo realizados testes de ANOVA *one-way* (a um fator) para testar diferenças de médias de três ou mais grupos de variáveis com análise *Post-hoc* HSD (Tukey) e comparação múltipla. Portanto, foram estabelecidos três fatores a serem analisados: coletor, mineral e pH. Foram analisados três diferentes níveis para os fatores coletor e pH e dois para mineral, para as seis concentrações utilizadas nos testes.

Este método permitiu testar a similaridade das médias de recuperação na microflotação em tubo de Hallimond, a um dado nível de significância, observando se os fatores analisados ocasionaram resultados diferentes.

5.2.4 *Análise econômica do potencial de utilização do óleo da polpa da macaúba*

Foram utilizados para o desenvolvimento da análise econômica o custo de aquisição do óleo da polpa da macaúba e os valores de comercialização informados pelas fabricantes dos reagentes industriais comparados. Ressalta-se que para nenhum dos coletores foram levantadas informações quanto às despesas com transporte e taxas de importação, visto que o FLOMIN C9012 e o FLOTIGAM 5806, não são produzidos no país.

Para a relação de consumo de reagentes admitiu-se como dosagem recomendada a menor concentração do coletor que obteve uma recuperação de apatita igual ou superior ao valor estimado de 90 % nos testes de microflotação em tubo de Hallimond. Como a concentração na microflotação foi expressa em mg/L, na análise econômica foram utilizados seus valores correspondentes em g/t de minério na alimentação da flotação de apatita, conforme apresentado no quadro 4. A determinação do consumo em função da produção de concentrado foi obtida admitindo-se uma taxa de recuperação mássica de 38% na flotação de apatita, segundo a relação dada na equação 5.

$$C = \frac{A}{0,38} \quad (5)$$

Sendo:

C = a dosagem em função do minério concentrado;

A = a dosagem em função do minério alimentado.

Para fins de comparação foram utilizados alguns dados encontrados na literatura, e informações disponíveis no site da empresa sobre a produção de concentrado fosfatado, em 2015, da Anglo American Fosfato, uma empresa de exploração de fosfato localizada em Catalão / GO. Desta maneira, determinou-se economicamente o potencial de utilização do óleo da polpa da macaúba, relacionado-se os volumes consumidos com o os preços dos reagentes.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Caracterização das amostras minerais

Os resultados apresentados no quadro 8 apresentam a caracterização química dos minerais obtida por fluorescência de raios-X enquanto as figuras de 17 a 19 mostram os difratogramas com a mineralogia das amostras adquiridos por difração de raios-X e em seguida, são apresentadas as imagens obtidas a partir do MEV fazendo-se o fechamento da análise química por EDS.

6.1.1 Fluorescência de raios-X

A análise química foi realizada buscando por diversos elementos, e o resultado dado na forma de seus óxidos, conforme apresentado no quadro 8. Dentre os elementos analisados, foram encontrados em quantidades menores que 0,5 % as seguintes composições: BaO, MnO, Na₂O, SrO, ThO₂ e Y₂O₃ para a apatita, CuO, HfO₂, WO₃, Yb₂O₃ para a calcita e, TiO₂ para o quartzo. Além desses, ainda foram analisados os óxidos MgO e Nb₂O₅, mas não foram encontrados nas amostras.

Quadro 8: Análise química das amostras minerais.

Óxido (%) Mineral	P ₂ O ₅	CaO	SiO ₂	SO ₃	Fe ₂ O ₃	Cl
Apatita	40,38	56,68	1,15	0,66	0,12	0,36
Calcita	0,16	98,65	-	-	-	0,07
Quartzo	0,04	0,13	99,60	-	0,17	-

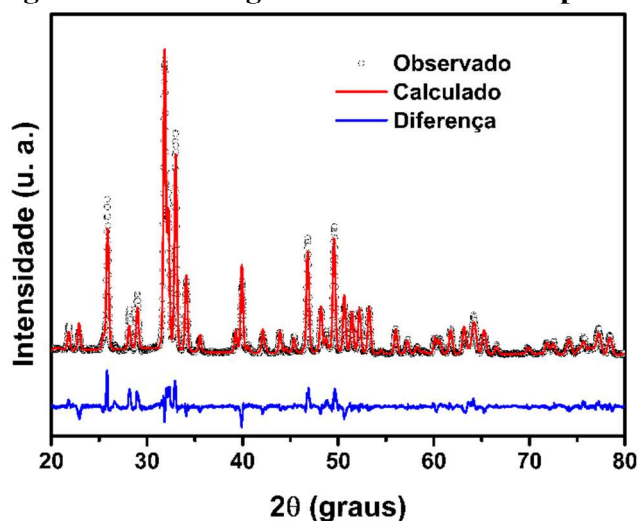
Fonte: Anglo American Catalão (2016).

Os resultados da análise química mostram que, conforme esperado, os minerais apresentam seus óxidos em percentual elevado, condizendo com amostras de alto grau de pureza necessárias pra utilização nos ensaios de microflotação. Para a amostra de apatita os valores obtidos estão próximos aos encontrados nos estudos realizados por Lopes (2013) e Oliveira M. (2007). Os minerais de calcita mostraram uma composição similar aos utilizados nesta última pesquisa e no trabalho de Silva (2011), onde o quartzo também apresenta um perfil semelhante. A presença dos demais óxidos, expressa em pequenas quantidades, podem ser analisados como elementos traço e provavelmente deve-se a presença de intercrescimentos como mostrados nas imagens de MEV e EDS apresentadas no item 6.1.3.

6.1.2 Difração de raios-X

Buscou-se determinar a mineralogia das amostras por difração de raios-X. Os difratogramas apresentados nas figuras 18, 19 e 20 demonstram a comparação das intensidades observadas nas amostras minerais utilizadas com as intensidades calculadas em amostras de referência, obtendo uma linha da diferença entre os picos. Desta maneira quanto menos desvios, maior a compatibilidade da mineralogia dos minerais analisados.

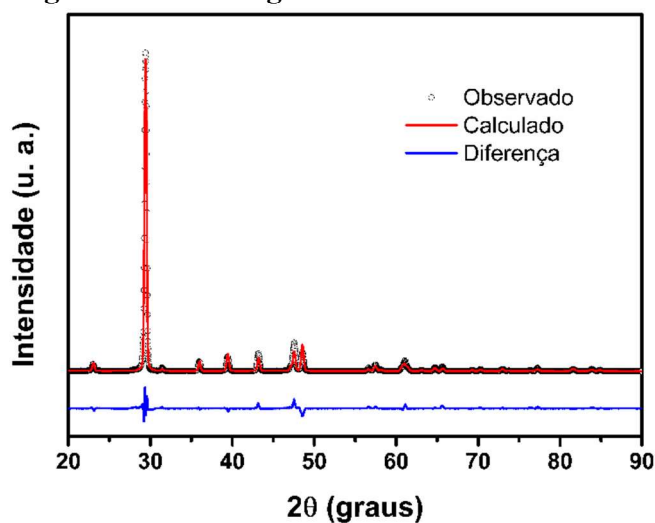
Figura 18: Difratograma da amostra de apatita.



Fonte: Unifesspa (2016).

A complexidade na composição química dos minerais de apatita pode ser uma justificativa para o difratograma deste mineral, entre os minerais analisados, apresentar-se com uma maior diferenciação, conforme apresentado na figura 18.

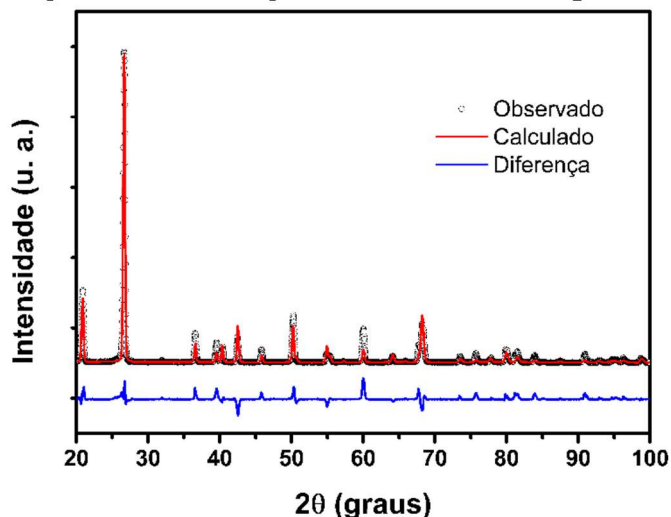
Figura 19: Difratograma da amostra de calcita.



Fonte: Unifesspa (2016).

Dentre os minerais analisados, o difratograma da amostra de calcita foi o que obteve-se uma menor diferença entre as intensidades medidas e a referência utilizada para comprovação da fase mineral, conforme demonstrado na figura 19.

Figura 20: Difratoograma da amostra de quartzo.



Fonte: Unifesspa (2016).

A análise de difração de raios-X foi realizada apenas de maneira qualitativa, como o objetivo de confirmar a fase dos compostos, assim uma simples busca nos picos de Bragg permitiu esta confirmação através dos difratogramas apresentados nas figuras a cima.

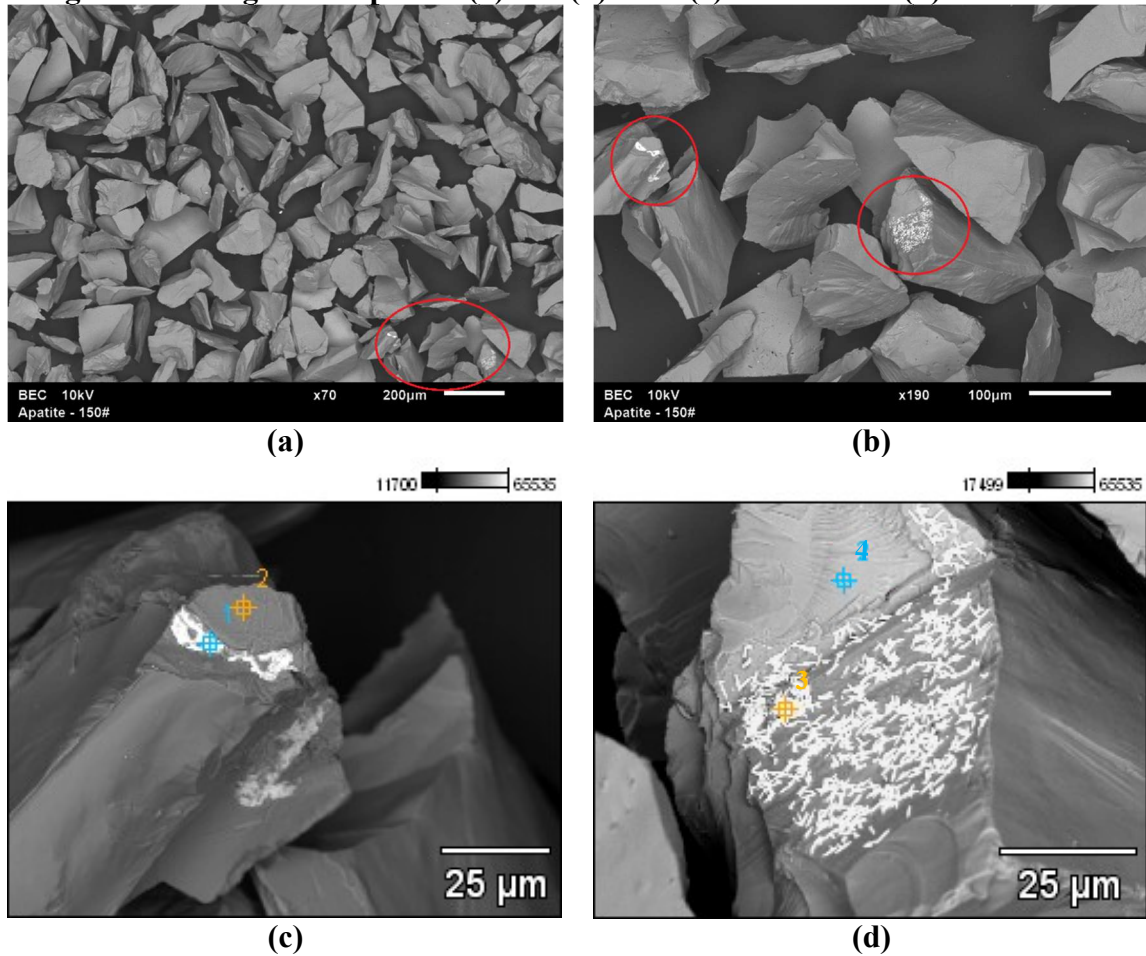
6.1.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV/EDS)

As imagens obtidas foram geradas por elétrons retroespalhados (BEC), utilizando uma voltagem de 10kV. Essas imagens fornecem informações em relação ao contraste de composição (em função do número atômico dos elementos presentes na amostra), numa escala de tons de cinza, sendo mais escuros os mais leves e, mais claros os mais pesados.

As figuras 21, 26 e 29 apresentam as imagens obtidas para os minerais, não sendo observada variação nas tonalidades das partículas para as três amostras, apenas alguns pontos específicos com estruturas composta por outros elementos, em concordância como a análise química do EDS.

As imagens 21c e 21d tiveram aumento de 950x e 1200x, respectivamente, e representam regiões onde foram encontradas contaminações.

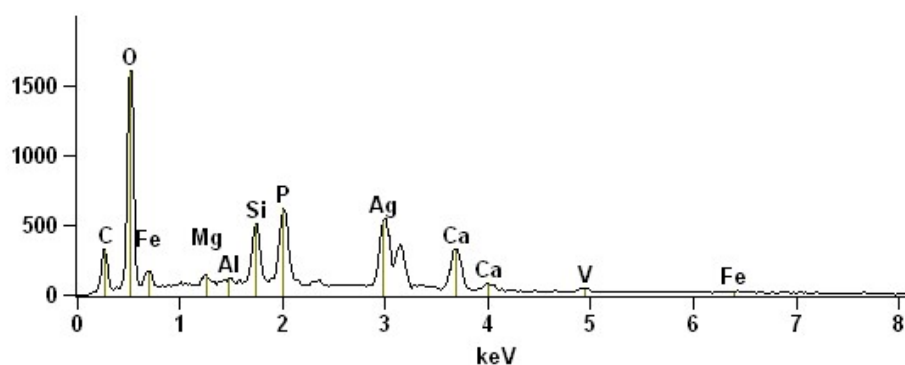
Figura 21: Imagens da apatita: (a) 70x (b) 190x (c) Pontos 1 e 2 (d) Pontos 3 e 4.



Fonte: UFG (2016).

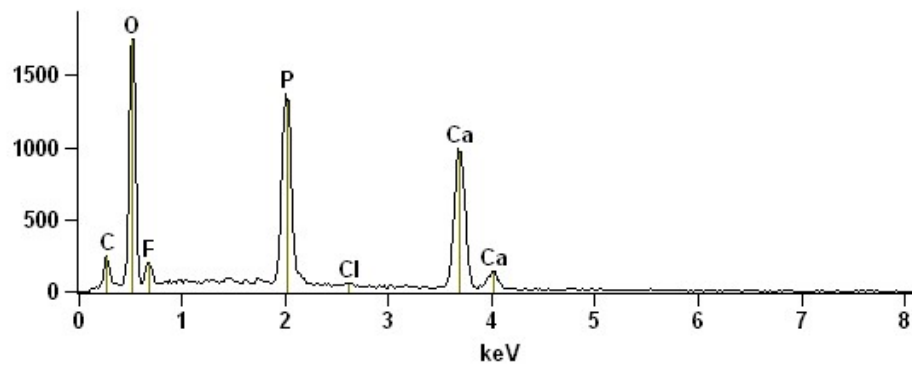
Nos espectros fornecidos pelo EDS, os pontos 1 e 3, representados nas figuras 22 e 24, geraram análise dos contaminantes, enquanto que os pontos 2 e 4, apresentados nas figuras 23 e 25, contém dados da apatita. Nota-se, pelos elementos presentes, uma composição compatível com o mineral para os 4 pontos de análise.

Figura 22: Análises química da apatita por EDS no ponto 1 da figura 21c.



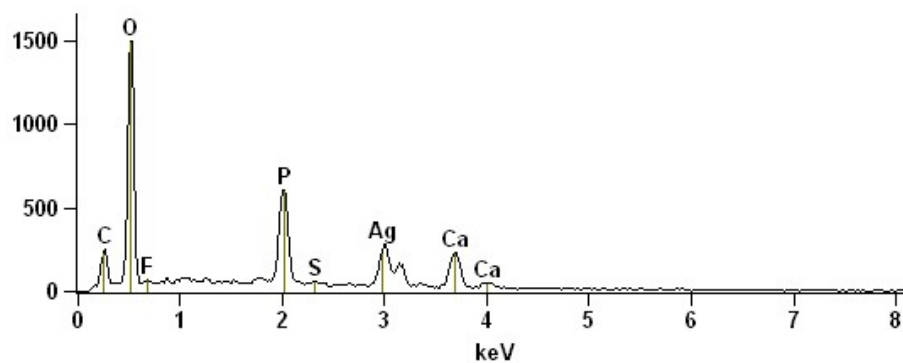
Fonte: UFG (2016).

Figura 23: Análises química da apatita por EDS no ponto 2 da figura 21c.



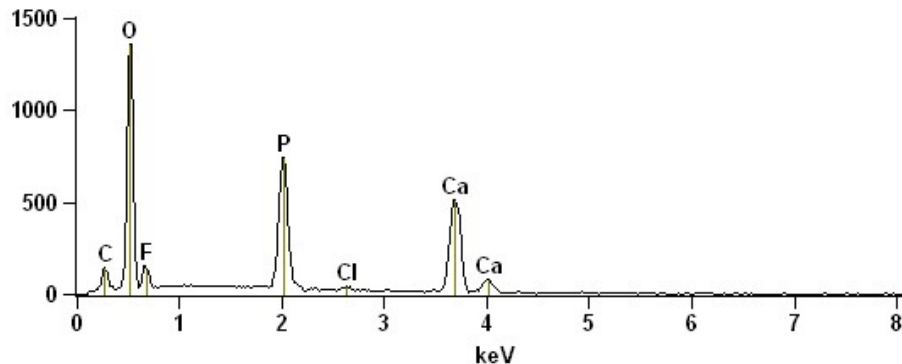
Fonte: UFG (2016).

Figura 24: Análises química da apatita por EDS no ponto 3 da figura 21d.



Fonte: UFG (2016).

Figura 25: Análises química da apatita por EDS no ponto 4 da figura 21d.



