

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

IZABELA LETÍCIA ALMEIDA DE MORAES

**ANÁLISE TÉCNICA DO POTENCIAL DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO
(*Jatropha curcas L.*) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO DE MINERAIS**

CATALÃO/GO

2017

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS
DE TESES E
DISSERTAÇÕES 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:

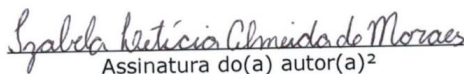
Nome completo do autor: Izabela Letícia Almeida de Moraes

Título do trabalho: Análise Técnica do Potencial do Óleo de Pinhão Manso (*Jatropha curcas L.*) como Coletor na Flotação de Minerais


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)²

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)²

Data: 01 / 06 / 2017

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.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente
- Submissão de artigo em revista científica
- Publicação como capítulo de livro
- Publicação da dissertação/tese em livro

²A assinatura deve ser escaneada.

IZABELA LETÍCIA ALMEIDA DE MORAES

**ANÁLISE TÉCNICA DO POTENCIAL DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO
(*Jatropha curcas L.*) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO DE MINERAIS**

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

2017

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

Almeida de Moraes, Izabela Leticia

ANÁLISE TÉCNICA DO POTENCIAL DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (Jatropha curcas L.) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO DE MINERAIS [manuscrito] / Izabela Leticia Almeida de Moraes. - 2017.

C, 100 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, 2017.

Bibliografia.

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

1. Microflotação. 2. Apatita. 3. Saponificação. 4. Óleo de Pinhão Manso. 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 primeiro (01) de junho de dois mil e dezessete (2017), às 14:00 horas, na sala 215 do Bloco M (Universidade Federal de Goiás/ Regional Catalão), **IZABELA LETÍCIA ALMEIDA DE MORAES**, discente do Programa de Pós-Graduação *Stricto Sensu* em Gestão Organizacional (52001016061P6) pela Universidade Federal de Goiás, expôs, em sessão pública, o exame de defesa da dissertação intitulado **ANÁLISE TÉCNICA DO POTENCIAL DO ÓLEO DE PINHÃO MANSO (*Jatropha curcas* L.) COMO COLETOR NA FLOTAÇÃO DE MINERAIS** para a Comissão de Avaliação composta pelos seguintes docentes: **Dr. André Carlos Silva** (Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional/Universidade Federal de Goiás, Presidente da Comissão), **Dr. Nilson José Fernandes** (Universidade Federal de Goiás, Membro Convidado Externo) e **Dr. Diego Valentim Crescente Cara** (Universidade Federal de Goiás, Membro Convidado Externo). O trabalho da Comissão de Avaliação foi conduzido pelo (a) docente Presidente que, inicialmente, após apresentar os docentes integrantes da comissão, concedeu 30 minutos ao (à) discente candidato (a) para que este (a) expusesse o trabalho. Após a exposição, o (a) 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 (a) no curso de Mestrado Profissional. Como resultado da avaliação, a Comissão de Avaliação deliberou pela:

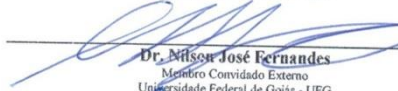
Aprovação do trabalho de defesa

A Comissão de Avaliação declara o (a) discente candidato (a) **APROVADO (A) 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 N° 11/09 é previsto a reprovação quando a Comissão de Avaliação determina que o trabalho apresentado não satisfaz as condições mínimas para ser considerado um trabalho de conclusão de mestrado válido, conforme pareceres circunstanciados em anexo.

A Comissão de Avaliação:

Para uso da Coordenação/Secretaria do PPGCO	
<p> Dr. André Carlos Silva Membro Presidente Universidade Federal de Goiás - UFG</p>	<p> Prof. Dr. Wagner Rosalem Coordenador do Mestrado Profissional no Programa de Pós-Graduação <i>Stricto Sensu</i> em Gestão Organizacional Universidade Federal de Goiás Coord. do Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional-RC/UFG SIAPE: 1563237 - Port. 0321</p>
<p> Dr. Nilson José Fernandes Membro Convidado Externo Universidade Federal de Goiás - UFG</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. Diego Valentim Crescente Cara Membro Convidado Externo Universidade Federal de Goiás - UFG</p>	<p>Observações:</p>
<p> Izabela Letícia Almeida de Moraes Discente Candidato (a) Matricula: 2015-0012</p>	<p>Visto Secretaria:  EX. Defesa n° 20/2017</p>

Catalão, 01/06/2017

AGRADECIMENTO

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (Embrapa), em especial, à Dra. Simone Mendonça, Pesquisadora de Coprodutos e Resíduos da Embrapa Agroenergia Brasília, DF, que contribuíram doando o óleo de pinhão manso para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. André Carlos Silva e a Prof.^a Dra. Elenice Maria Schons Silva, pela valiosa orientação, paciência e dedicação, e que foram excepcionais nos ensinamentos e que me deram essa oportunidade.

Ao Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral por todo apoio. Em especial, agradeço a alguns alunos da graduação da Universidade Federal de Goiás-Regional Catalão, ao aluno Carlos Murilo, Verônica Moraes e Dafne Letícia.

À Universidade Federal de Goiás e aos professores do Programa de Pós-graduação em Tratamento de Minérios que contribuíram, auxiliaram, orientaram minha formação durante esse curso. E a todos os colegas que conheci em sala de aula.

Ao CNPQ, CAPES, FUNAP e CETM, em especial, à FAPEG, pela concessão da bolsa de formação, apoio tão importante durante esse período de constantes despesas. Ao Professor Dr. Denilson da Silva Costa da Universidade Federal do Sul do Pará, pela análise de EDX realizada para as amostras minerais empregadas nesta pesquisa. Ao professor Carlos Pereira por disponibilizar a utilização do laboratório da Universidade Federal de Ouro Preto e à Kelly Ferreira pela realização das medidas de potencial zeta. À Copebrás, na pessoa do engenheiro Ricardo Rezende, pela análise química das amostras minerais utilizadas neste estudo. À Monica Cassola, representante da empresa Clariant, pela doação dos reagentes.

A Universidade Federal de Goiás Regional Catalão e a Unidade Acadêmica Especial de Gestão de Negócios Programa de Pós-Graduação Stricto Sensu Mestrado Profissional em Gestão Organizacional. E aos professores do programa, por todo o conhecimento transmitido e pelo incentivo durante esse mestrado.

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

Aos meus pais Vera Lúcia e Washington Almeida pelo apoio incondicional nos estudos, onde que sempre me incentivaram a correr atrás dos meus sonhos. As minhas irmãs Andréa e Janine, que sempre estiveram ao meu lado me apoiando e me ajudando a crescer.

Agradeço em especial ao meu noivo Vinícius Mendes que sempre acreditou em mim, e em momentos de indecisão, me incentivou e me ensinou a acreditar em mim.

Por último, agradeço a todas as pessoas que de alguma forma direta ou indireta colaboraram com meu aprendizado para a conclusão dessa etapa da minha vida.

MUITO OBRIGADA!