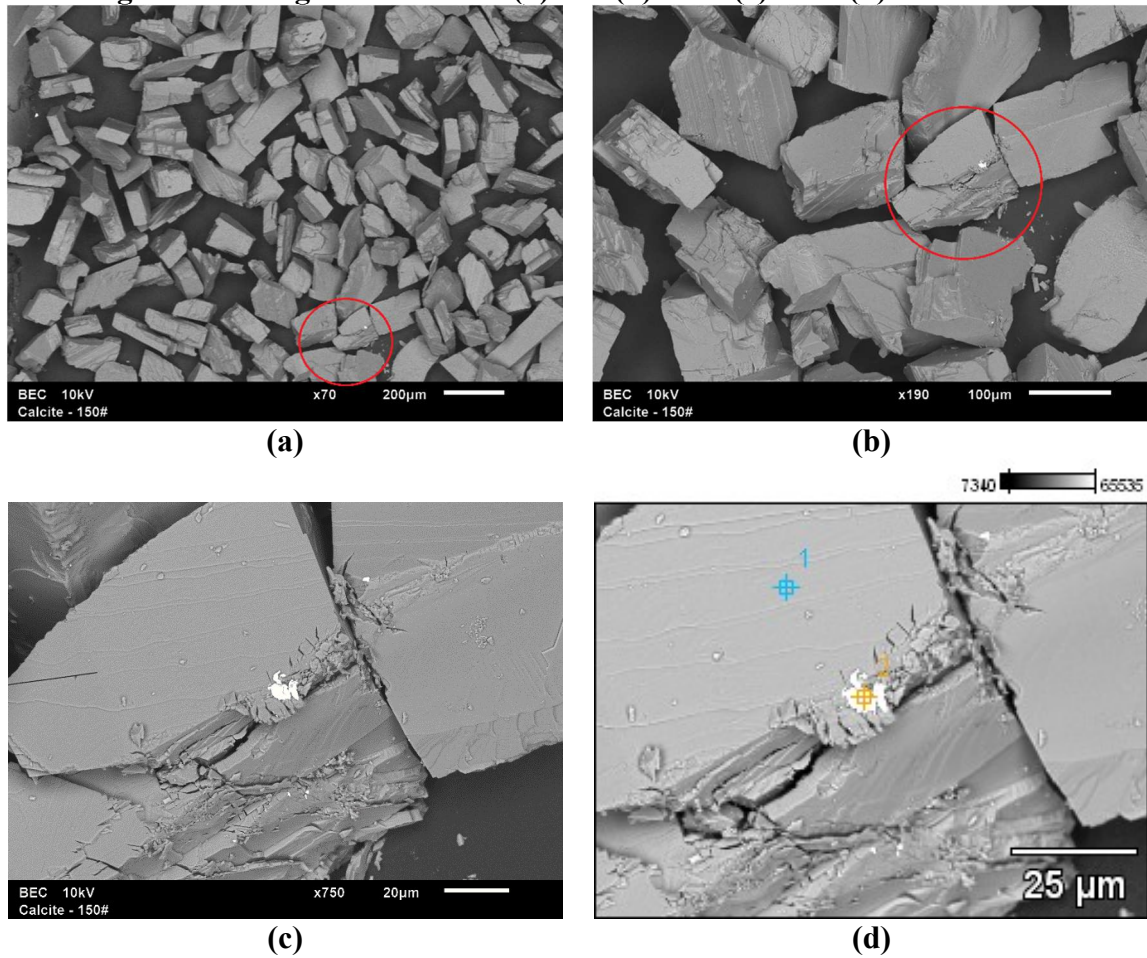
Fonte: UFG (2016).

Observou-se nos espectros da apatita uma pequena divergência em relação a análise de fluorescência de raios-x devido a presença da prata, magnésio e alumínio que não foram identificados pelo método de fluorescência.

As imagens obtidas para a calcita são mostradas na figura 26. Uma particularidade da calcita que pôde ser observada claramente nas figuras 26a e 26b são as superfícies de

clivagem. As partículas mesmo passando pelo processo de cominuição mantiveram essa característica do mineral que possui planos de clivagem bem definidos.

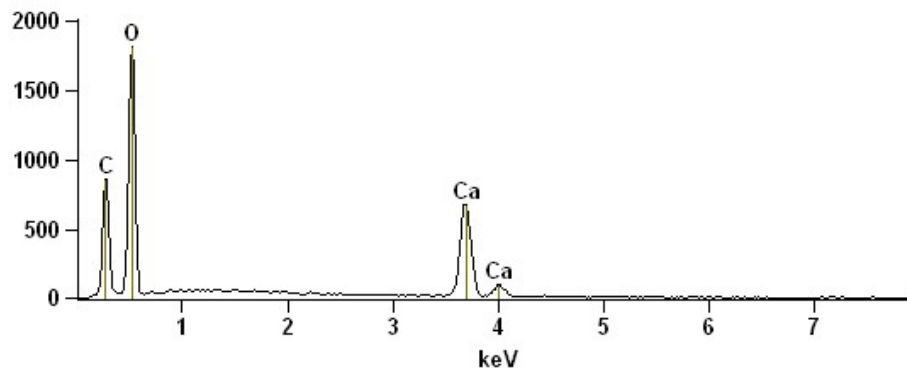
Figura 26: Imagens da calcita: (a) 70x (b) 190x (c) 750x (d) Pontos 1 e 2.



Fonte: UFG (2016).

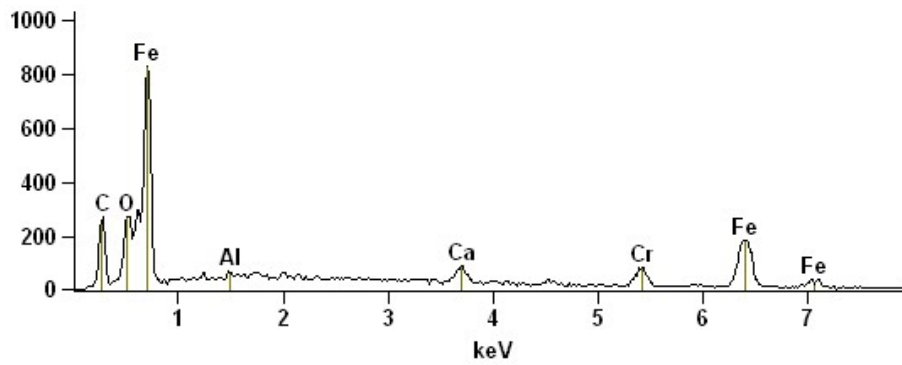
A imagem 26d passou por um aumento de 1100x, e representa uma partícula onde foi encontrado um intercrescimento. Os espectros de EDS dos pontos 1 da figura 26d é apresentado na figura 27, referente a composição da calcita.

Figura 27: Análises química da calcita por EDS no ponto 1 da figura 26d.



Fonte: UFG (2016).

Figura 28: Análises química da calcita por EDS no ponto 2 da figura 25d.

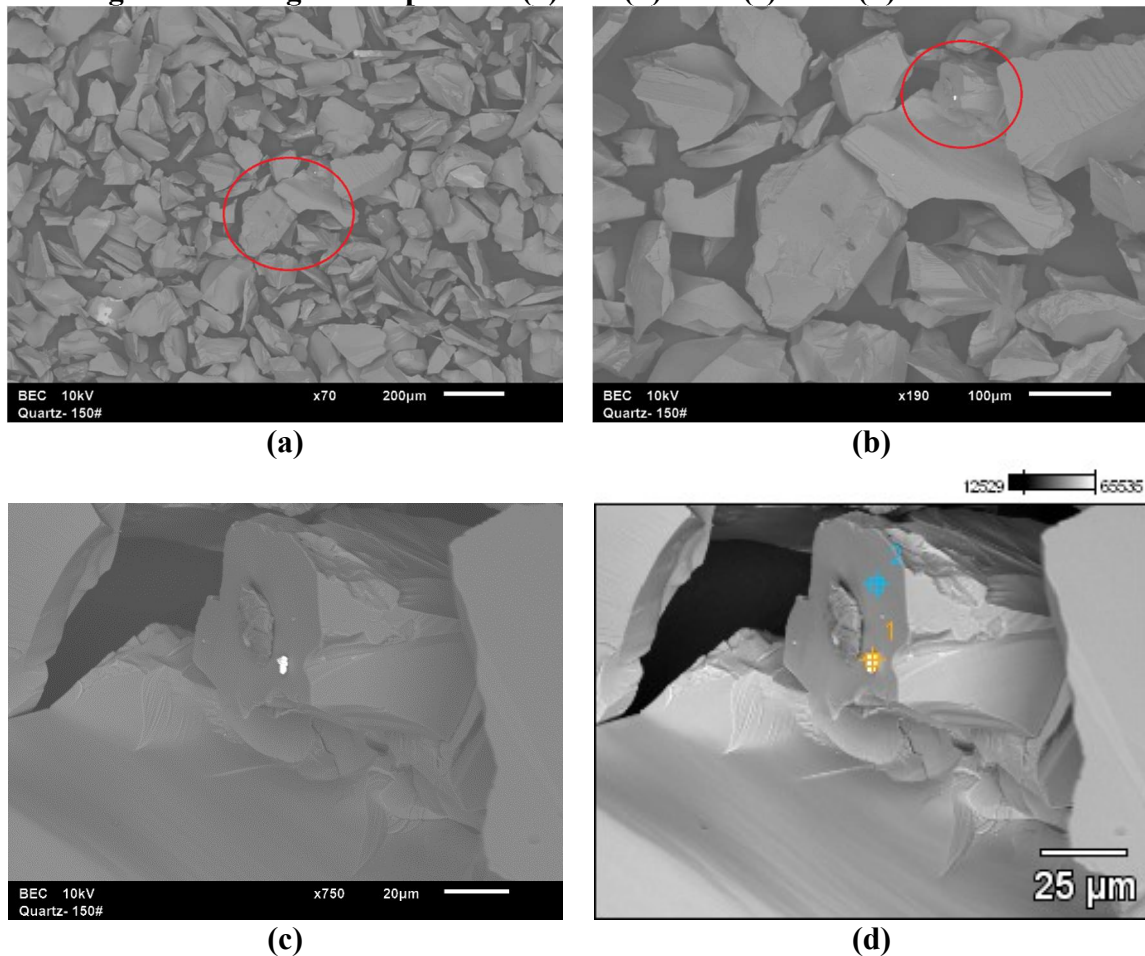


Fonte: UFG (2016).

Para o espectro da figura 27, foram encontrados apenas os elementos próprios da composição da calcita. No entanto, foi identificada no ponto 2 da figura 26d, a presença de ferro, alumínio e cromo, divergindo da análise de fluorescência pois a presença destes elementos não foram constatadas pelo primeiro método.

São apresentadas na figura 29 as imagens as imagens obtidas para o quartzo.

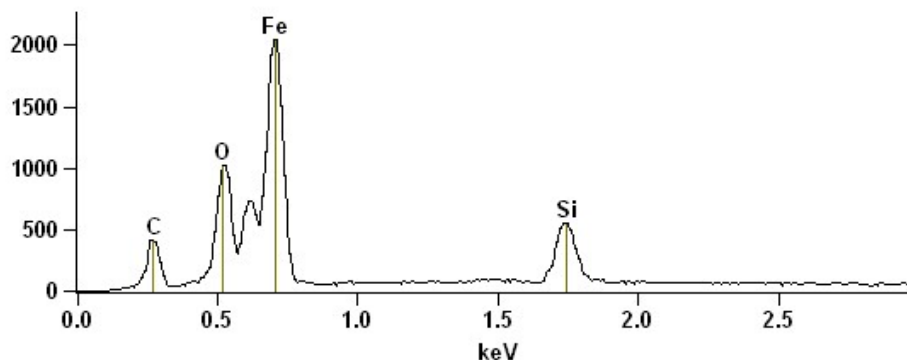
Figura 29: Imagens do quartzo: (a) 70x (b) 190x (c) 750x (d) Pontos 1 e 2.



Fonte: UFG (2016).

A figura 29d sofreu um aumento de 750x. O ponto 1 representa a fase contaminante. Em seu espectro, apresentado na figura 30, constatou-se a presença de ferro (Fe), mas não houve divergência com relação a análise de fluorescência pois a contaminação por óxido de ferro foi constatada pelo primeiro método.

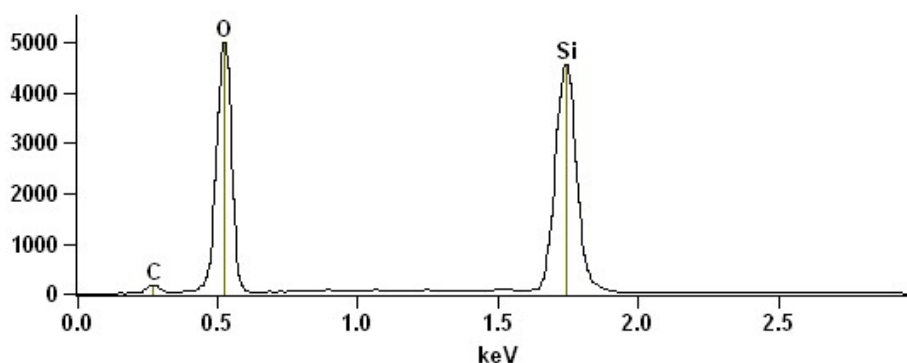
Figura 30: Análises química do quartzo por EDS no ponto 1 da figura 29d.



Fonte: UFG (2016).

Para o ponto 2 da figura 29d o espectro gerado refere-se à composição do quartzo. Foram encontrados apenas os elementos próprios de sua composição.

Figura 31: Análises química do quartzo por EDS no ponto 2 da figura 29d.



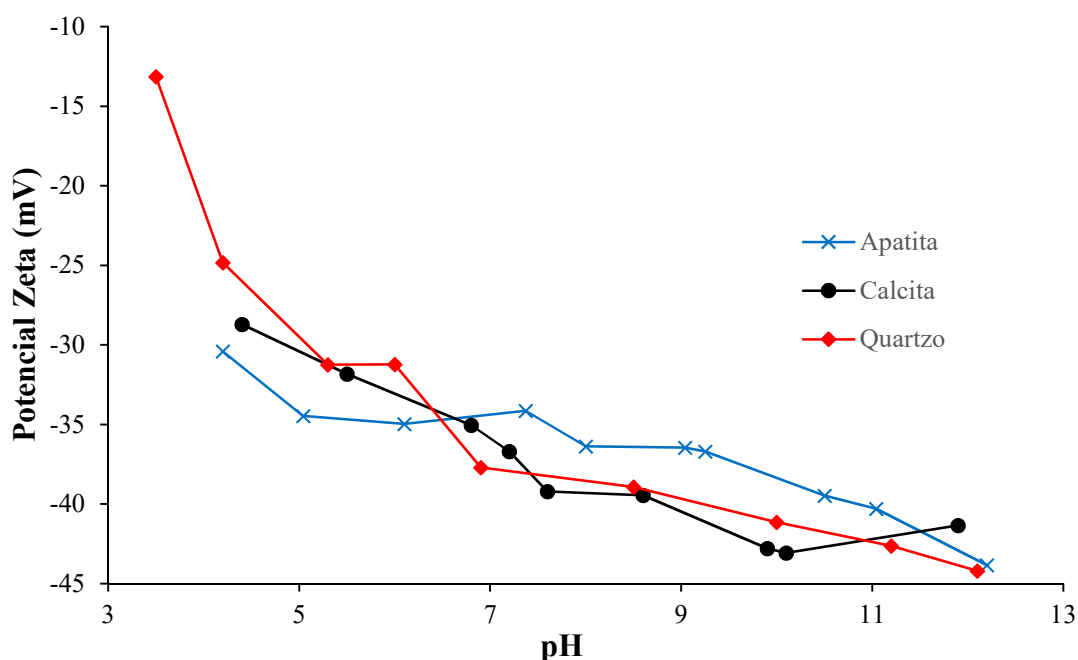
Fonte: UFG (2016).

Em relação as contaminações presentes nas amostras, percebe-se com as imagens que trata-se de intercrescimentos e suas dimensões não possibilitam que haja liberação da partícula. Os espectros do EDS mostraram algumas diferenças composicionais, que podem ser em virtude de erros experimentais, ou mesmo porque a quantidade desses elementos presentes, não foram suficientes para serem reconhecidos pelo equipamento. Portanto, de acordo com todos os resultados apresentados acima, os minerais usados estão com pureza aceitável para a realização dos ensaios propostos, de microflotação em tubo de Hallimond para determinação flotabilidade.

6.1.4 Potencial Zeta

O gráfico da figura 32 mostra os resultados das medidas de potencial zeta da apatita, calcita e quartzo. Na faixa de pH analisada, não foi possível identificar o ponto isoelétrico (PCZ) dos minerais. Deve-se ressaltar as dificuldades para obtenção dos potenciais da calcita e apatita, pois o pH se estabiliza com dificuldades. Segundo Oliveira M. (2007), os pontos com pHs aos extremos (< 3 e >12) são muito difíceis de serem obtidos devido a altíssima força iônica do sistema e aparecimento de "correntes de convecção" durante a medição.

Figura 32: Potencial Zeta



Fonte: UFOP (2016).

No estudo realizado por Costa (2012) que mediu o potencial zeta para estes três minerais também não foi encontrado o PCZ, no entanto, o autor utilizou como eletrólito indiferente o KCl com medidas em pH acima de 7.

O perfil encontrado para apatita encontra-se próximo ao obtido na pesquisa de Oliveira M. (2007) que realizou as medidas em uma ampla faixa de pH e encontrou seu PCZ entre 3 e 4, embora a autora tenha usado o KNO_3 como eletrólito indiferente.

6.2 Caracterização do óleo da polpa de macaúba

Para o índice de acidez, o valor médio encontrado foi de $2,65 \pm 0,22$ mg KOH/g de óleo. O resultado obtido está dentro do encontrado em outras pesquisas para acidez do óleo

da polpa da macaúba, conforme demonstrado no quadro 9. De acordo com Ciconini (2012), é admitida uma acidez de até 5 mg de KOH/g de óleo. Desta maneira, o baixo valor encontrado significa apenas uma pequena quantidade de ácido graxos livres existentes no óleo da polpa da macaúba, sendo necessária a saponificação (COSTA, 2012).

Quadro 9: Comparação do índice de acidez do óleo da polpa da macaúba.

Valor medido mg KOH/g	Ciconini (2012)	Martins <i>et al.</i> (2012)	Pimenta <i>et al.</i> (2012)
2,65 ± 0,22	1,08 ± 0,12	0,975; 1,542 e 2,367	1,19

Fonte: Autoria própria.

O índice de saponificação médio encontrado de $146,59 \pm 12,21$ mg de KOH/g, foi inferior ao observado por Pimenta *et al.* (2012) para o óleo da polpa da macaúba, que foi de 193,57 mg de KOH/g. Este valor também encontra-se abaixo do encontrado para o óleo de babaçu 246,91 no estudo de Oliveira (2005). Costa (2012) analisou frutos amazônicos e estes obtiveram índices de saponificação entre 196 e 212 para o açaí e inajá, respectivamente. Para Costa (2012), os resultados significam que será necessário menos reagente para saponificar o óleo da polpa da macaúba.

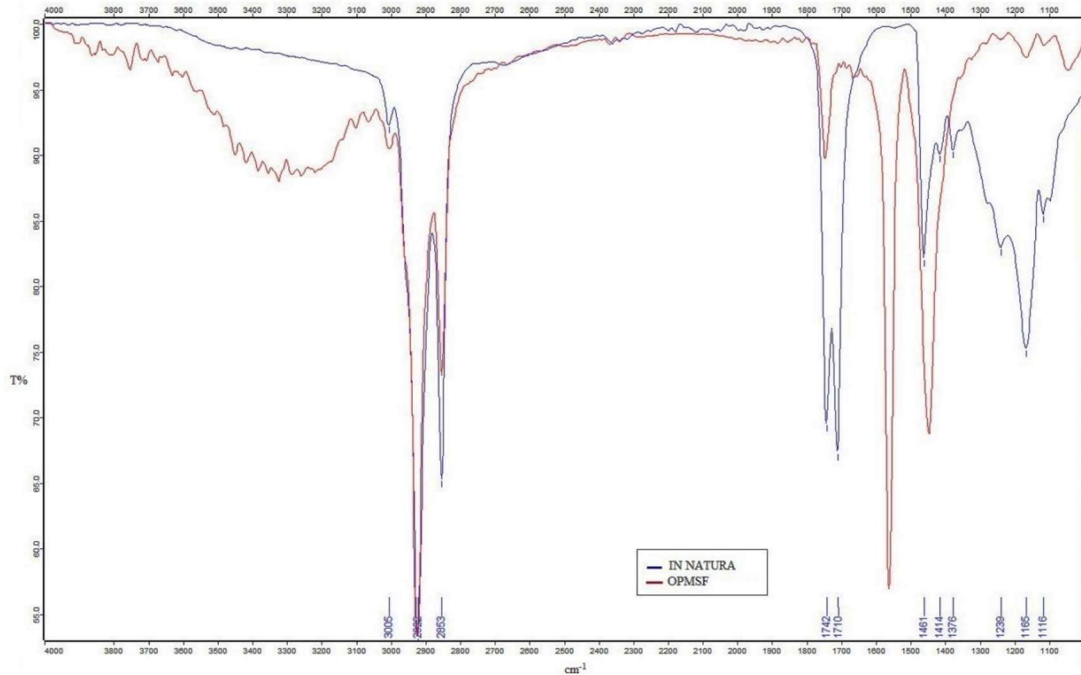
6.3 Avaliação da saponificação por espectrometria de infravermelho

Os espectros de transmissão, obtidos através das análises de espectrometria de infravermelho do óleo da polpa da macaúba, são apresentados nas figuras 33 e 34, de maneira a comparar o óleo na forma natural e após a saponificação a frio e a quente, respectivamente.