RESUMO

Os solos brasileiros apresentam acidez e em algumas partes são deficientes em nutrientes, como Nitrogênio (N), Fósforo (P) e Potássio (K). Para o solo se tornar mais fértil é indispensável a adubação artificial. O Brasil é mundialmente conhecido por ser um grande produtor de grãos, de acordo com a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB), assumindo o lugar de segundo maior produtor de soja do mundo na safra anos 2015/2016. A apatita é a principal fonte natural de fósforo reconhecido como matéria prima para a fabricação de fertilizantes. A origem da rocha fosfática no Brasil é predominantemente ígnea apresentando uma mineralogia contendo partículas minerais de silicato e carbonato. Devido a esses minerais de ganga presentes na rocha fosfática o processo de flotação se torna indispensável durante o beneficiamento, para separar a apatita dos contaminantes e obter o nível mínimo de impurezas para que os fertilizantes sejam produzidos seguindo as especificações exigidas. A difícil separação dos minérios sílico-carbonatado da apatita se dá à semelhança da química da superfície. O reagente coletor é usado no processo de flotação para auxiliar na separação dos minérios de ganga, em que os ácidos graxos, dentre eles os ácidos graxos saponificados, são os tradicionalmente utilizados, sendo que os ácidos graxos obtidos de óleo vegetal ou animal são a matéria prima principal do coletor. O pinhão manso, vem despertando interesse nacional nos últimos anos por ser uma espécie que apresenta um óleo de excelente qualidade. O cultivo dessa espécie oleaginosa ocorre em várias regiões brasileiras, é uma planta perene e resistente a diversas variações de solo e clima. O pinhão manso se destaca pela capacidade de produção do seu óleo, que chega a 50% de suas sementes, e pela composição lipídica rica em ácidos graxos; seus ácidos majoritários são linoleico, oleico e palmítico. Este estudo tem como objetivo avaliar a seletividade do óleo de pinhão manso utilizado como coletor na flotação apatita, calcita e quartzo. E para ser utilizado como coletor o óleo de pinhão manso foi caracterizado e testado em dois métodos de saponificação, sendo que a espécie vegetal foi saponificada em uma temperatura de aproximadamente 90 °C de modo que no outro método o óleo foi saponificado em temperatura ambiente. As amostras minerais foram analisadas quimicamente por fluorescência de raios-X (FRX), imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV), espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS), difração de raios-X (DRX) e medidas potencial zeta (PZ). As condições dos testes foram obtidas utilizando as concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 7,5; 10,0 mg/L em pH's 8, 9 e 10. Com o objetivo de avaliar a performance do óleo de pinhão manso saponificado foram realizados testes nas mesmas condições com o coletor industrial FLOTIGAM 5806 da empresa Clariant. Os resultados mostram que os coletores do óleo de pinhão manso saponificado a frio (PMSF) apresentaram melhor performance que o óleo de pinhão manso saponificado a quente (PMSQ) e, quando comparados com o Flotigam, os resultados mostraram uma performance semelhante. Os coletores PMSF e PMSQ mostraram que existe seletividade para a apatita e calcita e para o quartzo os coletores não alcançaram recuperação significativa do mineral. Desse modo, conclui-se que o óleo de pinhão manso como coletor apresenta um potencial para a flotação de apatita.

Palavras-chave: Microflotação; Apatita; Saponificação; Óleo de Pinhão Manso.

ABSTRACT

Brazilian soils present acidity and in some parts are deficient in nutrients such as Nitrogen (N), Phosphorus (P) and Potassium (K). For the soil to be arable it is indispensable the artificial fertilization. Brazil is known worldwide for being a major producer of grains, according to the National Company of Supply (CONAB), assuming the position of the second largest soybean producer in the world in the harvest years 2015/2016. Apatite is the main natural source of phosphorus recognized as a raw material for the manufacture of fertilizers. The origin of the phosphate rock in Brazil is predominantly igneous, presenting a mineralogy containing silicate and carbonate mineral particles. Due to these gangue minerals present in the phosphate rock the flotation process becomes indispensable during the processing, to separate the apatite from the contaminants and to obtain the minimum level of impurities so that the fertilizers are produced to the required specifications. The difficult separation of the silica-carbonate ores from apatite occurs in the similarity of surface chemistry. The collecting reagent is used in the flotation process to aid in the separation of barley ores, in which the fatty acids, among them the saponified fatty acids, are those traditionally used, and the fatty acids obtained from vegetable or animal oil are matter Collector master prime. *Jatropha curcas* L., known as jatropa (*Jatropha curcas* L.), has been arousing national interest in recent years because it is a species with excellent oil quality. The cultivation of this oleaginous species occurs in several Brazilian regions, is a perennial plant and resistant to several variations of soil and climate. *Jatropha* stands out for the production capacity of its oil, which reaches 50% of its seeds, and for the lipid composition rich in fatty acids; Its major acids are linoleic, oleic, and palmitic. This study aims to evaluate the selectivity of the jatropa oil used as collector in the apatite, calcite and quartz flotation. And to be used as a collector the jatropa oil was characterized and tested in two methods of saponification, and the plant species was saponified at a temperature of approximately 90 °C so that in the other method the oil was saponified at room temperature. The mineral samples were chemically analyzed by X-ray fluorescence, scanning electron microscope (SEM) images, X-ray dispersive energy (EDS) spectrometry and potential zeta measurements. The test conditions were obtained using the concentrations of 1.0; 2.5; 5.0; 7.5; 10.0 mg / L in pH's 8, 9 and 10. In order to evaluate the performance of saponified jatropa oil, tests were carried out under the same conditions with the industrial collector FLOTIGAM 5806 from Clariant. The results show that cold saponified jatropa oil (PMSF) was better than hot saponified jatropa oil (PMSQ) and, when compared to the Flotigam, the results showed a similar performance. The PMSF and PMSQ collectors showed selectivity for apatite and calcite and for quartz collectors did not achieve significant recovery of the mineral. Thus, it can be concluded that jatropa oil as a collector has a potential for apatite flotation.

Keywords: Microflotation; Apatite; Saponification; *Jatropha curcas* L.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo	20
Figura 2- Arbusto e fruto do pinhão manso (<i>Jatropha curcas</i> L.).....	28
Figura 3 - Semente madura de pinhão manso. (A) - Semente fechada. (B) Semente aberta....	29
Figura 4 - Levantamento da situação do pinhão manso no Brasil.....	30
Figura 5 - Perfil dos ácidos graxos presente no óleo de pinhão manso.....	31
Figura 6 - Teor estimado de óleo e produtividade para diversas oleaginosas	33
Figura 7 - Mapa da localização das instituições participantes do projeto BRJATROPHA	35
Figura 8 - Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso	37
Figura 9 - Ácidos carboxílicos	47
Figura 10 - Reação de saponificação	50
Figura 11 - Tubo de Hallimond	52
Figura 12 - Tubo de Hallimond modificado utilizado nos testes de microflotação	62
Figura 13 - Comparação da composição lipídica do óleo de pinhão manso e demais óleos utilizados na microflotação.....	67
Figura 14 - Imagens obtidas por MEV para amostras de apatita (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).	70
Figura 15 - Imagens obtidas por MEV para amostras de calcita (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).	71
Figura 16 - Imagens obtidas por MEV para amostras de quartzo (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).	72
Figura 17 - Resultados da difração de raios-X para as amostras de (a) apatita, (b) calcita e (c) quartzo.....	73
Figura 18 - Potencial zeta para as amostras de apatita, calcita e quartzo.	75
Figura 19 - Recuperação da apatita em função do pH 8 variando as concentrações e os coletores	76
Figura 20 - Recuperação da apatita em função do pH 9 variando as concentrações e os coletores	77
Figura 21 - Recuperação da apatita em função do pH 10 variando as concentrações e os coletores.....	78
Figura 22 - Recuperação da calcita em função do pH 8 variando as concentrações e os coletores	81
Figura 23 - Recuperação da calcita em função do pH 9 variando as concentrações e os coletores	82
Figura 24 - Recuperação da calcita em função do pH 10 variando as concentrações e os coletores	83
Figura 25 - Recuperação do quartzo em função do pH 8 variando as concentrações e os coletores	85
Figura 26 - Recuperação do quartzo em função do pH 9 variando as concentrações e os coletores	86
Figura 27 - Recuperação do quartzo em função do pH 10 variando as concentrações e os coletores.....	87

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Grupo da Apatita	24
Tabela 2 - Grupo de minerais e seus respectivos coletores	27
Tabela 3 - Condições dos ensaios de microflotação	64
Tabela 4 - Comparação do óleo de pinhão manso com outros óleos utilizados em testes de microflotação	66
Tabela 5 - Resultados de ensaios de determinação da massa específica dos minerais.....	68
Tabela 6 - Resultados da análise química para as amostras minerais por fluorescência de	69
Tabela 7 - Análise de variância da apatita com PMSF - ANOVA	79
Tabela 8 - Análise de variância da apatita com PMSQ - ANOVA	79
Tabela 9 - Análise de variância da apatita com Flotigam 5806 - ANOVA.....	80
Tabela 10 - Análise de variância da calcita com PMSF - ANOVA	84
Tabela 11 - Análise de variância da calcita com PMSQ - ANOVA.....	84
Tabela 12 Análise de variância da calcita com Flotigam 5806 - ANOVA	84
Tabela 13 - Análise de variância do quartzo com PMSF - ANOVA	88
Tabela 14 - Análise de variância do quartzo com PMSQ - ANOVA.....	88
Tabela 15 - Análise de variância da quartzo com Flotigam 5806 - ANOVA	88