Como as informações obtidas não possibilitam a quantificação da saponificação, esta análise foi realizada apenas qualitativamente, a partir da comparação do comportamento das bandas mais importantes, ou seja, verificando se houve deslocamento, extinção e aparecimento de novas bandas, para evidenciar a transformação do óleo da polpa de macaúba em um sabão coletor.

Analisando-se o espectro do óleo da polpa da macaúba “*in natura*”, nota-se que as principais bandas ocorrem em 1710 e 1742 cm^{-1} , que coincidem com as observadas por Oliveira (2005) e Carvalho (2013), respectivamente. Essas bandas indicam a presença de ácidos graxos livres em 1710 cm^{-1} e, em 1742 cm^{-1} que a maioria dos ácidos graxos constituintes apresenta-se esterificada, podendo ser atribuída à deformação axial do grupo carboxila (C=O) (OLIVEIRA, 2005).

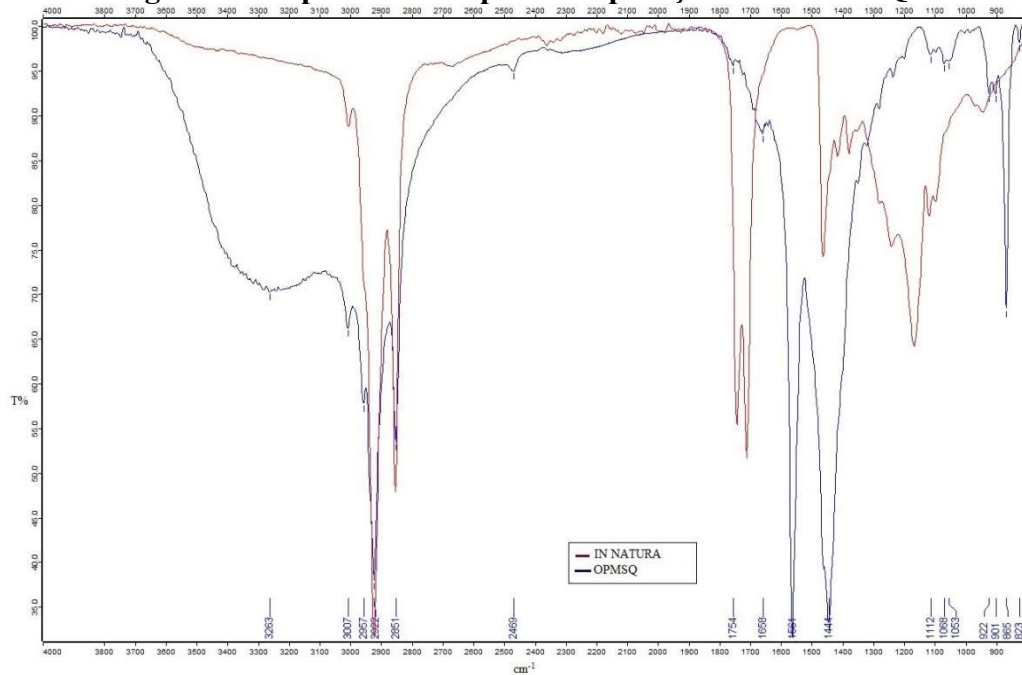
Figura 33: Espectro de IR para comparação com OPMSF.



Fonte: UFMG (2016).

Observou-se no espectro do OPMSF o aparecimento da raia na banda 1560 que é a banda característica do sabão de sódio, correspondente à vibração axial do grupo carboxilato. Além, disso houve a extinção da banda 1710 cm^{-1} e um deslocamento da banda 1742 cm^{-1} para 1745, sendo observada uma raia residual dos grupos funcionais do triacilglicerídeos, indicando, portanto, que a saponificação não foi completa (CARVALHO, 2013).

Figura 34: Espectro de IR para comparação com OPMSQ.

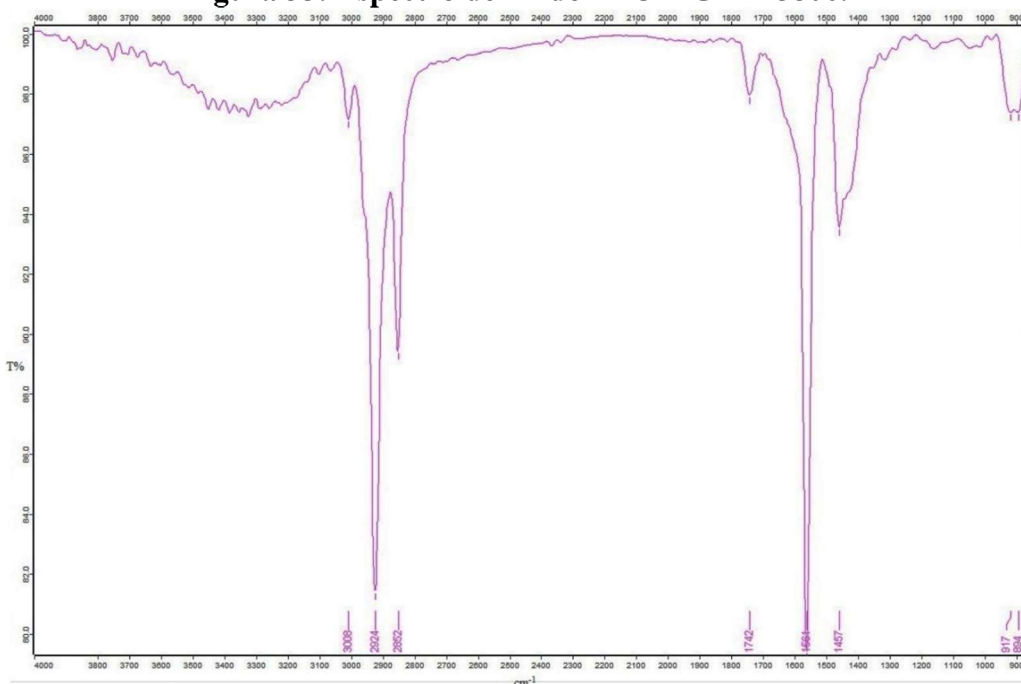


Fonte: UFMG (2016).

No espectro do OPMSQ, apresentado na figura 34, observou-se a extinção total das bandas 1710 e 1742 cm^{-1} , conseqüentemente ocorreu o aparecimento da raia na banda 1561 cm^{-1} que é a banda característica do sabão de sódio, indicando que a saponificação foi completa, ou seja, ocorreu a transformação de todos os ácidos graxo presentes no óleo em coletor (CARVALHO, 2013).

Na figura 35 é apresentado o espectro do FLOTIGAM 5806, sendo que para este reagente não foi analisado o espectro antes da saponificação.

Figura 35: Espectro de IR do FLOTIGAM 5806.



Fonte: UFMG (2016).

Assim como para o OPMSF, observou-se o aparecimento da banda 1560 cm^{-1} , no entanto notou-se uma raia residual da banda 1742 cm^{-1} , indicando, portanto, que a saponificação não foi completa (CARVALHO, 2013). Esse comportamento pode ser justificado pelo fato de as duas soluções coletoras serem preparada pelo mesmo método de saponificação. Também estão presentes, em menor extensão, as bandas em 1414 cm^{-1} , referente à deformação angular no plano de C-OH e a banda que encontra-se entre 3011 e 3005 cm^{-1} , atribuída à deformação axial do C-H vizinho à dupla ligação, que indica a presença de insaturações. Estas raias aparecem em todos os espectros para o óleo da polpa da macaúba (OLIVEIRA, 2005).

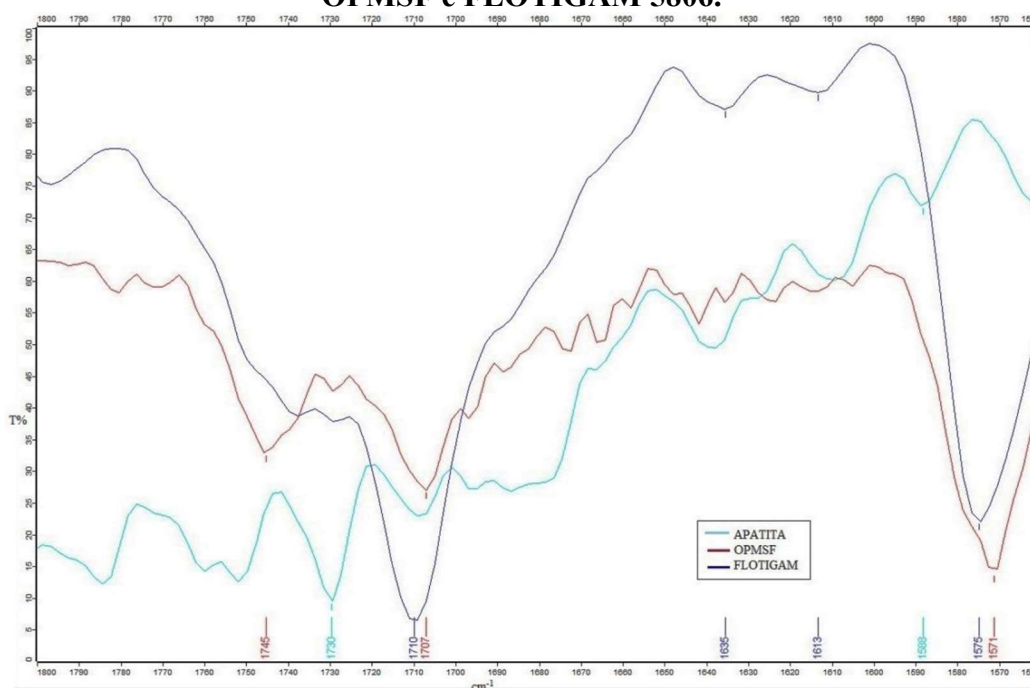
Portanto, de acordo com todos os resultados apresentados acima, mesmo não sendo possível uma avaliação quantitativa da saponificação dos óleos, a observação das bandas características para estes materiais possibilitou constatar a efetividade do processo de saponificação.

6.4 Avaliação da adsorção por espectrometria de infravermelho

Os espectros de ATR, obtidos através das análises de espectrometria de infravermelho para apatita, condicionada com o óleo da polpa da macaúba e o FLOTIGAM 5806, são apresentados nas figuras 36 e 37, de maneira a comparar o comportamento do mineral quando natural e após o condicionamento com os coletores.

Como as informações obtidas não possibilitam a quantificação da adsorção ocorrida, esta análise foi realizada apenas qualitativamente, a partir da constatação de alterações nos espectros, ou seja, verificando se houve deslocamento, extinção e aparecimento de novas bandas, para evidenciar a adsorção do coletor pelo mineral.

Figura 36: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e FLOTIGAM 5806.

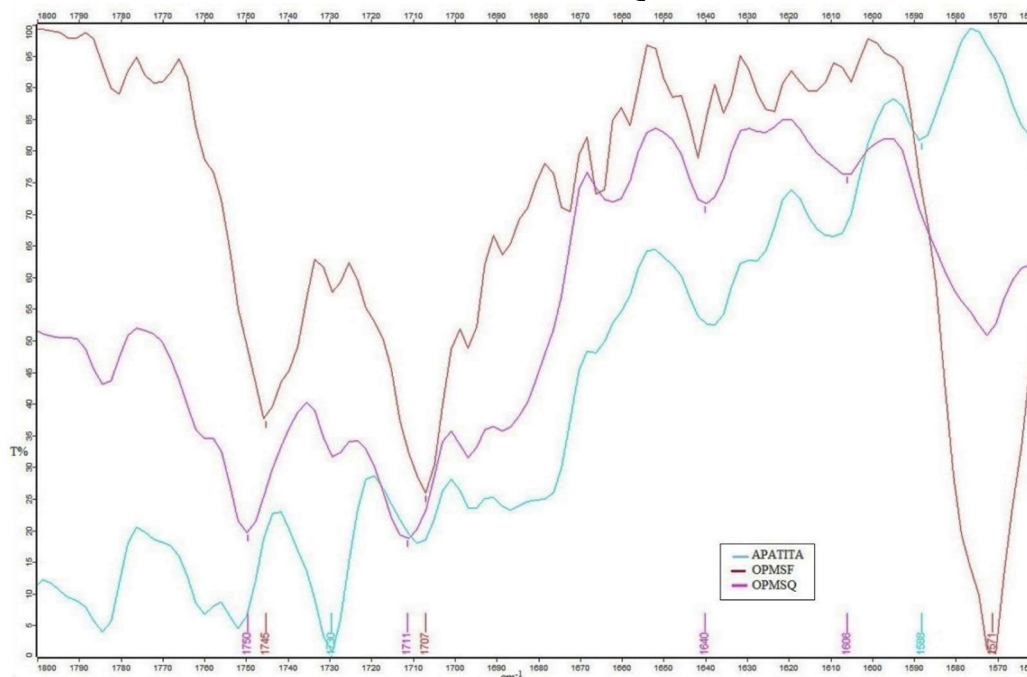


Fonte: UFMG (2016).

A diferenciação mais marcante na comparação dos espectros da apatita com o condicionamento de OPMSF e FLOTIGAM 5806, apresentado na figura 36, foi o aparecimento das raias nas bandas 1571 e 1575 cm^{-1} , respectivamente. Segundo Carvalho

(2013), esses picos representam a adsorção química, com a formação de sais de Ca e os coletores se comportaram de maneira semelhante. Além disso, ocorreu pequenos deslocamentos entre as bandas 1707 e 1710 cm^{-1} , com a extinção da raia 1730 cm^{-1} e aparecimento da 1745 cm^{-1} .

Figura 37: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e OPMSQ.



Fonte: UFMG (2016).

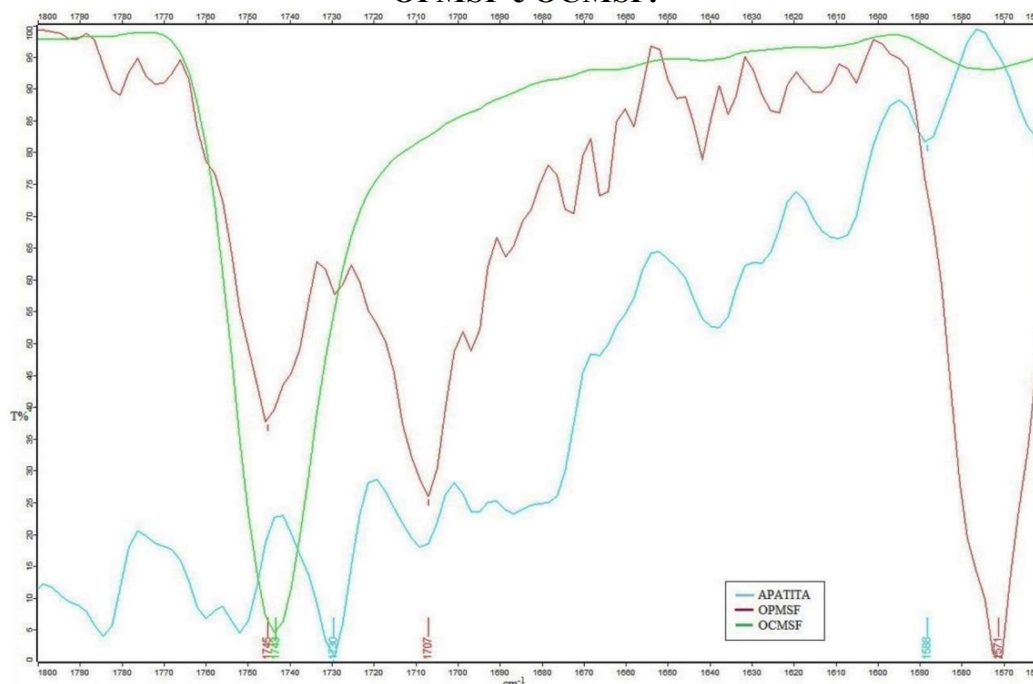
Nos espectros da apatita condicionados utilizando as soluções de OPMSF e OPMSQ, mostrado na figura 37, assim como nos da figura 36, ocorreu o aparecimento da raia na banda 1571 cm^{-1} , no entanto o OPMSQ teve um comportamento diferente do OPMSF, indicando a possibilidade de haver uma menor formação dos sais de Ca e conseqüentemente, menor adsorção. Nestes espectros também ocorreu pequenos deslocamentos entre as bandas 1707 e 1710 cm^{-1} , a extinção da raia 1730 cm^{-1} e aparecimento das bandas 1745 e 1750 cm^{-1} .

Apenas a título de entender melhor os resultados obtidos na comparação entre os óleos da polpa e da castanha da macaúba que foi realizada para a microflotação, a figura 38 apresenta os espectros do OPMSF e OCMSF.

O espectro para o OCMSF apresenta um comportamento muito diferente dos demais. Notou-se a ausência da raia 1707 cm^{-1} e a banda 1571 cm^{-1} , marcante para o OPMSF, praticamente não aparece para o OCMSF, enquanto que o a banda 1743 cm^{-1} é muito mais intensa que para os demais coletores. Essa ausência do pico atribuído a adsorção química,

sugere uma formação insuficiente de sais de Ca, havendo uma menor adsorção do coletor pelo mineral. A diferença de comportamento encontrado na análise de IR, pode justificar os índices de recuperação do OCMSF serem menores que os demais coletores testados.

Figura 38: Espectro de IR da apatita antes e após o condicionamento com coletores OPMSF e OCMSF.



Fonte: UFMG (2016).

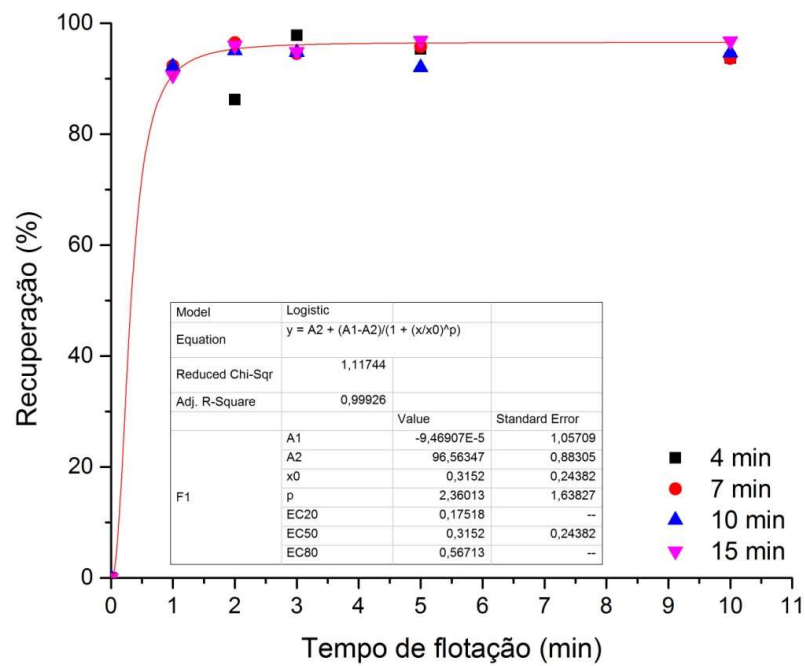
Portanto, de acordo com todos os resultados apresentados acima, mesmo não sendo possível uma avaliação quantitativa da adsorção dos coletores, a observação das bandas características de quimissorção possibilitou observar o comportamento do mineral frente aos diferentes coletores.

6.5 Determinação dos tempos de condicionamento e flotação

Os resultados dos testes preliminares de microflotação, considerando os tempos de condicionamento e flotação, são apresentados a seguir nas figuras 39 a 46.

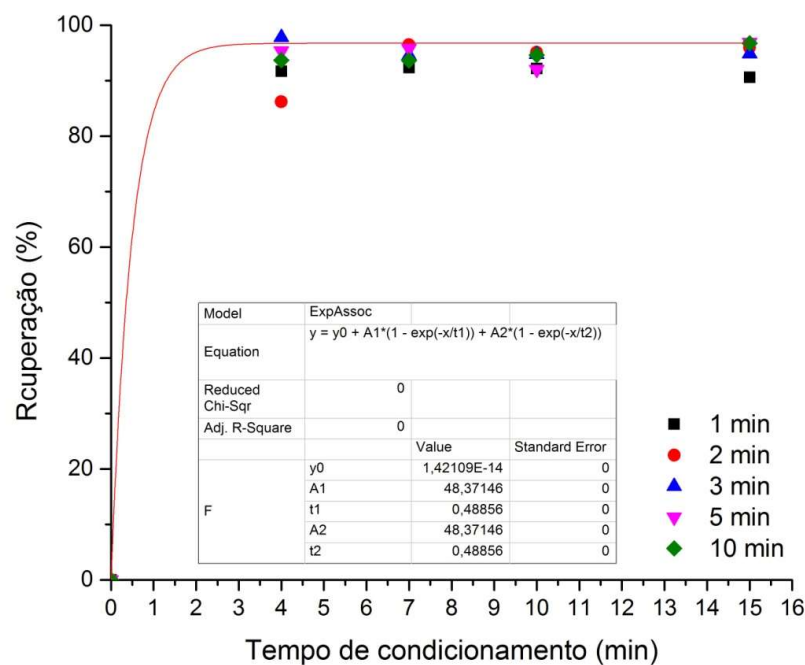
Notou-se que, tanto para o aumento do tempo de condicionamento quanto do tempo de flotação, a recuperação tende a converter-se para um único ponto. Este resultado já era esperado, visto que ao elevarmos o tempo de condicionamento proporcionamos uma adsorção mais efetiva do coletor com o mineral e o aumento no tempo de flotação garante mais possibilidades da partícula mineral ser coletada pela bolha.

Figura 39: Recuperação de apatita para concentração 2,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação



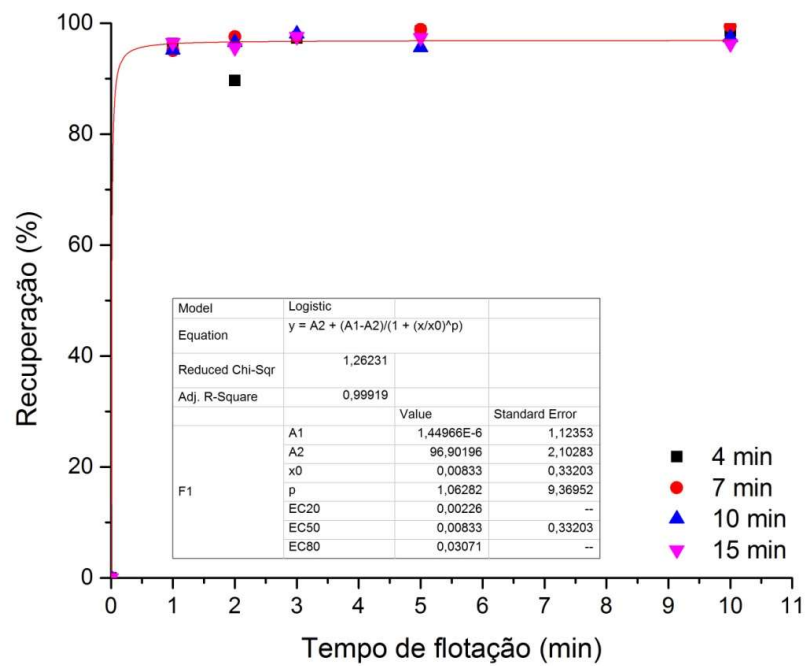
Fonte: Autoria própria.

Figura 40: Recuperação de apatita para concentração 2,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento



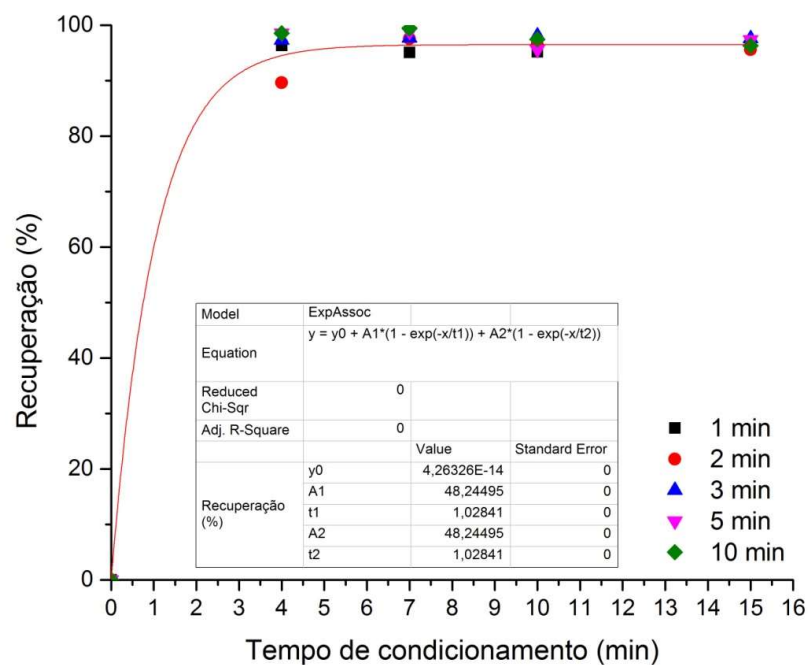
Fonte: Autoria própria.

Figura 41: Recuperação de apatita para concentração 5,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação



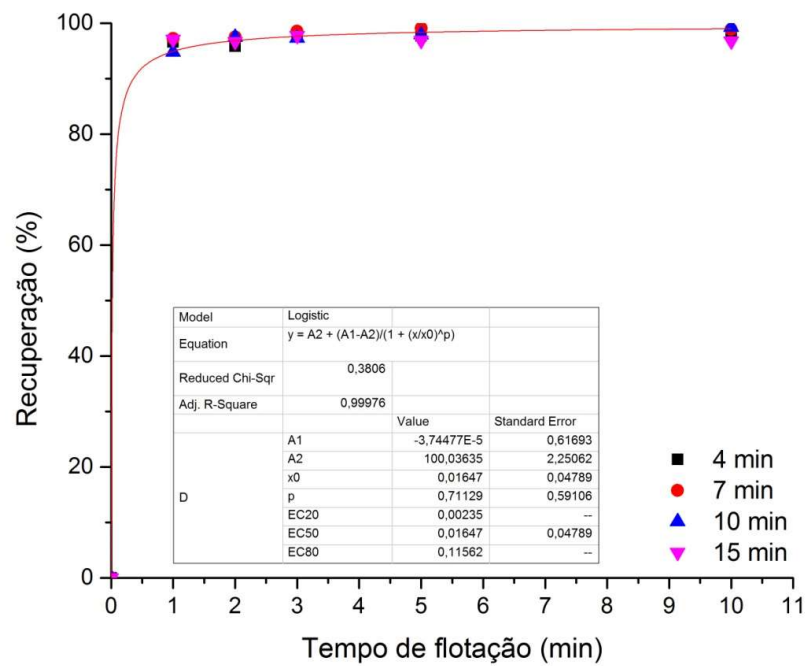
Fonte: Autoria própria.

Figura 42: Recuperação de apatita para concentração 5,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento



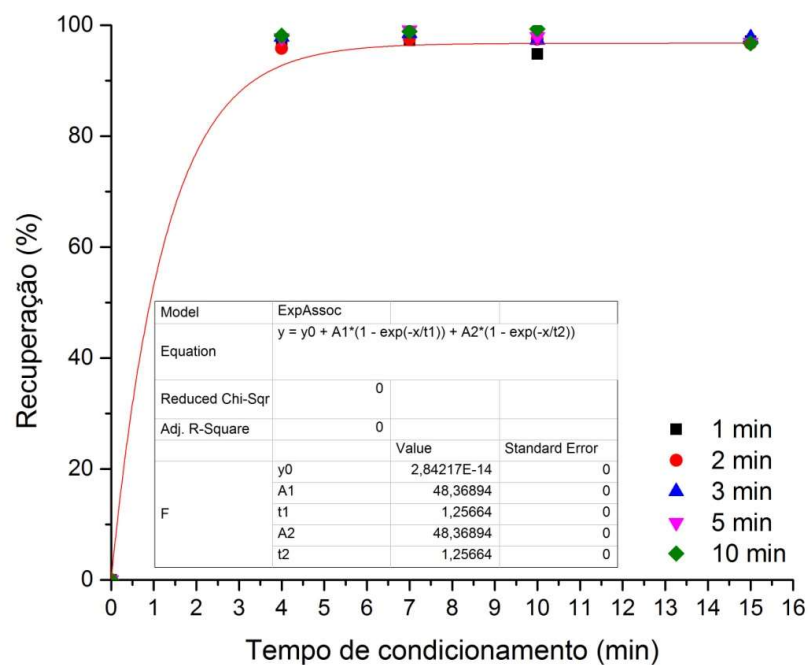
Fonte: Autoria própria.

Figura 43: Recuperação de apatita para concentração 7,5 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação



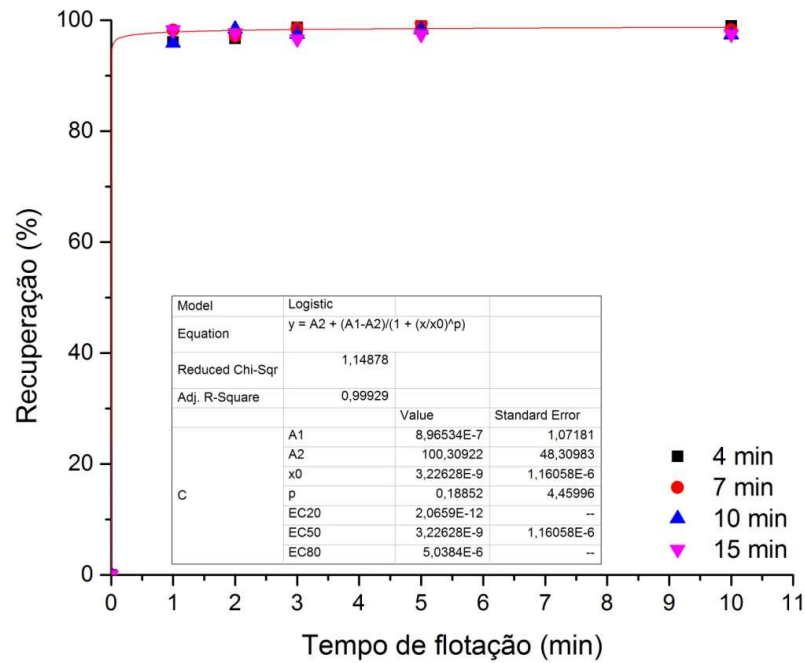
Fonte: Autoria própria.

Figura 44: Recuperação de apatita para concentração 7,5 mg/L: (linha de tendência para o tempo de condicionamento)



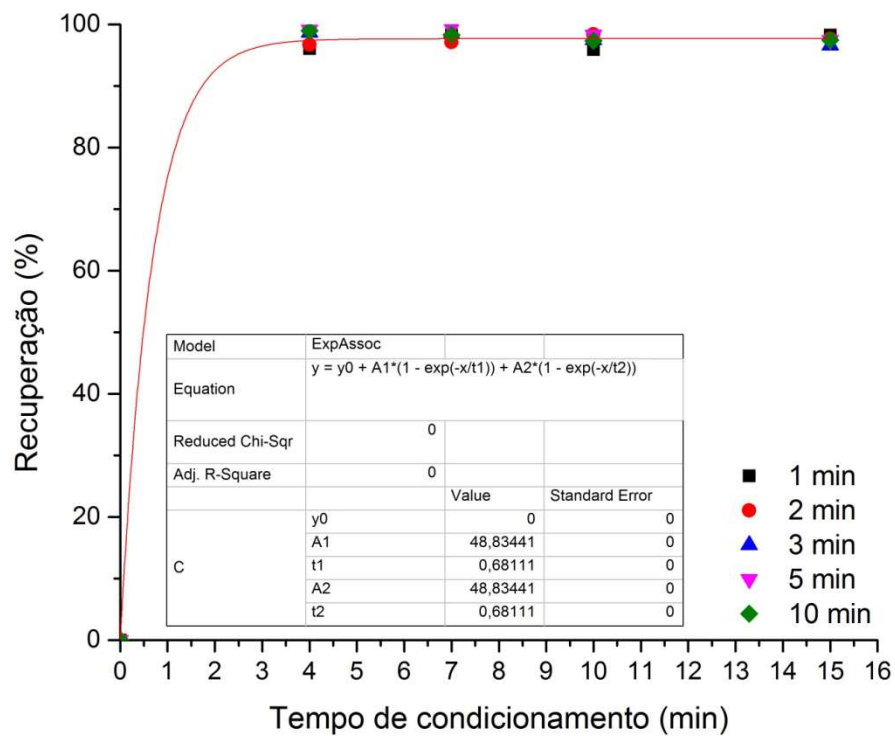
Fonte: Autoria própria.

Figura 45: Recuperação de apatita para concentração 10,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de flotação



Fonte: Autoria própria.

Figura 46: Recuperação de apatita para concentração 10,0 mg/L: linha de tendência para o tempo de condicionamento



Fonte: Autoria própria.

Para todas as concentrações do coletor nota-se uma estabilização da recuperação a partir de 7 min de condicionamento e tempo de flotação de 1 min. Desta forma, estas condições assumem-se como sendo os intervalos de tempos mais favoráveis para verificar o potencial de utilização do óleo de macaúba saponificado na flotação de apatita, consistindo em valores adequados a serem adotados na realização dos testes.

Estudos de microflotação realizados por Costa (2012) utilizando óleos de frutos amazônicos foram realizados sob as condições semelhante a utilizada, adotando o tempo de condicionamento de 7 min e 1 min de intervalo de flotação.

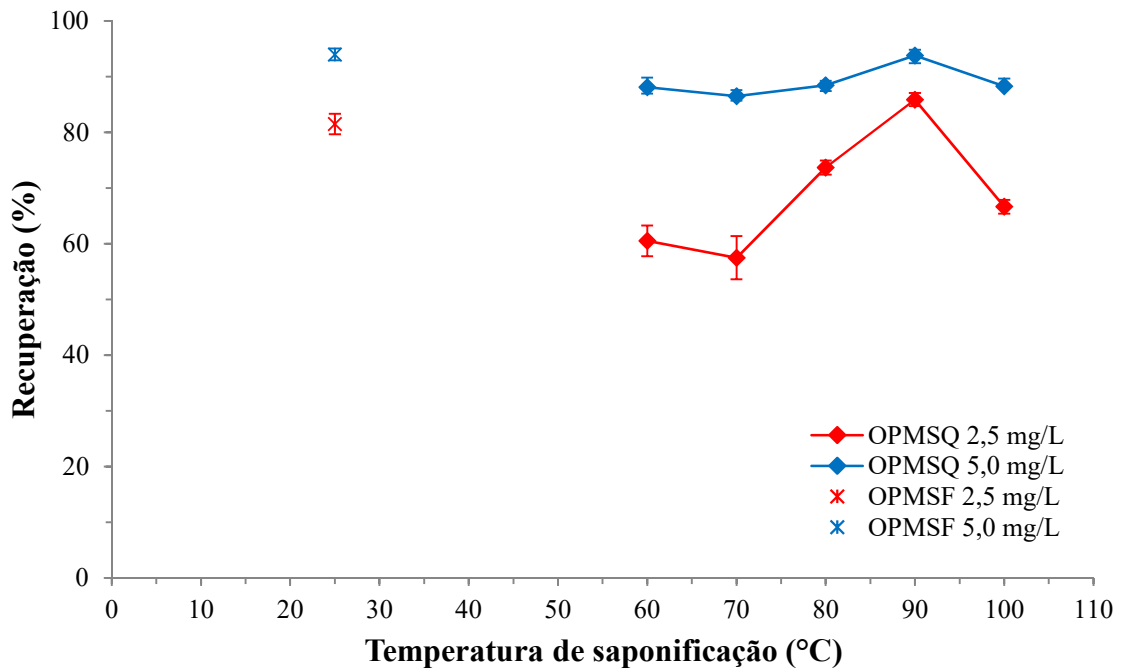
Portanto, os resultados da variação dos tempos de condicionamento e flotação se aproximam destes dados, apresentando nestes pontos uma recuperação expressiva e atingindo recuperação próxima de 100 % para concentração a partir de 7,5 mg/L.

6.6 Determinação do método de saponificação

As recuperações de apatita para os coletores OPMSF e OPMSQ nos testes de microflotação, variando as temperaturas e os tempos de saponificação, estão apresentados nas figuras 47 e 48. Quando comparadas as dosagens de 2,5 e 5,0 mg/L para as condições de variação da temperatura, percebe-se que o coletor OPMSQ manteve o mesmo comportamento, em que a recuperação aumenta com a elevação da temperatura de saponificação até 90 °C e diminui com valores acima deste, conforme apresentado no gráfico da figura 47. Acredita-se, portanto, que ocorra algum tipo de degradação do óleo quando submetidos a temperaturas acima de 90 °C.

O estudo realizado por Nunes (2013) comparou a composição em ácidos graxos do óleo da polpa da macaúba, antes e após aquecimento a 180 °C. Os resultados encontrados pelo autor mostraram que no óleo *in natura* mediram-se teores de 59,66 % de ácido oleico, apresentando um pequeno decréscimo 57,6 %, após 4,5 horas de aquecimento. Os teores de ácido palmítico também variaram ligeiramente em função do aquecimento, mas com pequeno aumento, de 22,04 para 24,62 %. O efeito do aquecimento na composição dos ácidos graxo pode ser uma justificativa para os resultados de recuperação obtidos com a utilização dos diferentes métodos de saponificação.

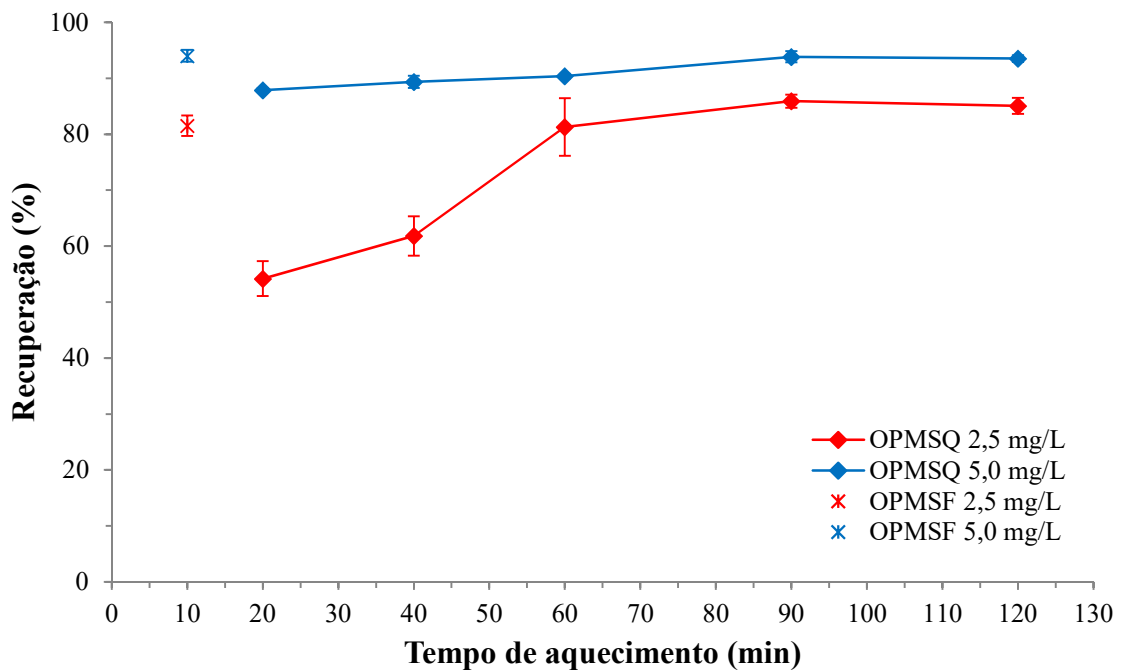
Figura 47: Recuperação de apatita em função da temperatura de aquecimento durante a saponificação.