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- % NaOH – concentração de NaOH livre, em percentual
- ANOVA – Análise de Variância
- DRX – difração de raios-X
- EDS – espectrometria de energia dispersiva de raios-X
- FRX – espectrometria de fluorescência de raios-X
- I.A. – Índice de acidez (mg KOH/ g amostra)
- I.s. – Índice de saponificação (mg KOH/ g amostra)
- G.s. – grau de saponificação (%)
- LaMPPMin – Laboratório de Modelamento e Pesquisa de Processamento Mineral
- MA – massa de mineral afundado (g)
- MAPA – ministério da agricultura, pecuária e abastecimento
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- MF – massa de mineral flotado (g)
- MNaOHreagida – massa de NaOH reagida (g)
- NNaOH – a normalidade da solução de NaOH
- PMSQ – óleo de pinhão manso saponificado a quente
- PMSF – óleo de pinhão manso saponificado em temperatura ambiente
- Pa – probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar
- Pc – probabilidade de colisão partícula-bolha
- Pf – probabilidade da flotação
- pH – potencial hidrogeniônico
- PCZ – ponto de carga zero
- $\rho_{\text{sólido}}$ – densidade o mineral
- p1 – Peso picnômetro vazio e seco (g)
- p2 – Peso do picnômetro e da amostra (g)
- p3 – Peso do picnômetro com a amostra e cheio de água (g)
- p4 – Peso do picnômetro cheio de água (g)
- R – Recuperação
- θ – ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha (graus)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivos Específicos	17
3 JUSTIFICATIVA	18
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
4.1 Fósforo.....	19
4.1.1 Origem E Depósitos De Fósforo	21
4.1.2 Apatita	22
4.1.3 Processamento Da Rocha Fosfática.....	24
4.1.4 Minerais Flotáveis Com Sais De Ácidos Graxos	26
4.3.1 Pinhão Manso (<i>Jatropha curcas L.</i>)	28
4.3.2 Composição Dos Ácidos Graxos E Seu Potencial.....	30
4.3.3 Potencial Socioeconômico Do Pinhão Manso.....	32
4.4 Conceito E Aplicação De Flotação - Fenômenos Interfaciais.....	35
4.4.1 Flotação	38
4.4.2 Etapas do Processo de Flotação.....	41
4.5 Reagentes Utilizados Na Flotação	44
4.5.1.1 Ácidos Graxos	46
4.5.1.2 Utilização Do Óleo Na Flotação De Minerais Fosfáticos.....	48
4.5.1.3 Óleos Vegetais Como Coletores.....	49
4.5.1.4 Saponificação.....	50
4.5.1.5 Ensaios De Microflotação	51
4.6 Espumantes.....	52
4.7 Modificadores.....	53
5 METODOLOGIA.....	54
5.1 Extração e Filtragem do Óleo de Pinhão Manso	54
5.2 Caracterização do Óleo de Pinhão Manso.....	55
5.2.1 Índice De Acidez	55
5.2.2 Índice De Saponificação.....	55
5.2.3 Grau de Saponificação (Gs).....	56
5.2.4 Cromatografia Gasosa	58
5.3 Saponificação Do Óleo De Pinhão Manso	58
5.3.1 Saponificação Do Óleo A Quente	58
5.3.2 Saponificação do Óleo em Temperatura Ambiente.....	59
5.4 Preparação dos Minerais.....	59
5.4.1 Picnometria.....	60
5.4.2 Fluorescência de Raios-X.....	61
5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	61
5.4.4 Difração de Raios-X	61
5.4.5 Potencial Zeta	61
5.5 Ensaios de Microflotação	62

5.6 Comparação da Recuperação Para Os Coletores PMSF, PMSQ e Flotigam 5806.....	64
5.7 Análise Estatística - ANOVA.....	64
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
6.1 Caracterização do Óleo de Pinhão Manso.....	66
6.2 Caracterização Dos Minerais.....	68
6.2.1 Picnometria.....	68
6.2.2 Fluorescência de raios-X	68
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS).....	69
6.2.4 Difração de Raios-X	72
6.2.5 Potencial Zeta	74
6.3 Testes de Microflotação.....	75
6.3.1 Apatita	75
6.3.2 Calcita.....	80
6.3.3 Quartzo	85
7 CONCLUSÕES	90
8 REFERÊNCIAS	91

1 INTRODUÇÃO

O fósforo é um mineral não metálico, contido nas rochas de origem sedimentares, ígneos e bioenergéticos (SOUZA e FONSECA, 2008). É possível afirmar que as rochas de origem ígnea brasileira correspondem, em geral, a minérios mais complexos e a variedade mineralógica predominante é a fluorapatita, existindo também carbonatoapatita e hidroxapatita, associadas a fosfatos secundários, magnetita, goethita, limonita, micas, minerais de nióbio, titânio e bário. Compreende-se que as maiores reservas estão localizadas no Complexo Carbonatítico de Catalão-GO e Barreiro-MG (RIBEIRO, 2008). As rotas de processo mais adequadas para se concentrar um determinado minério fosfático dependem da origem do mesmo, assim como da natureza dos minerais de ganga (silicatos, carbonatos ou óxidos), que precisam ser separados da apatita. (SANTANA, 2011).

O fósforo obtido a partir da extração de rochas fosfáticas, também conhecidas como fosforite, constitui-se em uma fonte não renovável. Juntamente com o nitrogênio e o potássio, forma um clássico trio de nutrientes essenciais para as plantas, utilizados para garantir elevados rendimentos das culturas agrícolas. O fósforo é um ametal que pertence ao grupo do nitrogênio e ocorre na natureza normalmente como fosfato, nas chamadas rochas fosfáticas, como as apatitas, que contêm também o cálcio e desempenham um papel importante nas atividades econômicas (PANTANO *et al.*, 2016).

Ressalte-se que a eficiência de um fertilizante é a sua capacidade de fornecer ao sistema solo-planta os nutrientes de que é portador, refletindo na produtividade do sistema, ou, em outras palavras, na relação entre o rendimento da cultura e a quantidade de unidades do nutriente (KAMINSKI e PERUZZO, 1997).

Segundo Horta (2013), por ser um dos maiores produtores de *commodities* agrícolas do mundo, o Brasil é um grande consumidor de fertilizantes, o que realça a importância da produção local de concentrados de apatita (fosfato) com qualidade adequada a especificações de mercado e custo compatível com padrões de produtividade internacional.

Para Oliveira. M (2007), as principais impurezas no minério fosfático são calcita, dolomita, óxidos de ferro, de alumínio ou de magnésio, sílica e cloro. Entretanto, o concentrado de minério fosfático deve possuir quantidade mínima em termos de impurezas para que sejam produzidos fertilizantes seguindo as especificações exigidas. Segundo Ministérios da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) (2017), a composição média de impurezas permitidas no concentrado fosfático para fertilizantes minerais simples é de 13% de $(Mg(C_2H_3O_2)_2)$ e 20% de SiO_2 .

Dentre essas impurezas, os carbonatos têm um impacto considerável na operação e custo de produção do ácido fosfórico. Além disso, uma grande quantidade de carbonatos implica em um consumo maior de ácido sulfúrico na solubilização do fosfato. O magnésio, ou seja, a dolomita é a impureza mais indesejável no minério fosfático por apresentar efeito negativo na taxa de filtração e na capacidade do filtro. Além de aumentar a viscosidade do ácido superfosfórico, a dolomita diminui a quantidade de P_2O_5 solúvel durante a acidulação (PENG e GU, 2005 *apud* Oliveira. M, 2007).

A produção de ácido fosfórico também pode ser prejudicada pelos silicatos, em que ocorre a reação do ácido sulfúrico com o flúor presente na rocha formando ácido fluorídrico (HF). O ácido fluorídrico, por sua vez, reage com a sílica (SiO_2) presente na rocha fosfática formando tetrafluoreto de silício (SiF_4). Os gases SiF_4 gerados no processo, altamente tóxico, são direcionados para um sistema de lavadores de gases, onde o gás é absorvido por água gerando ácido fluossilícico líquido (H_2SiF_6) (MONTEIRO, 2008).

A separação desses minerais é difícil devido, principalmente, à semelhança das suas propriedades químicas de superfície. Com isso, a flotação do minério sílico-carbonatado tem baixa seletividade (calcita/apatita e dolomita/apatita) frente a vários reagentes, dentre eles, os ácidos graxos, tradicionalmente utilizados na flotação direta de fosfato (OLIVEIRA. M, 2007).

A flotação mineral é uma das mais importantes operações na indústria de processamento mineral, usada com o objetivo de separar e concentrar partículas de valor e obter o concentrado de elevado teor (MARTINEZ e URUBE, 2008). As partículas minerais a serem flotadas devem se ligar às bolhas. Este contato bolha - partícula é orientada, dentre outros fatores, pela alteração das propriedades interfaciais do mineral e da bolha de ar através da adição de reagentes químicos. Uma vez que a maioria dos minerais úteis é de caráter hidrofílico, reagentes como os coletores são empregados para deixar a superfície hidrofóbica, tornando possível a flotação (OLIVEIRA. M, 2007).