Fonte: Autoria própria.

No gráfico apresentado na figura 48, quando compara-se os tempos de aquecimento percebe-se que a recuperação para o coletor OPMSQ, aumenta com a prolongação do período de saponificação, que atinge uma estabilização a partir de 90 min.

Figura 48: Recuperação de apatita em função do tempo de saponificação para temperatura de 90 °C.



Fonte: Autoria própria.

Observa-se o mesmo comportamento nas duas dosagens 2,5 e 5,0 mg/L. Acredita-se, portanto, que um aquecimento por um período de 90 min seja suficiente para que ocorra a completa saponificação do óleo da polpa da macaúba. Desta maneira, pode-se verificar que para o OPMSQ, os melhores resultados de recuperação da apatita (85,91 e 93,84 % para as concentrações de 2,5 e 5,0 mg/L, respectivamente), foram obtidos quando utilizada a temperatura de 90 °C e o período de aquecimento de 90 min. Este tempo é superior ao encontrado na pesquisa de Oliveira *et al.* (2014), que avaliou a influência do tempo de aquecimento na saponificação do óleo de buriti, dentre outros parâmetros, e concluiu não ser necessário o tempo superior a 20 min.

Os resultados obtidos a partir da utilização da saponificação a frio, foram superiores aos esperados. Notou-se que as recuperações de apatita foram muito semelhantes, tanto para o OPMSF (81,51 e 94,01 % para as concentrações de 2,5 e 5,0 mg/L, respectivamente), quanto para o OPMSQ sob a condição de 90 °C e 90 min de saponificação, situação observada para as duas dosagens. A recuperação encontrada para o OPMSF foi superior as observadas nos estudos de Carvalho (2013) e Silva (2014), que utilizaram métodos de saponificação em temperatura ambiente e notaram uma melhora nos resultados após determinado período de tempo (dias).

Com os resultados apresentados acima, pode-se entender que a metodologia de saponificação a frio tem a mesma eficiência de recuperação que o procedimento realizado a quente, mas torna-se mais adequada aos estudos de microflotação de apatita utilizando o óleo da polpa de macaúba por reduzir o tempo de realização do processo, os gastos com energia decorrentes do aquecimento e a quantidade de reagentes usados na hidrólise alcalina, como o álcool e NaOH, uma vez que utiliza-se 2 g no procedimento a quente enquanto no método a frio são gastos apenas 0,75 g.

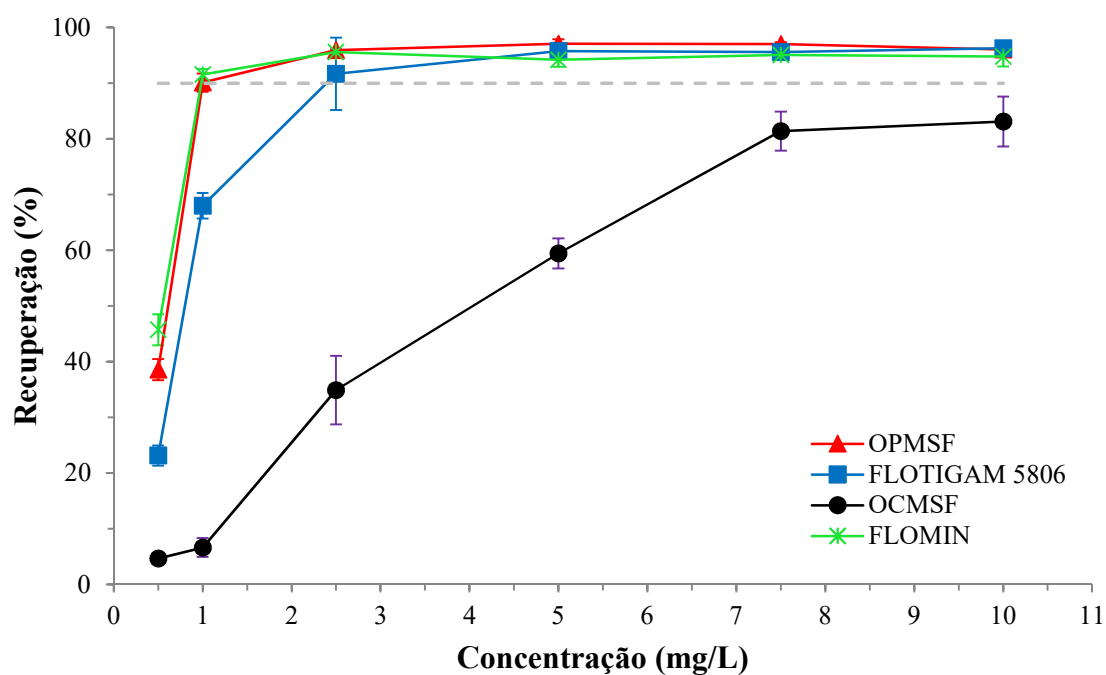
6.7 Teste de microflotação de apatita em tubo de Hallimond modificado

6.7.1 Comparação entre coletores

A comparação entre as recuperações de apatita para os coletores OPMSF, FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806 nos testes de microflotação nas faixas de pH 8, 9 e 10, variando as dosagens da solução coletora, estão apresentadas nas figuras 49, 50 e 51, respectivamente. Nos gráficos, a linha tracejada indica a recuperação desejável de 90 %.

Para o pH 8, quando comparado o OPMSF com o FLOTIGAM 5806, nota-se uma diferença positiva na recuperação obtida, principalmente nas menores concentrações (0,5 e 1,0 mg/L), no entanto, para essas mesmas dosagens o FLOMIN C9012, foi superior. Nas dosagens acima de 5,0 mg/L, as recuperações mostram-se muito próximas, não podendo ser apontado um coletor com melhor desempenho, devido ao desvio padrão. Observa-se também que o OPMSF obteve melhores resultados de recuperação que o OCMSF, para todas as dosagens analisadas.

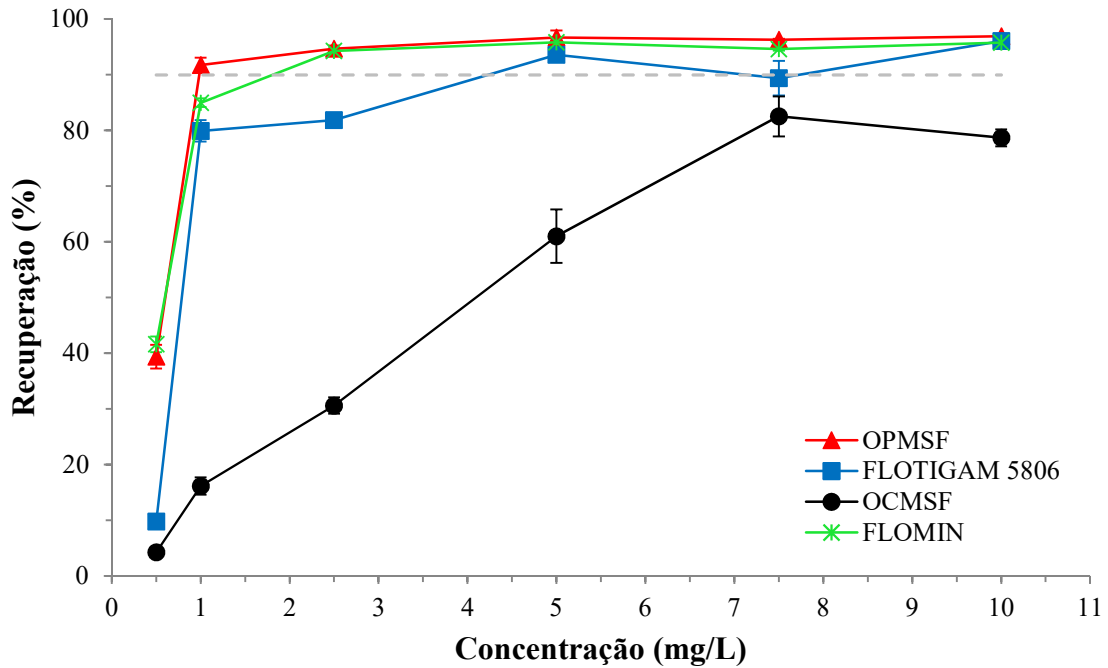
Figura 49: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 8.



Fonte: Autoria própria.

No gráfico da figura 50, utilizando o pH 9, as soluções de OPMSF e FLOMIN C9012 obtiveram resultados de recuperação muito semelhantes para todas as concentrações testadas. O FLOTIGAM 5806 apresentou resultados próximos a estes coletores apenas nas dosagens de 5,0 e 10,0 mg/L, obtendo desempenho inferior para as demais concentrações. Observa-se também que apesar do OCMSF apresentar um aumento na recuperação, os resultados ainda foram abaixo do encontrado para os demais coletores, para todas as dosagens analisadas.

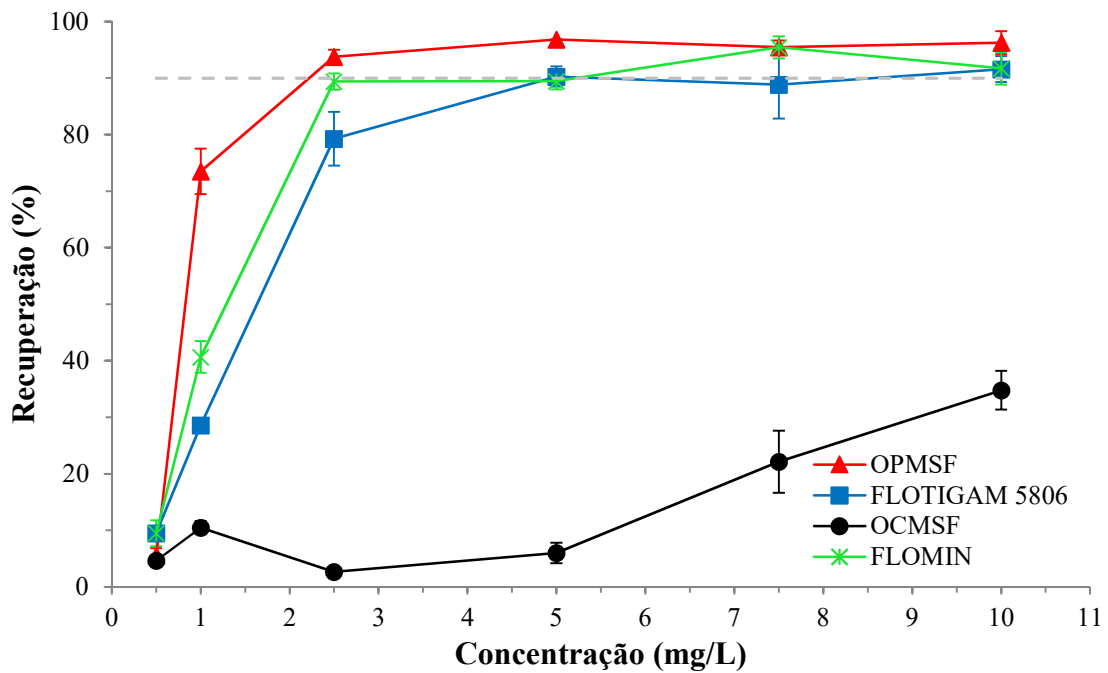
Figura 50: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 9.



Fonte: Autoria própria.

Em pH 10, o OPMSF teve um desempenho superior a todos os outros coletores, exceto para o FLOMIN C9012 na concentração de 7,0 mg/L e na menor dosagem de 0,5 mg/L, onde todos as soluções coletoras utilizadas apresentaram uma baixa recuperação.

Figura 51: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor em pH 10.



Fonte: Autoria própria.

Não foi encontrado na literatura nenhuma outra pesquisa com aplicação do óleo da polpa da macaúba na flotação. Então comparou-se os resultados de microflotação obtidos pro Rocha (2014), que utilizou o óleo extraído da castanha deste fruto (OCMSF). O OPMSF obteve melhor recuperação (valores maiores que 90 %) que o OCMSF quando usados como coletores na flotação de apatita. Para todas as concentrações dos coletores nota-se uma diferença significativa na recuperação do OCMSF, principalmente em pHs 8 e 9 nas concentrações menores que 5,0 mg/L e maiores que 1,0 mg/L em pH 10.

Testes de microflotação em tubo de Hallimond com apatita pura, conduzidos por Brandão *et al.* (1994) demonstraram que os ácidos graxos insaturados (linoleico, oleico e linolênico) tiveram desempenho superior em relação aos saturados. Considerando a distinção nas composições de ácidos graxos observadas para cada uma das partes do fruto, pode-se relacionar a diferença na eficiência de coleta obtida nos testes realizados, ao teor de ácido oleico presente no óleo da castanha (31,6 %) e da polpa (58,7 %), indicando seu maior potencial de uso como coletor na flotação.

Na análise de ANOVA para as médias de recuperação obtidas entre o fator coletor e as dosagens testadas, observou-se diferenças estatisticamente significante ($p < 0,05\%$) para comparações múltiplas, conforme demonstrado no quadro 10.

Na observação da semelhança entre as médias por coletor notou-se diferença estatisticamente significante ($p < 0,05$), entre os coletores OPMSF, FLOTIGAM 5806 e FLOMIN C9012, principalmente nas concentrações menores de 0,5 e 1,0 mg/L, para os três pH's. No entanto em uma concentração acima de 7,5 mg/L as médias das recuperações se mostraram estatisticamente semelhantes para estes coletores em todos dos pH's. Pode-se então, inferir que não há diferença estatisticamente significante nas recuperações obtidas por estes coletores quando utilizada concentrações superiores a 7,5 mg/L.

A comparação das médias de recuperação obtidas para os coletores industriais, FLOTIGAM 5806 e FLOMIN C9012, mostrou que houve diferença estatisticamente significante em 6 condições (0,5 mg/L para os pH's 8 e 9; 1,0 mg/L para os 3 pH's; e 2,5 mg/L para os pH's 9 e 10). As médias de recuperações obtidas pelo OPMSF foram estatisticamente diferentes das médias de recuperações do FLOTIGAM 5806 em nove condições (0,5 e 1,0 mg/L para os 3 pH's; 2,5 mg/L para os pH's 9 e 10; e 5,0 mg/L para o pH 10).

Quadro 10: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações dos coletores em cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).

		OPMSF ($\bar{X} \pm DP$)	FLOTIGAM ($\bar{X} \pm DP$)	FLOMIN ($\bar{X} \pm DP$)
0,5 mg/L	pH 8	38,577 ± 1,910 a	23,158 ± 1,815 b	45,728 ± 2,772 c
	pH 9	39,375 ± 2,133 a	9,775 ± 0,942 b	41,625 ± 1,410 a
	pH 10	5,556 ± 1,267 a	9,523 ± 1,176 b	9,473 ± 2,278 b
1,0 mg/L	pH 8	90,103 ± 1,633 a	67,993 ± 2,312 b	91,566 ± 0,978 a
	pH 9	91,723 ± 1,353 a	79,939 ± 1,928 b	84,987 ± 0,777 c
	pH 10	73,492 ± 4,010 a	28,601 ± 0,829 b	40,649 ± 2,802 c
2,5 mg/L	pH 8	95,943 ± 0,161 a	91,662 ± 6,497 a	95,559 ± 0,139 a
	pH 9	94,699 ± 0,544 a	81,844 ± 0,714 b	94,267 ± 0,503 a
	pH 10	93,752 ± 1,236 a	79,280 ± 4,751 b	89,374 ± 1,431 a
5,0 mg/L	pH 8	97,078 ± 0,833 a	95,782 ± 1,424 a	94,215 ± 1,280 a
	pH 9	96,687 ± 1,280 a	93,567 ± 1,209 a	95,841 ± 0,288 a
	pH 10	96,785 ± 0,036 a	90,259 ± 1,798 b	89,477 ± 1,495 b
7,5 mg/L	pH 8	97,010 ± 0,382 a	95,588 ± 1,245 a	95,069 ± 0,719 a
	pH 9	96,293 ± 0,195 a	89,404 ± 3,104 a	94,650 ± 0,312 a
	pH 10	95,445 ± 1,184 a	88,852 ± 6,031 a	95,437 ± 1,964 a
10,0 mg/L	pH 8	96,068 ± 0,835 a	96,271 ± 0,599 a	94,771 ± 1,751 a
	pH 9	96,910 ± 0,210 a	96,054 ± 0,179 a	95,780 ± 0,243 a
	pH 10	96,248 ± 2,064 a	91,550 ± 2,291 a	91,723 ± 2,892 a

As letras do alfabeto diferentes, na linha da tabela, representam a diferença estatística ($F_{\text{observado}} \geq F_{\text{crítico}}$; $p < 0,05$) entre os minerais.

Fonte: Autoria própria.

O comportamento do OPMSF na flotação de apatita mostrou-se mais semelhante ao FLOMIN C9012, uma vez que houve diferença estatisticamente significativa entre as médias destes coletores apenas em 5 condições (0,5 mg/L para os pH's 8 e 10; 1,0 mg/L para os pH's

9 e 10; e 5,0 mg/L para o pH 9). A comparação das Desta maneira, considerando a ANOVA das médias de recuperação obtidas entre o fator coletor e as dosagens testadas podemos inferir que o OPMSF, possui o mesmo desempenho na flotação de apatita que os coletores usados industrialmente. Desta maneira, considerando a ANOVA das médias de recuperação obtidas entre o fator coletor e as dosagens testadas podemos inferir que o OPMSF, possui o desempenho igual ou superior na flotação de apatita que os coletores usados industrialmente.

O quadro 11 apresenta, de maneira simplificada, uma análise da eficiência dos coletores a partir da menor concentração em que cada coletor apresentou uma recuperação acima do desejável que é de 90 %. Desta maneira, a última linha apresenta em porcentagem (%) a totalização do número de vezes em que o coletor atingiu este valor na menor dosagem em comparação com os demais coletores. Nesta análise não se considerou os resultados para o OCMSF, por este coletor não atingiu o valor desejado em nenhum dos testes realizados.

Quadro 11: Análise da eficiência dos coletores.

pH \ Coletor	OPMSF	FLOMIN C9012	FLOTIGAM 5806
8	<u>1,0</u> mg/L	<u>1,0</u> mg/L	2,5 mg/L
9	<u>1,0</u> mg/L	2,5 mg/L	5,0 mg/L
10	<u>2,5</u> mg/L	7,5 mg/L	5,0 mg/L
Total	100 %	33,33 %	0

Fonte: Autoria própria.