Para Abouzeid (2008), a baixa seletividade da separação entre apatita e carbonatos por flotação tem sua explicação no fato de que os coletores normalmente utilizados (ácidos graxos saponificados) são adsorvidos na superfície da apatita em função da presença do íon cálcio, que também está presente na calcita e da dolomita. Por essa razão, os coletores normalmente utilizados também agem sobre esses carbonatos, induzindo sua flotação contaminante com a apatita.

Os coletores utilizados na flotação podem ser aniônicos (sulfidrílicos ou oxidrílicos) ou catiônicos (aminas e seus sais). Dentre os oxidrílicos, pode-se destacar a família dos carboxílicos, que contém os ácidos graxos, que apresentam grande destaque na literatura como

coletores no processo de flotação. Estes podem ser encontrados em óleos de origem vegetal e animal (BALTAR, 2008).

O pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) é uma planta de ampla adaptação edafoclimática, produtora de grãos ricos em óleo e com bom potencial produtivo, que também tem despertado o interesse devido à qualidade do óleo de seus grãos para a produção de biodiesel (DEUS, 2010). O cultivo dessa espécie oleaginosa ocorre em várias regiões brasileiras, é uma planta perene e resistente às diversas variações de solo e clima. Essa espécie foi trazida para o Brasil para ser utilizada como cerca viva e para produção de óleo em pequena escala (ROSADO *et al.*, 2010).

O pinhão manso tem sido considerado como uma alternativa de interesse, juntamente com esforço e investimentos políticos e privados. Está em processo de expansão de cultivo caracterizado pela iniciativa privada de plantio comercial e por ações técnico-científica de domesticação objetivando transformá-la em espécie cultivada, com bases científicas (DURÃES e LAVIOLA, 2010).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Fazer uma avaliação técnica do desempenho do óleo de pinhão manso no processo de flotação de apatita, verificando seu potencial para ser utilizado como coletor de apatita e comparar sua recuperação a minerais puros de calcita e quartzo.

2.2 Objetivos específicos

- ❖ Comparar a recuperação do óleo de pinhão manso como coletor em dois métodos de saponificação, a quente (90°C) e em temperatura ambiente;
- ❖ Comparar a recuperação dos coletores para os minerais apatita, calcita e quartzo para verificar a seletividade do óleo de pinhão manso;
- ❖ Verificar a influência da concentração do coletor e do pH na recuperação dos minerais;
- ❖ Comparar a eficiência do coletor, óleo de pinhão manso com o Flotigam 5806.

3 JUSTIFICATIVA

Visando reconsiderar a origem, o custo e a demanda de insumos utilizados pelas indústrias de beneficiamento mineral, aumentaram-se estudos em busca de reagentes alternativos para a etapa de flotação no processamento mineral. As dificuldades da separação da apatita do minério sílico-carbonatado são atribuídas à similaridade das suas propriedades químicas de superfície. Para auxiliar na alteração das propriedades interfaciais do mineral a adição de reagente é extremamente necessária, pois os reagentes coletores atuam de forma a modificar ou realçar as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas das espécies minerais.

Os ácidos graxos é a matéria prima principal dos coletores, encontrados em óleos de origem animal e vegetal e no Brasil é encontrada uma grande variedade de oleaginosas. Uma dessas espécies é o pinhão manso que apresenta um óleo rico em ácidos graxos, suas sementes proporcionam uma alta produtividade de óleo, baixo custo de produção, são resistentes ao estresse hídrico e não fazem parte da alimentação humana e animal.

O óleo de pinhão manso se destaca como potencial coletor no processo de flotação, pois apresenta características apropriadas para ser usado nesse processo, já quanto aos aspectos socioeconômicos contribui com renda extrafamiliar, pois é uma cultura que se enquadra para a consorciação de culturas, adapta-se a solos pouco férteis e a clima desfavorável. E ainda atende às demandas ambientais pelo fato de reduzir as emissões de CO₂ e conter enxofre em valores inexpressivos.

Esse trabalho apresenta grande importância acadêmica, pois se trata de um trabalho inovador não sendo encontrados nas literaturas a utilização do óleo de pinhão manso como coletor na flotação. Deste modo, a busca por técnicas inovadoras no setor mineral com a utilização do óleo de pinhão manso como coletor trará vantagens para as indústrias através da redução de custos, ligado a uma produção mais sustentável.

Assim, com intuito de buscar uma nova aplicação para o óleo de pinhão manso juntamente com a necessidade do setor mineral em busca de novos reagentes coletores que possam proporcionar menos impacto ao meio ambiente. No entanto, a comprovação da eficiência do óleo de pinhão manso como coletor comprovará que a pesquisa contribuirá com um novo coletor para o setor mineral, aplicando uma nova utilidade a um óleo que vem se destacando tanto no Brasil.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão apresentados a teoria da rocha fosfática, mostrando a importância e necessidade da separação da apatita dos silício-carbonatados, da flotação, que é o processo mais utilizado para a separação desses minerais, e da espécie pinhão manso, apresentando o potencial do seu óleo como coletor e seus impactos socioeconômico.

4.1 Fósforo

O fósforo ocorre naturalmente como fosfato, sendo reativo com diversos compostos importantes. É um elemento não metálico, não encontrado livre na natureza e é importante pelas suas funções e pelo papel que desempenha na vida animal e vegetal (NUNES, 2009).

Foi descoberto em meados do século XVII e a partir daí tem sido utilizado para as mais variadas finalidades, dentre elas, aumentar a eficiência de lâmpadas com relação ao consumo de energia e luminosidade produzida. Atualmente, desempenha um papel importante nas atividades econômicas, principalmente na gestão da produção agrícola, em que é aplicado nos solos para fins de fertilização (ASHLEY *et al.*, 2011; SCHOLZ e WELLMER, 2013).

O fósforo é também indispensável na realização das funções vitais dos seres vivos, uma vez que participa na formação do material genético (DNA), na fotossíntese, nas moléculas que armazenam energia (ATP), nos tecidos ósseos e nos dentes. A carência de fósforo no homem é responsável pela falta de apetite, inibição do crescimento, menor fertilidade, entre outros. Dessa forma, o fósforo constitui-se um elemento fundamental para a vida, não havendo substituto sintético, e sem ele não seria possível o rápido desenvolvimento da agricultura (SANTOS, 2010).

Uma das aplicações mais importantes do fósforo é na produção de fertilizantes, em que participa como macronutriente primário juntamente com o nitrogênio e o potássio. Além dessa aplicação, nota-se que os sais fosfatados também são usados na fabricação de detergentes sintéticos (polifosfato de sódio) e em dentifrícios (fosfato de cálcio). Ainda se utilizam fosfatos condensados no tratamento de águas para fins industriais, dentre outras aplicações (OLIVEIRA, M, 2007).

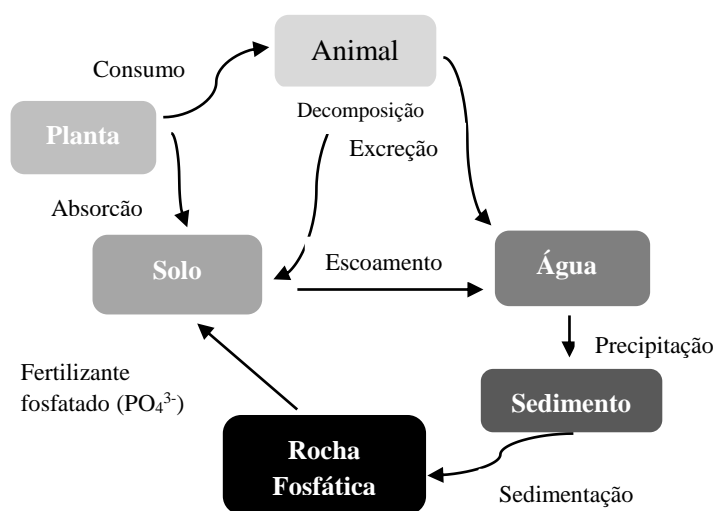
A utilização direta na agricultura de fosfatos naturais brasileiros tem como principal restrição a baixa reatividade dos mesmos. No entanto, tem se observado o uso de fosfatos naturais como fosfatagem corretiva, com aplicação sobre toda a área, visando corrigir parcialmente a carência de P dos latossolos, enquanto a adubação com a fonte solúvel, nos

sulcos de plantio, se encarrega do suprimento de P mais imediatamente. Uma das condições favoráveis à solubilização de fosfatos naturais apatíticos é sua aplicação em solos ácidos (LOUREIRO e MELAMED 2006).

O ritmo de produção necessário para suprir de alimentos uma população que aumenta explosivamente passou a exigir o seu crescente emprego na agricultura. Carência de fertilizantes fosfatados nos terrenos de cultura traduz-se em atraso de crescimento e fraco desenvolvimento das plantas, isto é, rendimento e produção agrícolas reduzidos (LOUREIRO e NASCIMENTO, 2003). Como resultado da demanda crescente por alimentos, foi observado entre os anos 1950 e 2000 um aumento da ordem de seis vezes no uso de fertilizantes fosfatados estabelecendo-se uma relação de grande dependência da sociedade com relação ao fósforo e estimulando a utilização anual de milhões de toneladas de fertilizantes com o objetivo de suprir uma crescente demanda mundial de alimento, que poderá vir a ser significativamente afetada em função da escassez anunciada (DESMIDT *et al.*, 2015).

O ciclo natural do fósforo é baseado na decomposição de plantas e animais que ocasionam a liberação do P para o solo, vide Figura 1. No entanto, com o acentuado crescimento do setor produtivo agrícola, a reposição natural de fósforo para o solo se mostra como uma alternativa lenta e desfavorável do ponto de vista de balanço de massas, tornando necessária a adição de fertilizantes fosfatados (PANTANO *et al.*, 2016).

Figura 1 - Ciclo biogeoquímico do fósforo



Fonte: Pantano *et al.* (2016).

Segundo Loureiro *et al.* (2008), rochas fosfáticas são designadas como rochas ricas em minerais do grupo apatita. No Brasil, as rochas fosfáticas apresentam teores de P_2O_5 que oscilam

entre 5% e 22%. Após o beneficiamento, o concentrado fosfático atinge teores de P_2O_5 que variam de entre 32% e 38%.

4.1.1 Origem e Depósitos de Fósforo

O fósforo está contido nas rochas de depósitos de origens sedimentares e ígneas que são constituídos principalmente por minérios apatíticos e fosforitos, e depósitos de origem biogenética. Os depósitos sedimentares e os depósitos de origem ígnea são os mais importantes do ponto de vista econômico. Os depósitos biogenéticos são concentrações orgânicas nitrogenadas, originadas pelos dejetos de aves, e se constituem como de menor importância econômica (NUNES, 2009).

Os depósitos mundiais de fosfato podem ser divididos em três grupos, em função de sua origem (BORN e KAHN, 1990):

- ❖ Depósitos de origem sedimentar marinha: caracterizam-se pela presença de fosforito (rocha sedimentar contendo apatita e/ou colofana e outros minerais fosfáticos associados à areia e à argila). Os principais exemplos destes depósitos encontram-se nos EUA (Flórida) e no norte da África (Marrocos e Tunísia). No Brasil, enquadram-se neste tipo de depósito as jazidas de Olinda e as de Patos de Minas (metasedimentar), contudo, com dificuldades maiores de concentração da apatita;
- ❖ Depósitos de origem ígnea: correspondem em geral a minérios complexos, localizados em áreas geralmente restritas. A variedade mineralógica predominante é a fluorapatita, existindo também carbonatoapatita e hidroxiapatita, associadas aos fosfatos secundários: magnetita, goethita, limonita, micas, minerais de nióbio, titânio e bário. As reservas de minério fosfático existentes no Brasil são, em geral, derivadas geologicamente deste tipo de rocha (Tapira, Araxá, Catalão, etc.);
- ❖ Depósitos biogenéticos: depósitos orgânicos nitrogenados, originados pelos dejetos de aves. Estes depósitos são de menor importância econômica.

Na situação econômica global, com relação ao suprimento de matérias-primas de fosfato, o mais importante tipo de minério é o sedimentar, entretanto, no Brasil, a maior produção de concentrados apatíticos vem de depósitos ígneos, associados a rochas vulcânicas carbonáticas. O intemperismo químico atuante, o clima e o tempo de exposição aos agentes intempéricos agindo sobre essas rochas resultam em um grau de intemperismo. Como consequência, a composição da camada de rochas fosfáticas é extremamente complexa, devido

ao alto grau de alteração sofrido. Isso faz com que tecnologias de lavra, separação e concentração mais específicas e eficientes sejam necessárias para a obtenção do fósforo presente nos minérios fosfáticos ígneos (PAPINI, 2000).

As reservas mundiais de rocha fosfática atingem a cifra de 47 bilhões de toneladas, correspondendo a 281 anos do consumo atual. Estas são muito concentradas, com apenas três países, Marrocos, China e Estados Unidos detendo quase 75% das mesmas, sendo inexpressivas as reservas brasileiras. Segundo números oficiais, o Brasil detém, em 2007, 319 milhões de toneladas de contido em P_2O_5 em reservas medidas mais indicadas, localizadas em Minas Gerais (67%), Goiás (14%) e São Paulo (6%). A principal jazida se encontra em Tapira (MG), seguida das reservas de Patos de Minas (MG), Araxá (MG), Catalão (GO) e Cajati (SP). As pesquisas em curso poderão ampliá-las para 350 milhões de toneladas.

O Brasil é o sexto maior produtor mundial de concentrado de rocha fosfática. A partir desse concentrado é produzido o ácido fosfórico que, por sua vez, atende à preparação de fertilizantes, dentre outros produtos. As rochas fosfáticas extraídas em procedimentos de mineração são atacadas com ácido sulfúrico e geram um líquido que é denominado concentrado de rocha fosfática. Tal produto é enriquecido em teor de superfosfato simples (P_2O_5) e contém menos impurezas em comparação à rocha bruta (PANTANO *et al.*, 2016).

O esgotamento das reservas com maior viabilidade econômica é acompanhado de uma relativa diminuição na qualidade das rochas fosfáticas remanescentes, caracterizada pelo incremento na quantidade e diversidade de impurezas (carbonatos, silicatos e metais pesados) havendo, adicionalmente, um aumento no preço da rocha fosfática e também dos produtos obtidos a partir da mesma (DESMIDT *et al.*, 2015). Na medida em que houver uma elevação no custo das rochas fosfáticas haverá uma diminuição na demanda e um incremento na busca por alternativas de recuperação do fósforo. Novas estratégias para mineração serão favorecidas e possivelmente novos depósitos de rochas fosfática deverão ser explorados. Tal quadro poderá implicar em um afastamento temporal da linha de esgotamento das jazidas de rocha fosfática (KUMMU, *et al.*, 2012; VAN VUUREN *et al.*, 2010).

4.1.2 Apatita

O minério de fósforo, conhecido por rocha fosfática ou fosfato natural, quando em quantidade e concentração suficientes forma depósitos de valor econômico, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita (LOUREIRO *et al.*, 2008).

As apatitas, grupo mineral de maior importância como fonte de fósforo, apresentam a fórmula simplificada $\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$, podendo ocorrer diversas substituições atômicas; dentre elas, urânio, terras-raras, estrôncio, e sódio no lugar de cálcio; cálcio, silício, vanádio, alumínio e enxofre nas posições do fósforo; e cloro, carbono e hidroxila no lugar do flúor (PAPINI, 2000).

As peculiaridades de cada jazida de fosfato brasileira são fatores decisivos no desenvolvimento de novas tecnologias que processem e produzam concentrados com qualidade confrontável com os do mercado internacional. Isso porque os depósitos ígneos, fortemente representados pelo Brasil, apresentam uma mineralogia bastante complexa, com teor de P_2O_5 , elevado teor de carbonatos e pouca uniformidade (SANTOS, 2010).

Devido à grande quantidade de substituições e aos diversos meios de formação, a composição química das apatitas e suas propriedades de superfície variam muito de um minério para outro, ou seja, de depósito para depósito. Devido a esse fato, pode-se notar diferentes respostas à flotação de apatitas de diversas localidades (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976).

Habitualmente contém mais de um tipo de fosfato, sendo os mais comuns os fosfatos de cálcio do grupo da apatita. Quando em quantidades e concentração suficiente, formam depósitos de valor econômico. Estes minérios podem então ser utilizados diretamente, ou após beneficiamento, na manufatura de produtos comerciais (LOUREIRO e MELAMED 2006).