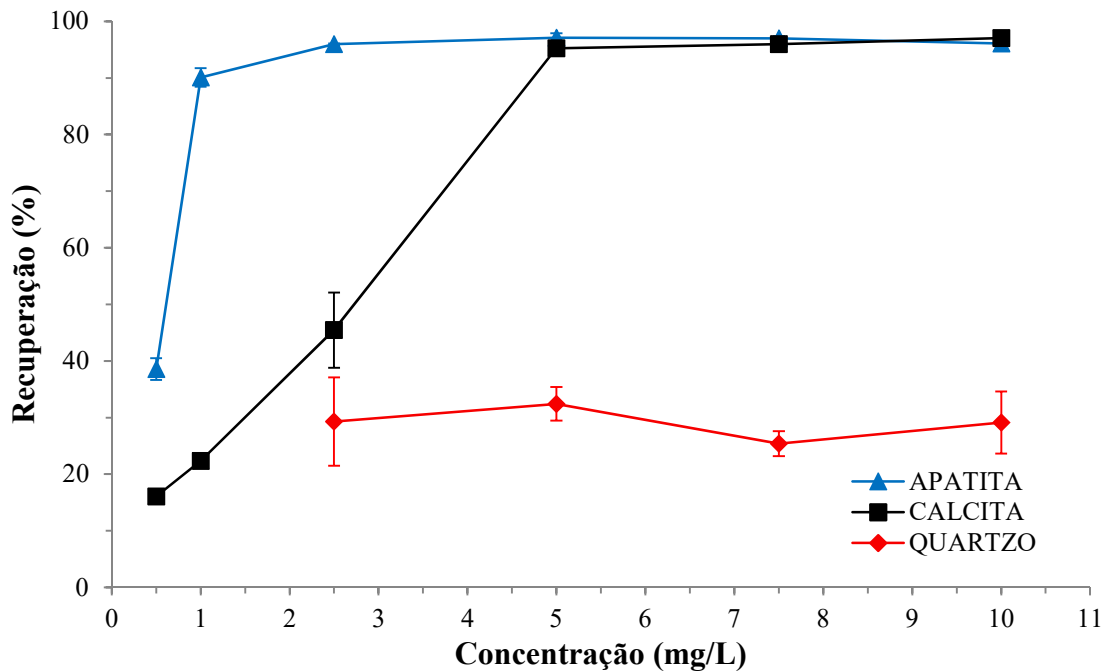
Desta maneira, pode-se observar mais claramente que o OPMSF atingiu a recuperação desejável em concentrações iguais ou menores que os demais coletores analisados em 100 % dos pH's utilizados. O FLOMIN C9012 obteve a recuperação desejada com a menor concentrações apenas para o pH 8. Os demais reagentes analisados só atingiram a recuperação desejada quando foi utilizado concentrações superiores as utilizadas para o OPMSF e FLOMIN C9012. Essa análise ressalta o potencial de utilização do OPMSF na flotação de apatita.

6.7.2 Comparação entre minerais

A calcita e quartzo são minerais de ganga no minério fosfatado, por isso, um coletor eficiente precisa não apenas obter boa recuperação para apatita, mas também não flotar ou flotar o mínimo possível desses minerais. A seletividade entre estes minerais, com a utilização de diferentes fontes de ácidos graxos e coletores industriais, foi investigada em

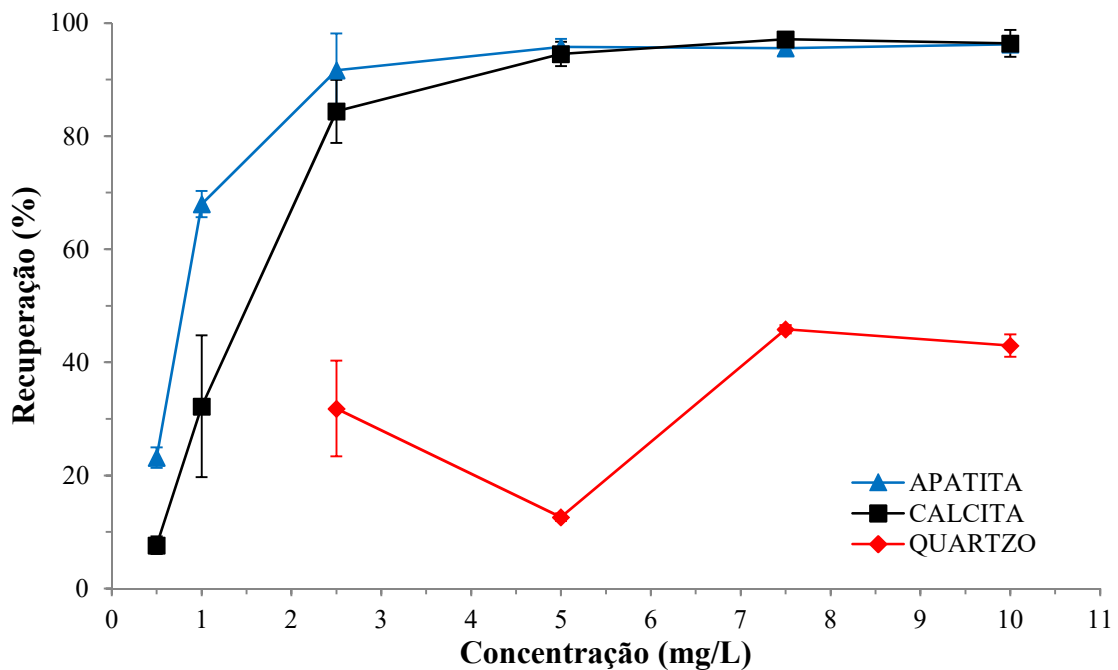
pesquisas realizadas por Oliveira M. (2007), Silva (2011) e Costa (2012) dentre outros estudos. A comparação da seletividade dos coletores OPMSF e FLOTIGAM 5806, utilizando os minerais de apatita, calcita e quartzo estão apresentadas nas figuras 52 a 57. Os gráficos das figuras 52 e 53 demonstram as recuperações obtidas pelos coletores OPMSF e FLOTIGAM 5806, respectivamente, para o pH 8.

Figura 52: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 8.



Fonte: Autoria própria.

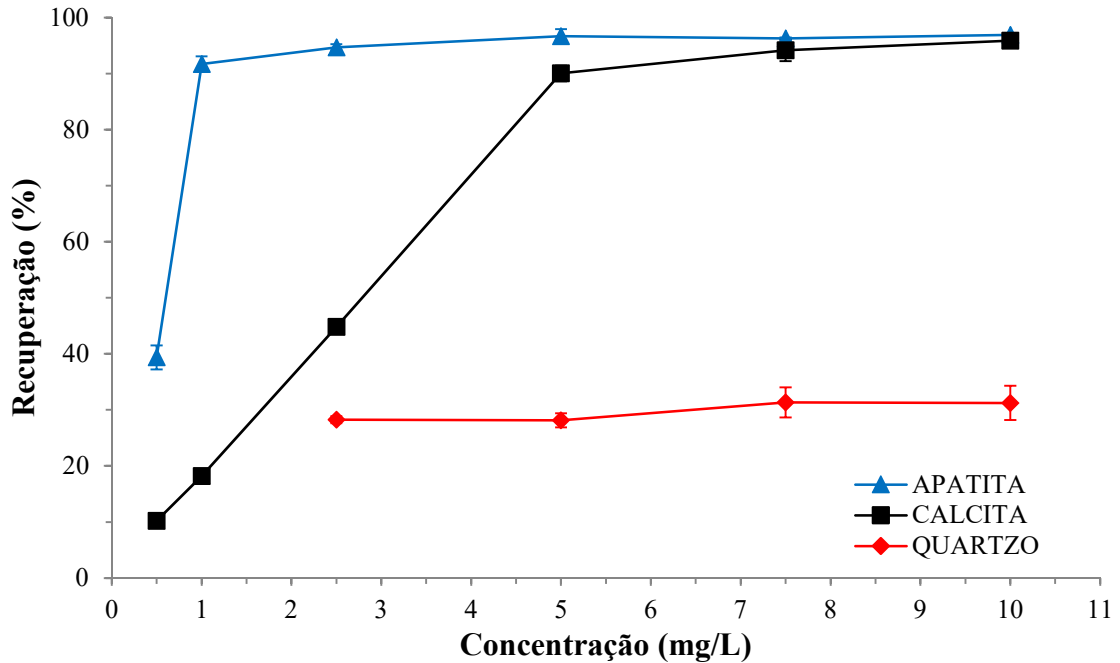
Figura 53: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 8.



Fonte: Autoria própria.

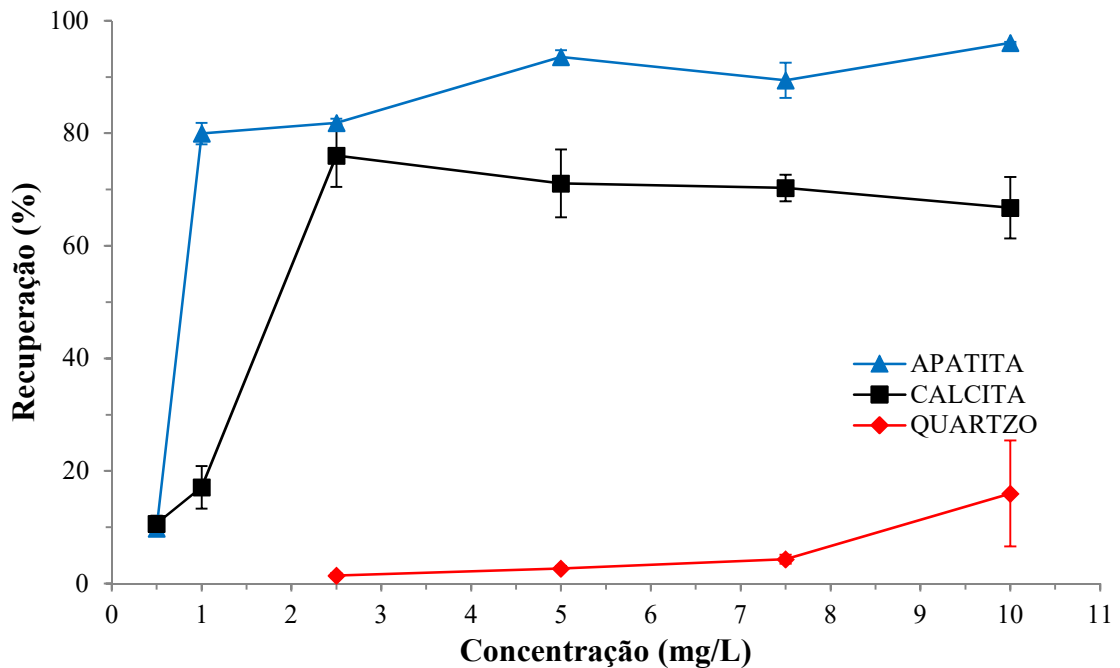
Observa-se no primeiro gráfico que o OPMSF apresenta uma janela de seletividade entre apatia e calcita nas concentrações de menores que 2,5 mg/L, enquanto o FLOTIGAM mostrou-se seletivo apenas para a concentração menores que 1,0 mg/L.

Figura 54: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 9.



Fonte: Autoria própria.

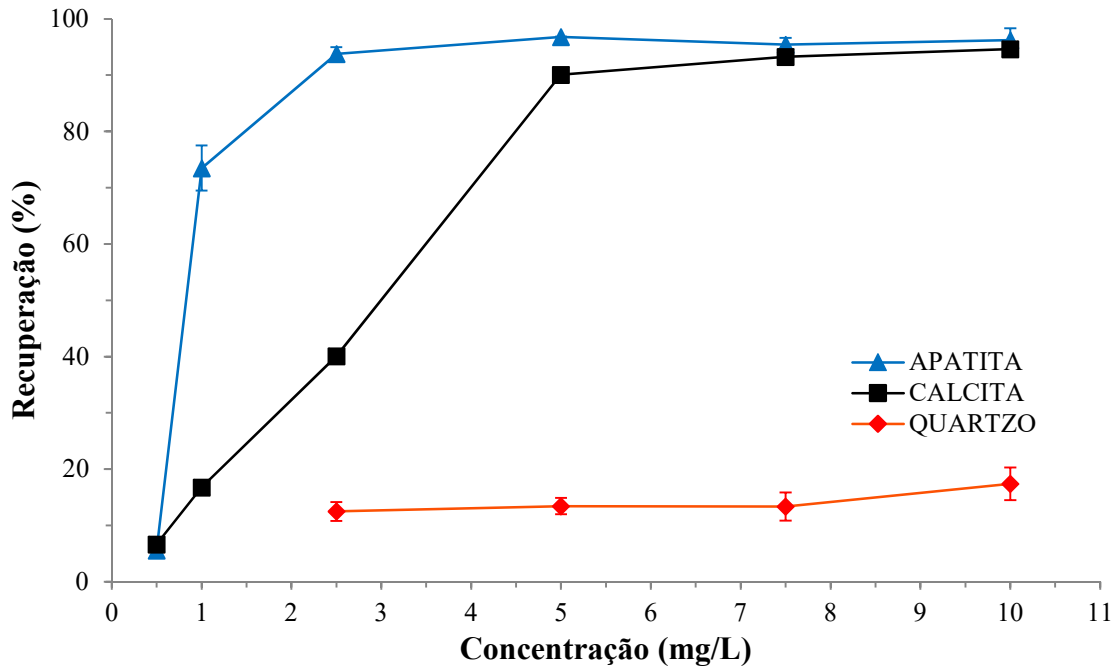
Figura 55: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 9.



Fonte: Autoria própria.

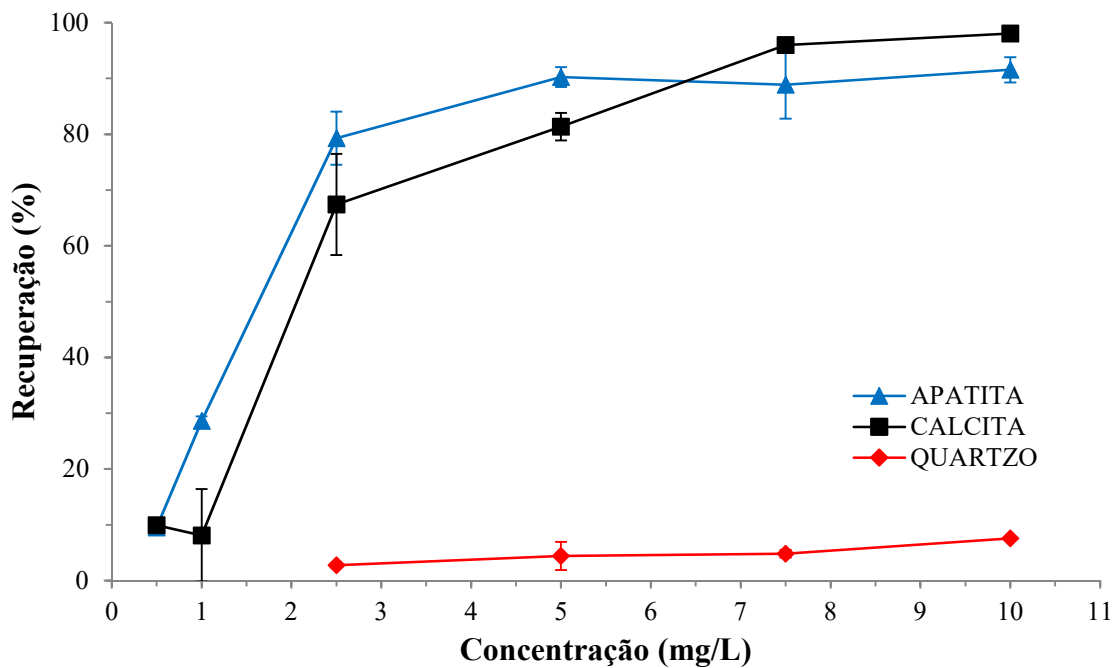
Para o pH 9, o comportamento do OPMSF não se alterou em relação ao pH 8. Embora nas concentrações acima de 5,0 mg/L com FLOTIGAM 5806 a recuperação de calcita tenha sido inferior a de apatita, ainda assim, representa um valor expressivo. Portanto, uma janela de seletividade entre estes minerais pode ser observada apenas na concentração de 1,0 mg/L.

Figura 56: Recuperação em função da concentração do coletor OPMSF em pH 10.



Fonte: Autoria própria.

Figura 57: Recuperação em função da concentração do coletor FLOTIGAM em pH 10.



Fonte: Autoria própria.

Assim como para os outros pHs, o OPMSF em pH 10, apresenta seletividade entre apatia e calcita nas concentrações de 1,0 e 2,5 mg/L, conforme mostrado no gráfico da figura 56. Por outro lado, para o FLOTIGAM foi observado no gráfico da figura 57 que nas dosagens de 7,5 e 10,0 mg/L a recuperação obtida para calcita é superior a apatita. Apesar da recuperação de quartzo neste pH tenha se mostrado menor que nos demais para o FLOTIGAM, não fica evidente a existência de uma janela de seletividade entre a apatita e a calcita para este coletor em pH 10.

Resultados muito próximos aos encontrados, foram obtidos por Costa (2012), embora o autor tenha utilizado óleos vegetais diferentes, no estudo do potencial dos óleos de frutos amazônicos para flotação seletiva de apatita. Assim como para o OPMSF e o FLOTIGAM 5806, nenhum dos coletores testados por Costa (2012) apresentou recuperação significativa de quartzo e, dentre os frutos pesquisados, o açaí foi o coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e calcita.

Na análise de ANOVA para as médias de recuperação obtidas entre o fator mineral e as dosagens testadas, as comparações múltiplas foram realizadas separadamente para cada pH, de modo que em cada linha, foram realizadas três comparações da apatita com a calcita. As análises são apresentadas no quadro 12.

Para o pH 8, quando comparadas as médias de recuperação do OPMSF para a apatita e calcita, nota-se que são estatisticamente diferentes até a concentração 2,5 mg/L. Já para o FLOTIGAM 5806 as médias das recuperações são estatisticamente diferentes até a concentração 1,0 mg/L. Deste modo pode-se inferir que existe uma janela de seletividade na flotação de apatia e calcita nessas condições. No entanto, em concentrações superiores a 2,5 mg/L para o OPMSF e 1,0 mg/L para FLOTIGAM 55806, as médias das recuperações se mostraram-se estatisticamente semelhantes para estes coletores.

A comparação das médias de recuperação no pH 9, mostraram que para OPMSF existe uma diferença estatisticamente significativa nas concentrações até 5,0 mg/L. No entanto, a análise da figura 54 mostrou que apesar das médias serem diferentes estatisticamente, a recuperação de calcita quando utilizado 5,0 mg/L é muito alta (acima de 90 %). Portanto, pode-se inferir que a janela de seletividade para este coletor estaria presente apenas nas concentrações até 2,5 mg/L.

O FLOTIGAM 5806 em pH 9 apresentou um comportamento muito diferente dos outros pH's testados. As médias de recuperação foram estatisticamente diferentes nas concentrações de 1,0 mg/L e acima de 5,0 mg/L. No entanto a recuperação de calcita foi muito elevada (valores entre 66,764 e 70,270 %) para as concentrações acima de 5,0 mg/L, não existindo uma janela de seletividade significativa. Deste modo pode-se inferir que a seletividade do FLOTIGAM 5806 em pH 9 foi apenas na concentração de 1,0 mg/L.

Quadro 12: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações dos minerais para cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).

		pH 8		pH 9		pH 10	
		APATITA ($\bar{X} \pm DP$)	CALCITA ($\bar{X} \pm DP$)	APATITA ($\bar{X} \pm DP$)	CALCITA ($\bar{X} \pm DP$)	APATITA ($\bar{X} \pm DP$)	CALCITA ($\bar{X} \pm DP$)
0,5 mg/L	OPMSF	38,577 ± 1,910 a	16,039 ± 0,659 b	39,375 ± 2,133 a	10,226 ± 0,355 b	5,556 ± 1,267 a	6,632 ± 0,664 a
	FLOTIGAM	23,158 ± 1,815 a	7,656 ± 1,550 b	9,775 ± 0,942 a	10,645 ± 1,422 a	9,523 ± 1,176 a	9,897 ± 1,159 a
1,0 mg/L	OPMSF	90,103 ± 1,633 a	22,323 ± 0,767 b	91,723 ± 1,353 a	18,212 ± 0,311 b	73,492 ± 4,010 a	16,783 ± 0,174 b
	FLOTIGAM	67,993 ± 2,312 a	32,216 ± 12,552 b	79,939 ± 1,928 a	17,098 ± 3,784 b	28,601 ± 0,829 a	8,114 ± 8,303 b
2,5 mg/L	OPMSF	95,943 ± 0,161 a	45,45 ± 6,629 b	94,699 ± 0,544 a	44,835 ± 0,610 b	93,752 ± 1,236 a	40,107 ± 0,385 b
	FLOTIGAM	91,662 ± 6,497 a	84,402 ± 5,579 a	81,844 ± 0,714 a	76,054 ± 5,580 a	79,280 ± 4,751 a	67,408 ± 9,072 a
5,0 mg/L	OPMSF	97,078 ± 0,833 a	95,22 ± ±0,589 a	96,687 ± 1,280 a	90,059 ± 1,397 b	96,785 ± 0,036 a	90,058 ± 0,452 b
	FLOTIGAM	95,782 ± 1,424 a	94,546 ± 2,176 a	93,567 ± 1,209 a	71,095 ± 6,042 b	90,259 ± 1,798 a	81,364 ± 2,479 b
7,5 mg/L	OPMSF	97,010 ± 0,382 a	95,941 ± 0,490 a	96,293 ± 0,195 a	94,152 ± 1,923 a	95,445 ± 1,184 a	93,283 ± 0,539 a
	FLOTIGAM	95,588 ± 1,245 a	97,141 ± 1,047 a	89,404 ± 3,104 a	70,270 ± 2,372 b	88,852 ± 6,031 a	96,011 ± 0,965 b
10,0 mg/L	OPMSF	96,068 ± 0,835 a	97,032 ± 0,371 a	96,910 ± 0,210 a	95,892 ± 0,106 a	96,248 ± 2,064 a	94,610 ± ±0,607 a
	FLOTIGAM	96,271 ± 0,599 a	96,403 ± 2,365 a	96,054 ± 0,179 a	66,764 ± 5,479 b	91,550 ± 2,291 a	98,059 ± 0,078 b

Fonte: Autoria própria.