Apatita é um nome genérico para vários fosfatos. O mineral mais frequente do grupo da apatita é a fluorapatita e muitas vezes o termo é utilizado como sinônimo. O grupo dos minerais apatíticos inclui uma ampla família de minerais. A Tabela 1 mostra os minerais em que consistem as apatitas (CHULA, 2004).

Tabela 1 - Grupo da Apatita

Mineral	Composição Química
Flourapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Cloroapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$
Carbonatohidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3(\text{OH})$
Carbonatofluorapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4, \text{CO}_3)_3\text{F}$
Esvabita	$\text{Ca}_5(\text{As}_5\text{O}_4)_3\text{F}$
Turneaureita	$\text{Ca}_5[(\text{As}, \text{P})\text{O}_4]_3\text{Cl}$
Johnbaumita	$\text{Ca}_5(\text{AsO}_4)_3(\text{OH})$
Fermorita	$(\text{Ca}, \text{Sr})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3(\text{OH})$
Fluorcafita	$\text{Ca}(\text{Sr}, \text{Na}, \text{Ca})(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ce})_3(\text{PO}_4)_3\text{F}$
Estrôncioapatita	$(\text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$
Belovita - (Ce)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{Ce}, \text{La})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Belovita - (La)	$\text{Sr}_3\text{Na}(\text{La}, \text{Ce})(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH})$
Alforsita	$\text{Ba}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Morelandita	$(\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Pb})_5(\text{AsO}_4, \text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Hedifana	$\text{Pb}_3\text{Ca}_2(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Piromorfita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Mimetita	$\text{Pb}_5(\text{AsO}_4)_3\text{Cl}$
Clinomimetita	$\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$
Vanadinita	$\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$

Fonte: Chula (2004).

O grupo de minerais apatíticos constitui uma ampla família de minerais. Nos jazimentos de origem sedimentar predominam as apatitas tipo carbonatoapatita e carbonato-fluorapatita, enquanto que as variedades fluorapatita, hidroxiapatita e mais raramente cloroapatita prevalecem nas jazidas magmáticas. As apatitas brasileiras, em sua maioria, são constituídas por uma mistura entre fluorapatita e hidroxiapatita, porém, carbonato-fluorapatita e carbonatoapatita também são constituintes significativos (CHULA, 2004).

4.1.3. Processamento da Rocha Fosfática

O beneficiamento do minério fosfático depende do tipo de minério, ígneo ou sedimentar, e da natureza das impurezas, silicatos ou carbonatos, a serem removidas. No caso de minérios fosfáticos ígneos, a remoção da ganga de silicatos é normalmente realizada mediante flotação de fosfato na faixa de pH alcalina, usando ácido graxo como coletor. Minérios sedimentares, no entanto, requerem um estágio adicional de flotação envolvendo o uso de aminas graxas para remoção do quartzo (ZHONG *et al.*, 1993).

Segundo Luz e Lins (2004), processamento de minérios consiste de operações aplicadas aos bens minerais visando modificar a granulometria, a concentração relativa das espécies minerais presentes ou a forma, sem, contudo, modificar a identidade química ou física dos minerais. Há, no entanto, autores que defendem um conceito mais amplo para o tratamento, como sendo um processamento no qual os minerais podem sofrer até alterações de ordem química, resultantes de simples decomposição térmica ou mesmo de reações típicas geradas pela presença do calor. A aglomeração (sinterização e pelletização) de minérios finos, ustulação e calcinação são consideradas, dentro desse conceito, como tratamento de minérios; preferimos considerá-las como sendo operações pirometalúrgicas. As operações unitárias são assim classificadas:

- ❖ Cominuição: britagem e moagem;
- ❖ Peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonação, classificador espiral);
- ❖ Concentração: gravítica, magnética, eletrostática, concentração por flotação etc.
- ❖ Desaguamento: espessamento e filtração;
- ❖ Secagem: secador rotativo, spray dryer, secador de leito fluidizado;
- ❖ Disposição de rejeito.

Em casos de presença de ganga silicatada e carbonatada a flotação é a técnica geralmente utilizada com este propósito. A flotação é o tratamento mais utilizado para concentrar fosfato de baixos teores embora existam diversas variedades na técnica dada as enormes diferenças na composição mineral de depósitos distintos. Normalmente, o tipo de minério é o que determina os reagentes utilizados, o número de estágios e os parâmetros operacionais da flotação (HERNÁNDEZ *et al.*, 2004). A etapa de concentração corresponde à remoção da maior parte da ganga presente no minério, a qual depende basicamente de três itens (GUIMARÃES, 1995):

- ❖ Liberação física das espécies minerais, isto implica que uma partícula deve apresentar, idealmente, uma única espécie mineralógica;
- ❖ Existência de propriedade diferenciadora, seja natural ou induzida;
- ❖ Separabilidade dinâmica, que corresponde à característica necessária ao equipamento no qual está ocorrendo a concentração mineral.

No Brasil, o desenvolvimento das técnicas de flotação, principalmente no que trata da flotação de fosfato, deve-se ao pioneirismo do professor Paulo Abib Andery, que viabilizou o aproveitamento das reservas brasileiras carbonatáticas com baixo teor, desenvolvendo o processo de concentração de apatita com o uso de ácidos graxos como coletor de apatita e amido de milho como depressor de minerais de ganga (ALVES e CHAVES, 2006).

O beneficiamento de minérios fosfáticos contendo ganga carbonatada é um problema em todo mundo e a tecnologia adequada ao seu processamento vem sendo desenvolvida. Os reagentes de flotação normalmente utilizados como coletores do tipo ácidos graxos saponificados resultam em baixa seletividade dos processos de flotação de apatita em relação à ganga carbonatada. Uma vez que a adsorção destes coletores ocorre em função da presença de íons de cálcio, e que este elemento químico é constituinte da apatita $[Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F, Cl_2)]$, da calcita ($CaCO_3$) e da dolomita $[CaMg(CO_3)_2]$, a utilização deste reagente induz, ao mesmo tempo, à flotação dos três minerais. Existem diversos depósitos de fosforito e de minérios relacionados a complexos carbonatíticos em que os teores de fósforo são compatíveis com minérios economicamente viáveis, mas ainda não há tecnologia para o aproveitamento da apatita devido à considerável presença destes minerais carbonatados (LANGSCH *et al.*, 2007).

Os requerimentos industriais para a produção de ácido fosfórico e de fertilizantes fosfatados demandam de teor de P_2O_5 próximo ou superior a 30% de modo a diminuir o consumo de ácido sulfúrico e conseqüentemente o custo do produto final. Assim, minérios fosfáticos com baixos teores de fósforo devem ser concentrados antes de se agregar valor econômico industrialmente (SANTANA, 2007).

Diversos minerais de ganga compõem os minérios de fosfatos, de acordo com a origem do minério - sedimentar ou ígneo -, as diferentes reservas minerais de procedência e os diferentes graus de alterações e substituições químicas. É comum a ocorrência dos minerais silicatados e oxidados em diferentes condições (BARROS, 2013).

As dificuldades encontradas principalmente na separação seletiva das impurezas calcita e dolomita do fosfato devem-se às similaridades nas propriedades de superfície e de dissolução que existem entre os minerais, ou seja, carbonatos e apatita respondem de forma semelhante aos coletores aniônicos. Além disso, as características de dissolução desses minerais interferem na eficiência de separação por flotação (GUIMARÃES *et al.*, 2005).

4.1.4 Minerais Flotáveis com Sais de Ácidos Graxos

As aminas e ácidos carboxílicos são usados em diversos sistemas de flotação, especialmente as aminas, e se constituem nos principais reagentes usados na flotação de silicatos. O estudo da química desses reagentes em solução é de fundamental importância, pois a natureza e a forma do reagente em solução, em função do pH, podem influenciar diretamente a adsorção do reagente nas superfícies dos minerais. A Tabela 2 mostra alguns minerais de acordo com o grupo mineralógico a que pertencem e os reagentes coletores mais comuns usados

para a flotação destes minerais. Constata-se que, com exceção dos sulfetos e elementos nativos, as aminas e/ou ácidos carboxílicos estão presentes na flotação de inúmeros minerais de todos os demais grupos mineralógicos (VIANA, 2006).

Tabela 2 - Grupo de minerais e seus respectivos coletores

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

Fonte: Viana (2006).

4.3.1 Pinhão Manso (*Jatropha curcas* L.)

O gênero *Jatropha* é originário da América tropical, com aproximadamente 170 espécies, incluindo o pinhão manso (*Jatropha curcas* L.). Atualmente esta espécie está presente em áreas de mata nativa e é cultivada das Américas do Sul e Central, África, Índia, sudeste da Ásia e Austrália. O gênero possui diversos compostos com atividades biológicas variadas, além da presença de óleo em seus frutos (CARELS, 2009).