Em pH 10, o OPMSF apresentou médias de recuperação estatisticamente diferentes entre 1,0 e 5,0 mg/L. No entanto, assim como para o pH 9, a recuperação de calcita quando utilizado 5,0 mg/L é muito alta (acima de 90 %). Portanto, pode-se inferir que a janela de seletividade para este coletor estaria presente apenas nas concentrações 1,0 e 2,5 mg/L.

Da mesma maneira que no pH 9, o FLOTIGAM 5806 em pH 10, as médias de recuperação foram estatisticamente diferentes nas concentrações de 1,0 mg/L e acima de 5,0 mg/L. No entanto, na concentração de 1,0 a recuperação de apatita foi insuficiente (28,601 %) e com 5,0 mg/L a recuperação de calcita foi muito elevada (81,364 %). Além disso, a recuperação de calcita foi superior à apatita para as concentrações de 7,5 e 10,0 mg/L. Deste modo pode-se inferir que não ocorreu uma janela de seletividade entre apatia e calcita para o FLOTIGAM 5806 em pH 10 que seja significativa.

A ANOVA para as médias de recuperação obtidas entre o fator mineral e as dosagens testadas, permitiu uma confirmação estatística das análises gráficas realizadas. Deste modo percebeu-se que ocorreram um maior número de janelas de seletividade para OPMSF quando comparado como o FLOTIGAM 5896.

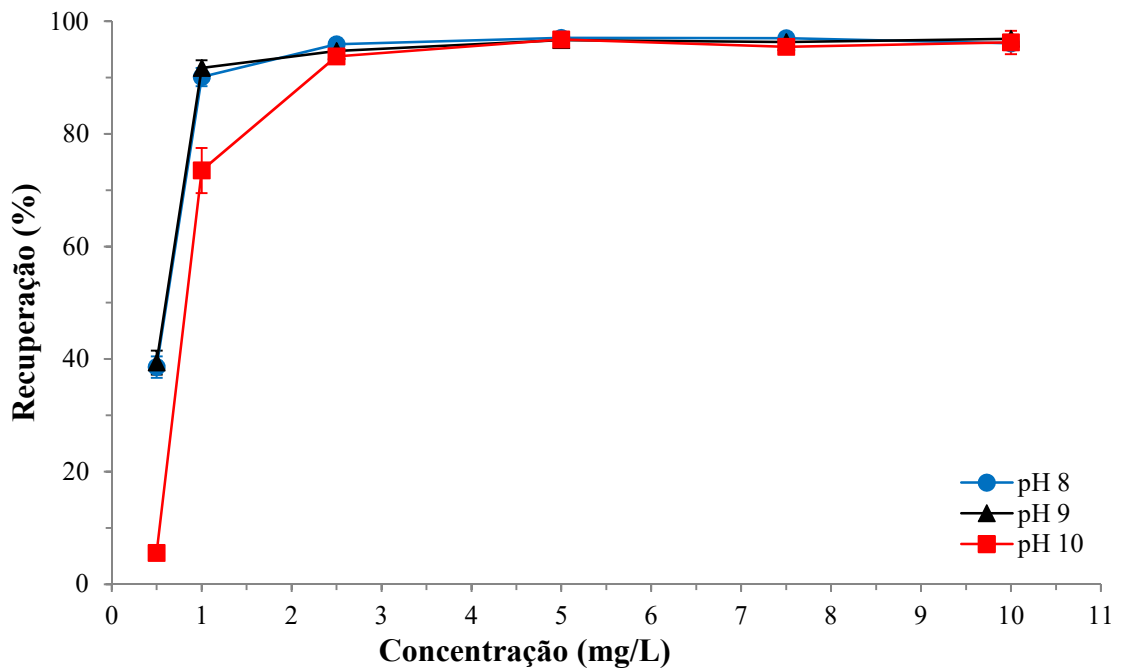
6.7.3 Comparação entre pHs

Os gráficos apresentados nas figuras 58, 59 e 60, demonstram os efeitos da variação do pH na presença dos coletores OPMSF, FLOTIGAM 5806 e FLOMIN C9012, respectivamente.

A performance da flotação dos minerais varia de acordo com as condições de pH e concentração de coletor (OLIVEIRA M., 2007). No entanto, nota-se na figura 58 que mesmo com a variação do pH a recuperação de apatita pelo coletor OPMSF teve alterações significativas, apenas para as concentrações de 0,5 e 1,0 mg/L em pH 10, diferentemente dos demais coletores, FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806, para os quais a recuperação diminuiu com a elevação do pH.

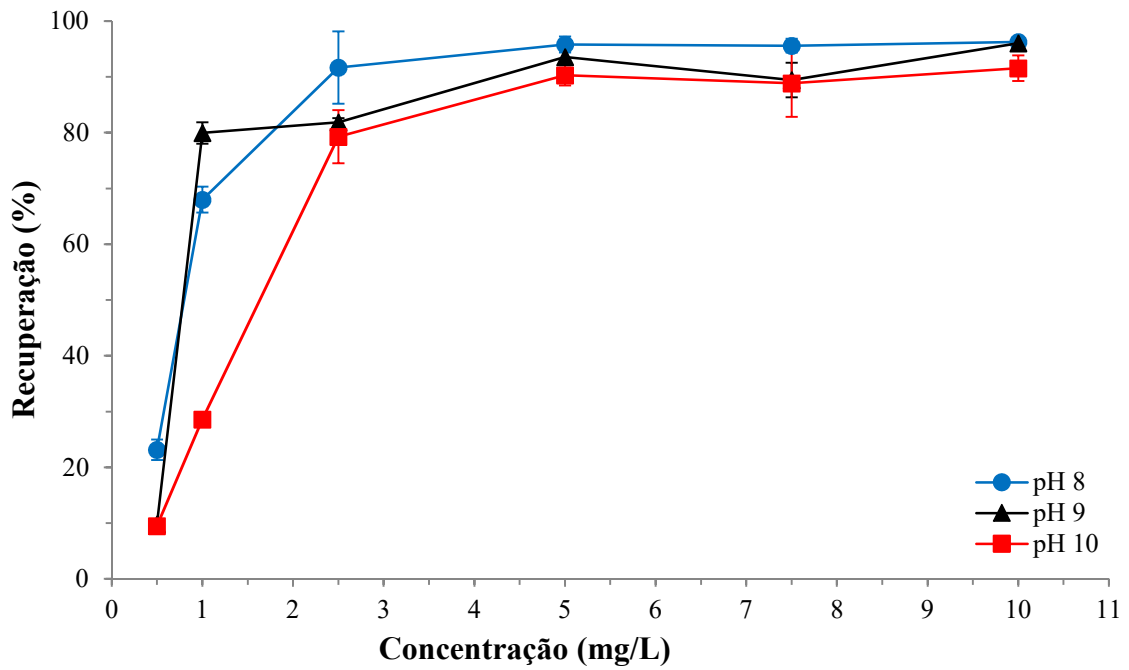
No estudo realizado por Costa (2012) variando o pH, as melhores recuperações foram obtidas em uma faixa entre 8 e 9. O autor levantou a possibilidade dessa alta recuperação ser devido à formação do complexo ionomolecular sabão-ácido nesta faixa de pH ou à formação de um filme interfacial altamente hidrofóbico por um efeito sinérgico de várias espécies iônicas, pre-micelares e moleculares em solução.

Figura 58: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor OPMSF.



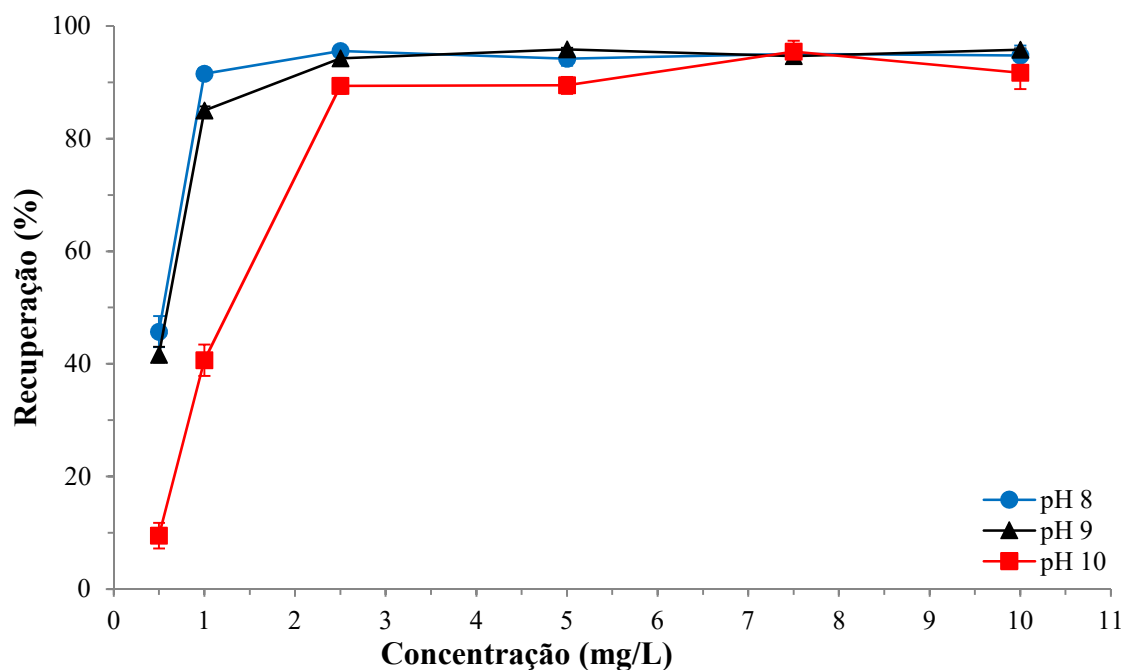
Fonte: Autoria própria.

Figura 59: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor FLOTIGAM 5806.



Fonte: Autoria própria.

Figura 60: Recuperação de apatita em função da concentração do coletor FLOMIN C9012.



Fonte: Autoria própria.

Na análise de ANOVA para as médias de recuperação obtidas entre o fator pH e as dosagens testadas, observou-se diferenças estatisticamente significante ($p < 0,05\%$) para comparações múltiplas, conforme demonstrado no quadro 13.

Para o OPMSF não observou-se diferenças estatisticamente significante na comparação entre os pH's 8 e 9 para as médias de recuperação obtidas em nenhuma das concentrações. Na comparação entre os pH's 8 e 10, ocorreu diferenças estatisticamente significante nas concentrações até 2,5 mg/L, enquanto que entre pH's 9 e 10 as diferenças entre as médias foram apenas até 1,0mg/L.

Comparando-se as médias das recuperações entre os pH's 8 e 9 para o FLOTIGAM 5806, percebeu-se diferenças estatisticamente significante em concentrações até 2,5 mg/L. Apenas na concentração de 7,5 mg/L as médias de recuperação obtidas não foi diferente estatisticamente na comparação entre os pH's 8 e 10, podendo-se inferir que a recuperação sofreu influência com variações do pH. Na comparação entre pH's 9 e 10 ocorreu diferenças estatisticamente significante nas concentrações de 0,5; 1,0 e 10,0 mg/L.

Na comparação entre os pH's 8 e 9 para o FLOMIN C9012, ocorreu diferenças estatisticamente significante apenas com 1,0 mg/L enquanto que entre os pH's 8 e 10 as

médias de recuperação obtidas foram diferentes até a concentração de 5,0 mg/L e entre pH's 9 e 10 até 2,5 mg/L.

Quadro 13: Distribuição das médias e desvios padrões das recuperações nos pH's para cada concentração com as devidas Análises de Variância (ANOVA).

		pH 8 ($\bar{X} \pm DP$)	pH 9 ($\bar{X} \pm DP$)	pH 10 ($\bar{X} \pm DP$)
0,5 mg/L	OPMSF	38,577 ± 1,910 a	39,375 ± 2,133 a	5,556 ± 1,267 b
	FLOTIGAM	23,158 ± 1,815 a	9,775 ± 0,942 b	9,523 ± 1,176 b
	FLOMIN	45,728 ± 2,772 a	41,625 ± 1,410 a	9,473 ± 2,278 b
1,0 mg/L	OPMSF	90,103 ± 1,633 a	91,723 ± 1,353 a	73,492 ± 4,010 b
	FLOTIGAM	67,993 ± 2,312 a	79,939 ± 1,928 b	28,601 ± 0,829 c
	FLOMIN	91,566 ± 0,978 a	84,987 ± 0,777 b	40,649 ± 2,802 c
2,5 mg/L	OPMSF	95,943 ± 0,161 a	94,699 ± 0,544 ab	93,752 ± 1,236 b
	FLOTIGAM	91,662 ± 6,497 a	81,844 ± 0,714 b	79,280 ± 4,751 b
	FLOMIN	95,559 ± 0,139 a	94,267 ± 0,503 a	89,374 ± 1,431 b
5,0 mg/L	OPMSF	97,078 ± 0,833 a	96,687 ± 1,280 a	96,785 ± 0,036 a
	FLOTIGAM	95,782 ± 1,424 a	93,567 ± 1,209 ab	90,259 ± 1,798 b
	FLOMIN	94,215 ± 1,280 a	95,841 ± 0,288 a	89,477 ± 1,495 b
7,5 mg/L	OPMSF	97,010 ± 0,382 a	96,293 ± 0,195 a	95,445 ± 1,184 a
	FLOTIGAM	95,588 ± 1,245 a	89,404 ± 3,104 a	88,852 ± 6,031 a
	FLOMIN	95,069 ± 0,719 a	94,650 ± 0,312 a	95,437 ± 1,964 a
10,0 mg/L	OPMSF	96,068 ± 0,835 a	96,910 ± 0,210 a	96,248 ± 2,064 a
	FLOTIGAM	96,271 ± 0,599 a	96,054 ± 0,179 a	91,550 ± 2,291 b
	FLOMIN	94,771 ± 1,751 a	95,780 ± 0,243 a	91,723 ± 2,892 a

As letras do alfabeto diferentes, na linha da tabela, representam a diferença estatística ($F_{\text{observado}} \geq F_{\text{crítico}}$; $p < 0,05$) entre os pH's.

Fonte: Autoria própria.

A ANOVA para as médias de recuperação obtidas entre o fator pH e as dosagens testadas, permitiu identificar que ocorreu diferenças estatisticamente significante em 4 condições, enquanto que para o FLOTIGAM 5806 e o FLOMIN C9012, ocorreram em 11 e 8 condições, respectivamente. Diante disso, pode-se inferir que o comportamento do OPMSF é mais estável que os demais coletores, frente a influência da variação do pH.

6.8 Análise econômica do potencial de utilização do óleo da polpa da macaúba

Os resultados de recuperação da apatita mostraram que o pH 8 foi o que apresentou os melhores índices, conforme apresentado no quadro 10. Para este valor de pH os coletores testados atingiram o valor desejado de 90 % de recuperação em dosagens menores que para os demais pHs. Deste modo, a concentração recomenda para o OPMSF e FLOMIN C9012 foi de 1,0 mg/L, que corresponde a 320 g/t de minério na alimentação da flotação de apatita. Para o FLOTIGAM 5806 a menor dosagem foi de 2,5 mg/L que representa 800 g/t de minério na alimentação da flotação de apatita.

Aplicando-se estes valores na equação 5, obteve-se um consumo de aproximadamente 842 g/t de concentrado para OPMSF e FLOMIN C9012 e 2.105 g/t de concentrado para o FLOTIGAM 5806. Deste modo, as vantagens econômicas do OPMSF em relação FLOMIN C9012 estão associadas ao menor preço de aquisição, visto que o consumo destes coletores foi o mesmo. Entretanto, em relação ao FLOTIGAM 5806, o OPMSF possui ganhos devido ao preço e ao volume consumido.

A pesquisa de Oliveira M. (2007) avaliou a microflotação em célula de bancada com minérios fosfatados. A autora apresentou dados de consumo de reagentes da empresa Fosfertil, hoje VALE Fosfato, em Tapira. Segundo a autora, o consumo do coletor vegetal (hidrocol) é de 4.850.000 kg/ano (2.660 g/t de concentrado produzido) enquanto o consumo de MC711 (coletor sintético) é de 580.000 kg/ano (1.920 g/t de concentrado). Pode-se então observar que o consumo (g/t de concentrado) de OPMFS estimado nesta pesquisa foi inferior ao volume dos coletores utilizado por esta empresa.

Segundo o site da Anglo American (2016) a produção de concentrado fosfatado em 2015 foi de 1.341.400 toneladas. Considerando-se uma situação hipotética de utilização dos reagentes testados como coletores na flotação de apatita nesta empresa, tem-se para uma dosagem de 842 g/t estabelecida para o OPMSF e FLOMIN C-9012, um consumo aproximado de 1.129.460 kg/ano destes reagentes para flotação de apatita. Enquanto que

para o FLOTIGAM 5806, que necessita de uma dosagem de 2.105 g/t, o consumo aproximado seria de 2.823.650 kg/ano. Comparando-se então os valores obtidos para os reagentes utilizados neste estudo com os dados apresentados por Oliveira M. (2007), pode-se perceber que o consumo anual seria, para todos os reagentes testados, menor em relação ao hidrocol e maior que o reagente sintético MC711.

Para avaliar os custos com os reagentes testados sob o aspecto do consumo anual, utilizou-se os valores de aquisição do OPMSF e fornecidos pelos representantes da SNF FLOMIN e CLARIANT. Assim, para um consumo de 1.129.460 kg/ano tem-se um custo de R\$ 5.647.300,00 e R\$ 6.381.450,00 para FLOMIN C-9012. Com o consumo de 2.823.650 kg/ano para o FLOTIGAM 5806 o custo do reagente seria de R\$ 29.507.150,00. Desta maneira, percebe-se que a utilização do FLOTIGAM 5806 torna-se uma opção menos atrativa devido ao elevado custo. Além disso, apesar do valor unitário do OPMSF e FLOMIN C-9012 serem próximos, o volume anual consumido proporciona uma diferença de aproximadamente R\$ 734.150,00 por ano com a utilização do OPMSF em relação ao FLOMIN C-9012. Deve-se ressaltar que nestes valores não estão incluídos os custos com transporte e taxas de importação, apenas o valor do reagente.

7 CONCLUSÕES

A metodologia de saponificação pelo método a frio mostrou-se mais adequada para ser aplicada nos testes de microflotação, pois obteve-se recuperação semelhante ao procedimento realizado a quente. A sua utilização possibilitou reduzir o tempo de realização do processo, os gastos com energia e a quantidade de reagentes usados na hidrólise alcalina.