O pinhão manso é uma espécie perene pertencente à família das Euforbiáceas, a mesma família da mamona, mandioca e seringueira, e está amplamente distribuído em áreas tropicais e subtropicais (LAVIOLA e DIAS, 2008).

O pinhão manso é considerado uma cultura rústica, adaptada às mais diversas condições edafoclimáticas, que sobrevive bem em condições de solos marginais de baixa fertilidade natural (ARRUDA *et al.*, 2004).

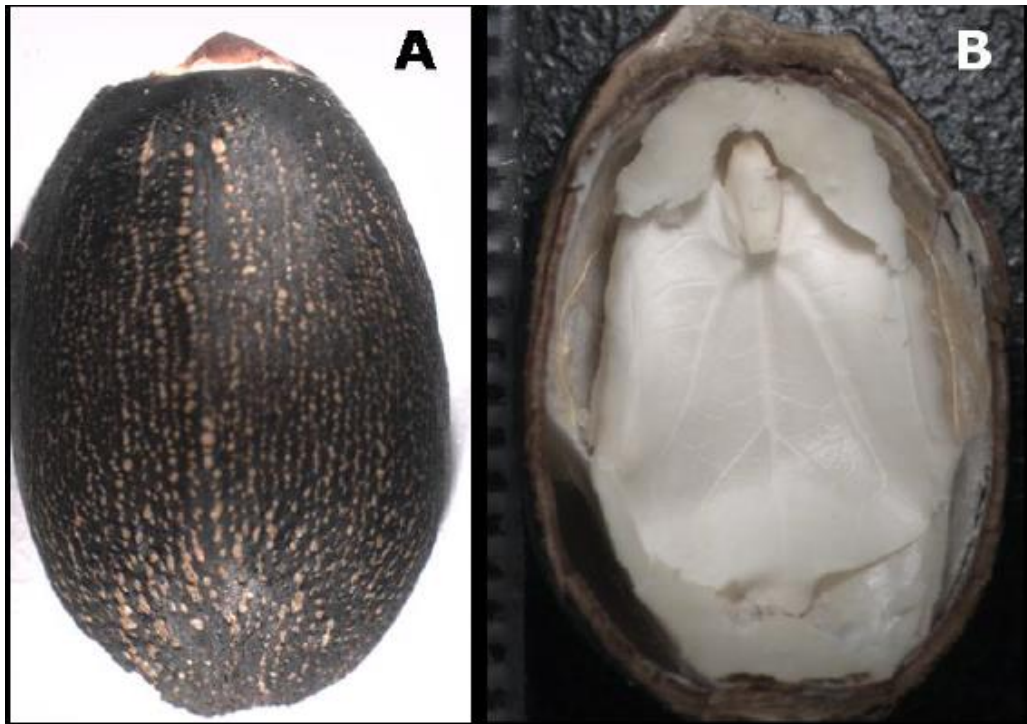
Figura 2 - Arbusto e fruto do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.)



Fonte: Embrapa 2013 (a). Embrapa 2014 (b).

Os frutos são do tipo cápsula ovóide, com 1,5 a 3,0 cm de diâmetro, trilocular, contendo via de regra três sementes, sendo uma semente por lóculo. As sementes têm de 1,5 a 2,0 cm de comprimento e 1 a 1,3 cm de largura, apresentam teor de óleo variando entre 35 e 38% e representam entre 53 e 79% do peso do fruto (DIAS *et al.*, 2007).

Figura 3 - Semente madura de pinhão manso.

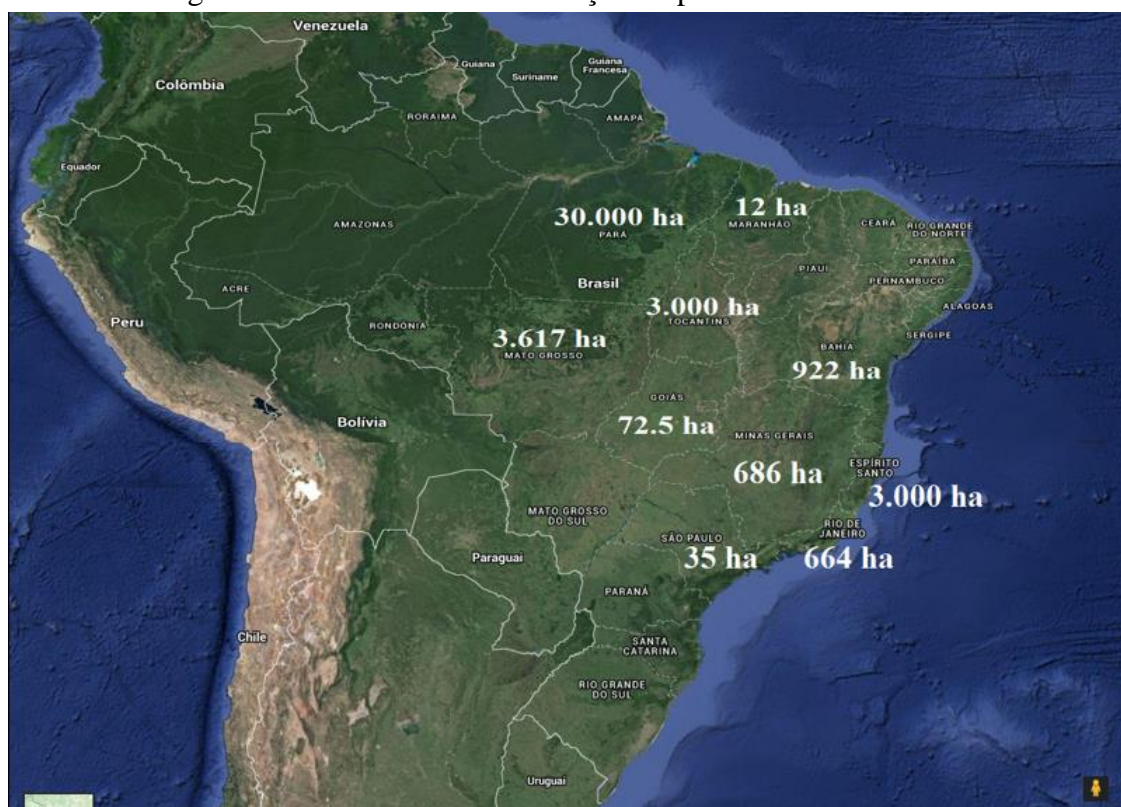


(A) - Semente fechada. (B) Semente aberta. Fonte: LIMA *et al.* (2012).

Avelar *et al.* (2005) afirmaram que a produtividade da planta está condicionada ao número de frutos, número de sementes por fruto e peso de sementes. Quanto maior o período de tempo disponível para a planta com condições ambientais favoráveis, maior será o número de lançamentos de frutos e, portanto, maior a produtividade.

Em 2012, a Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) realizou um estudo sobre o levantamento da produção do pinhão manso no Brasil, mostrando que nos estados onde foram localizados plantios ou vestígios e cultivo do pinhão manso foi possível estimar as áreas plantadas, remanescentes ou abandonadas. As informações obtidas no levantamento indicam que o processo de produção e comercialização se encontra efetivamente implantado no estado do Pará, cuja produção é exportada para a Espanha. Nos demais estados pode-se continuar com o acompanhamento das possíveis colheitas esperadas e dos experimentos que vêm sendo realizados. Essa situação se observa nos estados da Bahia, Goiás, Minas Gerais, Mato Grosso, Maranhão, Rio de Janeiro e Tocantins. No caso de São Paulo a tendência é de extinção da cultura, mas é necessário o acompanhamento das ações dos produtores (CONAB, 2012).

Figura 4 - Levantamento da situação do pinhão manso no Brasil



Fonte: CONAB (2012).

Estudos demonstram que o grão de pinhão manso é tóxico, e os seus derivados, torta e óleo, também apresentam substâncias que causam danos à saúde, tanto de seres humanos quanto de animais de interesse zootécnico, como bovinos, caprinos, ovinos, peixes e outros (GONÇALVES *et al.*, 2009).