Os testes de microflotação em tubo de Hallimond modificado usando os óleos saponificados da polpa de macaúba indicaram que este coletor pode atuar satisfatoriamente na flotação de apatita. Adicionalmente, OPMSF atingiu a recuperação estabelecida de 90 % para as menores concentrações do reagente, em pH 8 e 9 acima de 1,0 mg/L e a partir de 2,5 mg/L em pH 10. Os reagentes FLOMIN C9012 e FLOTIGAM 5806, atingiram a recuperação desejada utilizando dosagens superiores as do OPMSF, de modo que a utilização do OPMSF implicaria em uma redução no consumo de reagentes.

Um dos grandes desafios da indústria de fosfato é desenvolver sistemas de reagentes mais seletivos e economicamente viáveis, para concentração de minérios sílico-carbonatados. Deste modo, o OPMSF apresentou seletividade aparente entre os minerais de apatita, calcita e quartzo para os três pH's testados e, em concentrações de 1,0 e 2,5 mg/L. Além disso, as recuperações de apatita utilizando o OPMSF não sofreu influência da variação do pH. Essas condições foram confirmadas pela análise de ANOVA. Portanto, suas características como coletor indicam um alto potencial de aplicação no processo de flotação da apatia, sendo uma alternativa eficiente e acessível.

A análise do consumo de reagente por tonelada de concentrado mostrou que os ganhos na utilização do OPMSF em relação ao FLOMIN C-9012 é apenas devido ao preço de aquisição, uma vez que a dosagem recomendada foi a mesma para os dois coletores. Por outro lado as vantagens econômicas do OPMSF sobre o FLOTIGAM 5806 são em função do volume consumido e do preço.

Deste modo, o OPMSF torna-se mais atrativo, visto que a macaúba é encontrada em abundância em todas as regiões do país e a utilização do seu óleo na indústria mineral pode fomentar ainda mais o crescimento deste ramo, bem como beneficiar as famílias e cooperativas de produtores, além de estimular a preservação da espécie e desenvolvimento de novos estudos. No entanto, apesar do óleo da polpa da macaúba já ser produzido em larga escala, a sua produção e comercialização ainda são desafios a serem superados, visto que a

sua exploração até o momento é essencialmente extrativista, ou seja utilizando colheita manual. Além disso, a produção dos frutos ocorre após 4 ou 5 anos do plantio, mas a frutificação da espécie é perene, embora seja sazonal.

Destaca-se ainda a necessidade de realização de outros ensaios para verificar sua aplicabilidade em escala industrial. Como os testes foram realizados com minerais de alta pureza não possibilita uma análise da interação entre eles. Desta forma, sugere-se como trabalhos futuros, utilizando o óleo da polpa da macaúba como coletor de apatita, avaliar a mistura do óleo com coletores sintéticos, ampliar a faixa granulométrica, variar as condições dos ensaios e realizar estudos em flotação de bancada com o minério fosfático silico-carbonatados utilizando a célula. A célula utiliza amostras de minério que possibilitam a avaliação da interação entre os minerais presentes na polpa, visto que cada minério tem as suas peculiaridades. Os estudos realizados em células utilizam condições hidrodinâmicas mais próximas das aplicadas em plantas de beneficiamento, permitindo-se conhecer não só a recuperação obtida, mas definir a influência das diversas variáveis no processo.

A viabilização de um reagente seletivo e de baixo custo na flotação é particularmente interessante para o Brasil. Essa descoberta poderia acarretar em um melhor aproveitamento econômico do depósito e conseqüente aumento da vida útil das minas ou até mesmo viabilização de novos empreendimentos, o que levaria a uma menor dependência externa, com a redução importação de insumos fosfatados.

REFERÊNCIAS

- ABRAM, M. B. **Potencial e projetos para o fosfato no Brasil**. 2014. Serviço Geológico do Brasil – CPRM. Disponível em:<<http://www.adimb.com.br/simexmin2014/pdfs/14/15H25%20MAISA%20BASTOS%20ABRAM.pdf>>. Acesso em: 28 jul. 2015.
- ALBUQUERQUE, R. O. **Alternativas de processo para concentração do minério fósforo- uranífero de Itatiaia**. 2010. 214 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010.
- ALVES, A.S., COSTA, D. S., MEIRELES, A.C. QUEIROZ, R.D.S. PERES A.E.C. Aplicabilidade dos óleos de maracujá (*passiflora edulis*) e babaçu (*orbignya phalerata*) na flotação de apatita, calcita e quartzo. *In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa e VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology*. Goiânia, 2013.
- ANDEF - Associação Nacional de Defesa Vegetal [homepage on the internet]. São Paulo. Disponível em:<<http://www.andef.com.br/imprensa/noticias/1441-valorizacao-agricola>>. Acesso em: 28 jul. 2015.
- ANDRADE, M. H. C.; Vieira, A. S.; Aguiar, H. F.; Chaves, F. N.; Neves, R. M. P. S.; Miranda, T. L. S.; Salum, A. Óleo do fruto da palmeira macaúba: uma aplicação potencial para indústrias de alimentos, fármacos e cosméticos. *In: II Seminário Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química*. São Paulo, 2006.
- Anglo American Fosfato [site]**. Negócios níquel, nióbio e fosfatos da anglo american registram aumento de produção no quarto trimestre de 2015. Disponível em:<http://brasil.angloamerican.com/imprensa/press-releases/2016/28-01-16?sc_lang=pt-PT>. Acesso em 05 out. 2016.
- BALTAR, C. **Flotação no Tratamento de Minério**. Universidade Federal Pernambuco. Recife, 2008.
- BARBOSA, D. H. B. M. **Automação do Método de Gaudin através do Imagej**. Monografia (Graduação) – Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2014.
- BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. *In: CHAVES, A. P. (Org.). Teoria e Prática no Tratamento de Minérios*. Vol. 4 – Flotação – O Estado da Arte no Brasil. 1ª ed. São Paulo: Signus Editora, 2006.
- BERTON, L. H. C. **Avaliação de populações naturais, estimativas de parâmetros genéticos e seleção de genótipos elite de macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. Tese (Doutorado) – Agricultura Tropical e Subtropical, Instituto Agrônomo, Campinas, 2013.
- BRANDÃO, P. R. G., CAIRES, L. G., QUEIROZ, D. S. B. Vegetable Lipid Oil-Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores. **Minerals Engineering**, v. 7, p. 917-925, 1994.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents**. Elsevier Science & Technology Books, 2007.

CARVALHO, I. S. B. **Saponificação de ácidos graxos e triacilglicerídeos: Avaliação por espectrometria de infravermelho**. 2013. 53 f. Monografia (Especialização) – Programa de Pós – Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

CICONINI, G. **Caracterização de frutos e óleos de polpa de macaúba dos biomas cerrado e pantanal do estado de Mato Grosso do Sul**. 2012. 127 f. Dissertação (Mestrado). Universidade Católica Dom Bosco, Campo Grande, 2012.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação *In: Tratamento de Minérios*, 5ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2010.

COSTA, D. S. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minérios Fosfáticos**. 2012. 191 f. Tese (Doutorado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral. **Sumário Mineral**. Brasília, 2016.

FERRAN, A. P. N. **A mineração e a flotação no Brasil: uma perspectiva histórica**. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2007.

FORTES, I. C. P.; BAUGH P. J. Study of Analytical On-line Pyrolysis of Oils from Macauba Fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M) via GC/MS. **Brazil Chemistry Society**, v. 10, p. 469-477, 1999.

GUIMARÃES JÚNIOR, P. **Influência da granulometria no arraste hidráulico em tubo de Hallimond**. Monografia (Graduação) – Departamento de Engenharia de Minas. Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2014.

GUPTA, A.; YAN, D. S. **Introduction to Mineral Processing Design and Operation**. Perth, Australia, 2006.

IBRAM. Instituto Brasileiro de Mineração. Câmara Mineral do Brasil. **Informações e Análise da Economia Mineral Brasileira**, 5ª ed. 2010. Disponível em:< <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00002806.pdf>>. Acesso em: Março 2015.

LOPES, J. M. **Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita**. 2013. 159 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

LOUREIRO, F. E.L; MONTE, M. B. M; NASCIMENTO, M. Capítulo 7: Fosfato. *In: LUZ, A. B; LINS, F. A. F. Rochas e Minerais Industriais*. 2ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2008.

LUZ, A. B. *In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais*. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2007.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MARÔCO, J. **Análise Estatística com o SPSS Statistics**. 5ª ed. Pero Pinheiro: Editora Rolo & Filhos, 2011.

MARTINS, A. D.; GOULART, S. M.; EVARISTO, A. B.; PIMENTEL, L. D.; GROSSI, J. A. S.; MOTOIKE, S. Y. Teor de óleo, índice de acidez e estabilidade oxidativa de frutos de macaúba provenientes de três regiões do estado de Minas Gerais. *In: V Congresso Brasileiro de Mamona*. Guarapari, ES, 2012.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. *In: Tratamento de Minérios*, 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/ MCT, 2010.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análises**. 2ª ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989.

NOBRE, D. A. C. *et al.* Macaúba: palmeira de extração sustentável para biocombustível. *Colloquium Agrariae*, v. 10, nº 2, p. 92-105, 2014.

NUNES, A. A.; FAVARO, S. P.; GALVANI, F. **Perfil de ácidos graxos em óleo de polpa de macaúba bruto e refinado submetidos a ensaio termoxidativo em diferentes intervalos de tempo**. EMBRAPA, 2013. Disponível em:
<https://www.embrapa.br/en/web/mobile/publicacoes?_buscapublicacao_WAR_pcebusca6_1portlet_titulo=perfil-de-acidos-graxos-em-oleo-de-polpa-de-macauba-bruto-e-refinado-submetidos-a-ensaio-termoxidativo-em-diferentes-intervalos-de-tempo&_buscapublicacao_WAR_pcebusca6_1portlet_publicacaoId=974022&_buscapublicacao_WAR_pcebusca6_1portlet_javax.portlet.action=visualizarPublicacao&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_id=buscapublicacao_WAR_pcebusca6_1portlet&p_p_lifecycle=1>. Acesso em: 12 mar. 2016.

OLIVEIRA, A. L. S.; TORRES, M. A.; FREIRE, S. J.; PEREIRA, T. B.; SANTOS, T. F.; SILVA, V. O.; AZEVÊDO, L. C. Caracterização físico-química da macaúba (*Acrocomia Aculeata Jacq. Lodd.*) cultivada no sertão pernambucano. *In: IV Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte e Nordeste de Educação Tecnológica*. Belém do Pará, 2009.

OLIVEIRA, J. A. **Grau de Saponificação de Óleos Vegetais na Flotação Seletiva de Apatita de Minério Carbonatítico**. 2005. 187 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

OLIVEIRA, J. F. Tendências Evolutivas no Processo de Flotação. *In: FERRAN, A. P. N. A mineração e a flotação no Brasil: uma perspectiva histórica*. Departamento Nacional de Produção Mineral, 2007.

OLIVEIRA, M. S. **Minério fosfático sílico-carbonatado: estudo fundamental**. 2007. 223 f. Tese (Doutorado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA, P. S.; OLIVEIRA, A. C.; PINTO, J.K.S.; COSTA, D. S.; PAIVA, R. S. Influência do método de saponificação de óleo vegetal amazônico na flotabilidade de apatita. *Holos*, v. 3, n. 30, p. 284 – 290, 2014.

- PAULOHILST. **Agricultura é a nossa vida**. 2015. Disponível em: <<http://www.paulohilst.com/agricultura-e-a-nossa-vida.html>>. Acesso em: 20 mar. 2015.
- PERES, A.; ARAÚJO, A. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. *In: CHAVES, A. P. (Org.). Teoria e Prática no Tratamento de Minérios*. v. 4 – Flotação – O Estado da Arte no Brasil. 1ª ed. São Paulo: Signus Editora, 2006.
- PIMENTA, T. V.; ANDRADE, M. H. C.; ANTONIASSI, R. Extração, neutralização e caracterização dos óleos do fruto da macaúba (*Acrocomia Aculeata*). *In: XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química*. Búzios, RJ, 2012.
- REMAPE - Rede Macaúba de Pesquisa. Mineração [homepage on the internet]. Viçosa. Disponível em: <<http://www.macauba.ufv.br/>>. Acesso em: 12 mar. 2016.
- ROCHA, T. W. P. **Estudo sobre a utilização do óleo da castanha de Macaúba como coletor na microflotação de apatita**. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de pós-graduação em gestão organizacional. Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2014.
- RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de caulinita**. 2009. 95 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.
- SAMPAIO, J.; BALTAR, C. Ensaio de Flotação. *In: SAMPAIO, J.; FRANÇA, S.; BRAGA, P. Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais*. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.
- SANTANA, R. C. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. 2007. 166 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2007.
- SANTOS, M. A. **A flotação por ar dissolvido como alternativa ao tratamento de efluente mineral visando ao reuso da água e à melhoria do processo de flotação de apatita**. 2014. 186 f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2014.
- SANTOS, M. A. **Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna**. 2011. 149f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2011.
- SCHNEIDER, C. L. *et al.* Caracterização Tecnológica de Minérios. *In: Tratamento de Minérios*. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.
- SILVA, J. P. P. **Mecanismos de ação do silicato de sódio como depressor em flotação**. 2011. 65 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.

SILVA, T. C. **Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita.** 2014. 136 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de pós-graduação em gestão organizacional. Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2014.

SOUZA, A. L. **Avaliação do desempenho de depressores na flotação direta do minério fósforo-uranífero de Itataia.** 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós – Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2011.

ULIANA, D. **Caracterização mineralógica do minério de fosfato do complexo alcalino de Salitre, MG – Área Fosfertil.** 2010. 210f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, São Paulo, 2010.

VIANA, P. R. M. **Flotação de espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores.** 2006. 224f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIEIRA, M.; LEDO, P. G. S.; LIMA, R. F. S.; PAULO, J. B. A.; BRANDAO, P. R. G. Flotação de calcita a partir de óleos vegetais regionais saponificados como agentes coletores. In: **VI Congresso Brasileiro De Engenharia Química em Iniciação Científica.** Campinas-SP, 2005.

WILLS, B. A.; NAPIER-MUNN, T.J. **Mineral Processing Technology** – An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7^a ed. Elsevier Science & Technology Books, 2006.

ZUPPA, T. **Avaliação das potencialidades de plantas nativas e introduzidas no Cerrado na obtenção de óleos e gorduras vegetais.** 2001. 116f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2001.

APÊNDICE 1 – Planilha de anotação dos resultados.

MICROFLOTAÇÃO EM TUBO DE HALLIMOND

Operador:			Mineral:		pH:	
Coletor:			Granulometria:		Vazão:	
Teste	Concentração (mg/L)	Papel+ afundado (g)	Papel seco afundado (g)	Papel+ flotado (g)	Papel seco flotado (g)	

Operador:			Mineral:		pH:	
Coletor:			Granulometria:		Vazão:	
Teste	Concentração (mg/L)	Papel+ afundado (g)	Papel seco afundado (g)	Papel+ flotado (g)	Papel seco flotado (g)	

Operador:			Mineral:		pH:	
Coletor:			Granulometria:		Vazão:	
Teste	Concentração (mg/L)	Papel+ afundado (g)	Papel seco afundado (g)	Papel+ flotado (g)	Papel seco flotado (g)	

Operador:			Mineral:		pH:	
Coletor:			Granulometria:		Vazão:	
Teste	Concentração (mg/L)	Papel+ afundado (g)	Papel seco afundado (g)	Papel+ flotado (g)	Papel seco flotado (g)	

Operador:			Mineral:		pH:	
Coletor:			Granulometria:		Vazão:	
Teste	Concentração (mg/L)	Papel+ afundado (g)	Papel seco afundado (g)	Papel+ flotado (g)	Papel seco flotado (g)	

APÊNDICE 2 – Resultados para os métodos de saponificação.

Concentração	2,5		5,0	
OPMSF	Média	DP	Média	DP
		81,511	1,823	94,010
pH 8				

Temperatura	Média	DP	Média	DP
60	60,560	2,752	88,102	1,730
70	57,500	3,879	86,540	1,100
80	73,716	1,253	88,463	0,835
90	85,912	1,175	93,845	1,001
100	66,668	1,238	88,290	1,381
pH 8				

Tempo	Média	DP	Média	DP
20	54,189	3,112	87,881	0,374
40	61,822	3,537	89,330	1,085
60	81,289	5,159	90,357	0,426
90	85,912	1,175	93,845	1,001
120	85,051	1,429	93,507	0,611
pH 8				

APÊNDICE 3 – Resultados da microflotação em tubo de Hallimond modificado.

Mineral	Coletores	OPMSF			FLOTIGAM 5806			FLOMIN C9012			OCMSF		
	Concentração	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10
APATITA	0,5	38,577	39,375	5,556	23,158	9,775	9,523	45,728	41,625	9,473	4,678	4,250	4,632
	1,0	90,103	91,723	73,492	67,993	79,939	28,601	91,566	84,987	40,649	6,643	16,170	10,463
	2,5	95,943	94,699	93,752	91,662	81,844	79,28	95,559	94,267	89,374	34,910	30,618	2,628
	5,0	97,078	96,687	96,785	95,782	93,567	90,259	94,215	95,841	89,477	59,440	61,026	5,964
	7,5	97,010	96,293	95,445	95,588	89,404	88,852	95,069	94,650	95,437	81,398	82,534	22,150
	10,0	96,068	96,910	96,248	96,271	96,054	91,550	94,771	95,780	91,723	83,119	78,680	34,777
CALCITA	0,5	16,039	10,226	6,632	7,656	10,645	9,897						
	1,0	22,323	18,212	16,783	32,216	17,098	8,114						
	2,5	45,450	44,835	40,107	84,402	76,054	67,408						
	5,0	95,220	90,059	90,058	94,546	71,095	81,364						
	7,5	95,941	94,152	93,283	97,141	70,270	96,011						
	10,0	97,032	95,892	94,610	96,403	66,764	98,059						
QUARTZO	0,5	-	-	-	-	-	-						
	1,0	-	-	-	-	-	-						
	2,5	29,282	28,260	12,480	31,810	1,413	2,773						
	5,0	32,420	28,120	13,420	12,620	2,697	4,409						
	7,5	25,382	31,340	13,360	45,850	4,321	4,823						
	10,0	29,134	31,250	17,400	42,980	15,990	7,571						

APÊNDICE 4 – Desvio padrão para os resultados.

Mineral	Coletores	OPMSF			FLOTIGAM 5806			FLOMIN C9012			OCMSF		
	Concentração	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10	pH 8	pH 9	pH 10
APATITA	0,5	1,910	2,133	1,267	1,815	0,942	1,176	2,772	1,410	2,278	0,815	0,516	0,815
	1,0	1,633	1,353	4,010	2,312	1,928	0,829	0,978	0,777	2,802	1,699	1,534	1,160
	2,5	0,161	0,544	1,236	6,497	0,741	4,751	0,139	0,503	1,431	6,149	1,447	0,879
	5,0	0,833	1,280	0,036	1,424	1,209	1,798	1,280	0,288	1,495	2,687	4,793	1,816
	7,5	0,382	0,195	1,184	1,245	3,104	6,031	0,719	0,312	1,964	3,496	3,592	5,490
	10,0	0,835	0,210	2,064	0,599	0,197	2,291	1,751	0,243	2,892	4,470	1,547	3,450
CALCITA	0,5	0,659	0,355	0,664	1,550	1,422	1,159						
	1,0	0,767	0,311	0,174	12,552	3,784	8,303						
	2,5	6,629	0,610	0,385	5,579	5,580	9,072						
	5,0	0,589	1,397	0,452	2,176	6,042	2,479						
	7,5	0,490	1,923	0,539	1,047	2,372	0,965						
	10,0	0,371	0,106	0,607	2,365	5,479	0,078						
QUARTZO	0,5	-	-	-	-	-	-						
	1,0	-	-	-	-	-	-						
	2,5	7,811	0,625	1,656	8,467	0,458	0,420						
	5,0	2,975	1,253	1,444	0,666	0,405	2,547						
	7,5	2,203	2,666	2,482	0,749	0,803	0,683						
	10,0	5,503	3,069	2,915	1,973	9,406	0,215						