4.3.2 Composição em Ácidos Graxos e seu Potencial

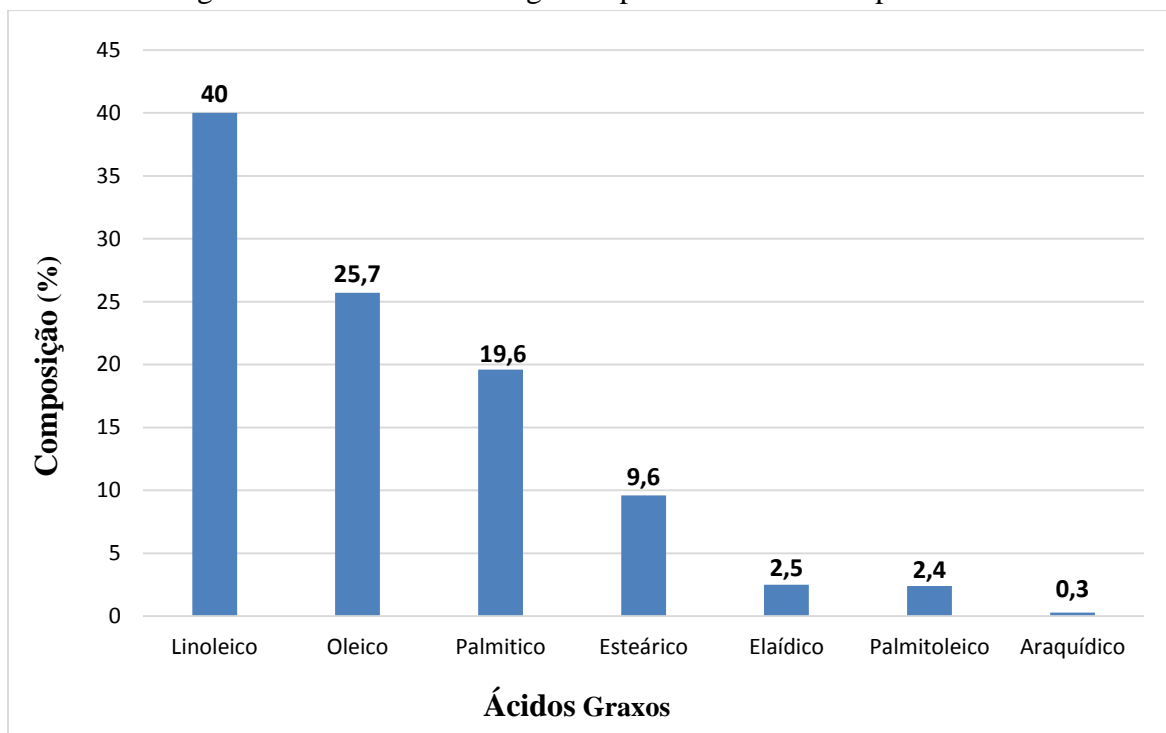
O pinhão manso se destaca por se tratar de uma planta promissora em termos de produtividade de óleo (3000 kg/ha) e adaptabilidade a regiões de condições edafo-climáticas distintas, com potencial de exploração em regiões marginalizadas do processo de desenvolvimento econômico (ARRUDA *et al.*, 2004).

Os frutos do pinhão manso são cápsulas que contêm em seu interior sementes, que maduras são escuras, nelas encontra-se um albúmen branco rico em óleo, em torno de 60,8 %, composto basicamente por 14,3 % de ácido palmítico, 5,1 % de ácido esteárico, 41,1 % de ácido oléico e 38,1 % de ácido linoléico (SILVA, 2007).

Lemões *et al.* (2011) identificaram sete ácidos graxos no óleo extraído das sementes de pinhão manso utilizando a extração por solventes. Os ácidos graxos majoritários foram o ácido

linoleico, com 40,0%, seguido do ácido oleico, com 25,7%, e do ácido palmítico, com 19,6% (vide figura 5). O teor de ácidos graxos insaturados e saturados no óleo de pinhão manso foi de 70,5% e 29,5%, respectivamente.

Figura 5 - Perfil dos ácidos graxos presente no óleo de pinhão manso



Fonte: Lemões *et al.* (2011).

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.

Segundo o Núcleo de Assuntos Estratégicos da Presidência da República (NAE), um hectare de pinhão manso, em média, é capaz de produzir 1100 litros de óleo (NAE, 2005). Utilizando a prensagem a quente, além da ineficiência de extração com perda de massa, o óleo vegetal apresenta um teor elevado de goma e substâncias corantes, enquanto na extração com solvente, utilizando geralmente o hexano, o óleo é menos impuro (SBRT, 2006).

Entre as diversas fontes de óleo, atenção especial está sendo dada ao pinhão manso. No setor produtivo, esta cultura se torna atrativa principalmente devido ao seu alto potencial de rendimento. Enquanto a soja produz cerca de 500 kg óleo/ha, o pinhão manso tem potencial para produção de 1500 kg óleo/ha (MAKKAR *et al.*, 1998).

Atualmente, no Brasil, as plantas oleaginosas utilizadas são usadas na alimentação humana como a soja, o milho, o girassol, o dendê e a canola, e esta concorrência pode causar diminuição na produção de alimentos. O pinhão manso apresenta vantagem sobre as culturas acima relacionadas, pois sua produção comercial terá exclusivamente finalidade para a produção de óleo (DALL'AGNOL, 2007).

4.3.3 Potencial Socioeconômico do Pinhão Manso

Em vista da necessidade brasileira de obter óleos de qualidade, o país busca nas matérias-primas convencionais e potenciais, oportunidades para ofertar quantidades consistentes destes produtos e atender às crescentes demandas nacionais e globais. O pinhão manso tem sido considerado como uma das alternativas de interesse, juntamente com esforço e investimentos públicos e privados. Está em processo de expansão de cultivo caracterizado pela iniciativa privada de plantio comercial e por ações técnico-científicas de domesticação objetivando transformá-la em espécie cultivada, com bases científicas (DURÃES e LAVIOLA, 2010).

Segundo Dias *et al.* (2007), o produtor rural pode aumentar a sua renda plantando pinhão manso junto com cultivos de subsistência como feijão, milho e hortaliças, ou com outro cultivo para extração de óleo, como amendoim e girassol. Nestes casos, a única exigência é manter uma distância mínima de meio metro dos cultivos em relação às linhas de pinhão manso para reduzir a competição entre plantas por água e nutrientes. No consórcio com pastagens, a presença de gado e carneiros pode ser permitida a partir do primeiro ano de idade das plantas de pinhão manso, quando estas atingirem altura mínima de 50 cm para se evitar o pisoteio.

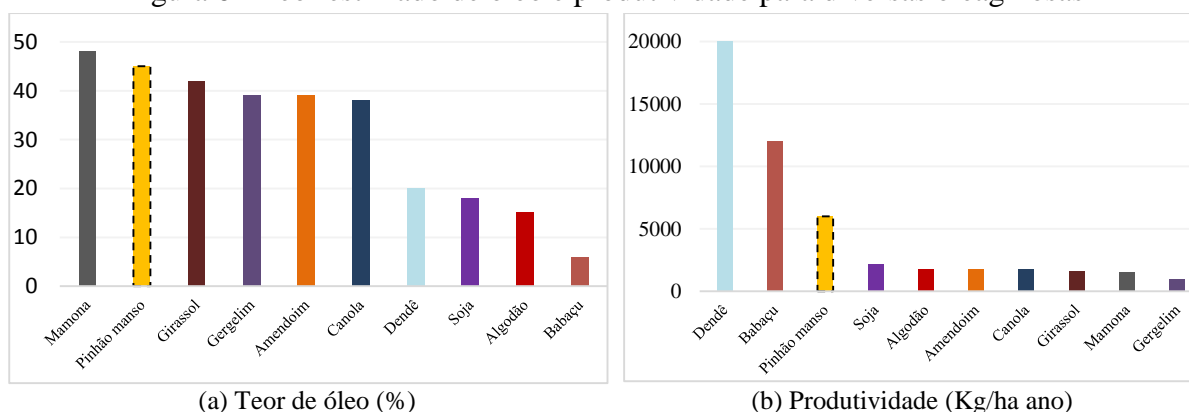
O projeto “Oleaginosas alternativas para a produção de biodiesel”, de 2008 e ainda vigente, é um projeto financiado pela Embrapa, Finep e Petrobrás. Estabelece uma rede de pesquisa de oleaginosas alternativas, dentre as quais está o pinhão manso. Os aspectos agrônômicos pesquisados levarão à elaboração do sistema de produção da cultura, que orientará os produtores e permitirá a criação de linhas de crédito e financiamento oficial (ROSCOE, 2009).

Há ações paralelas de pesquisa que desenvolvem estudos de cenários da cadeia produtiva do pinhão manso, de impactos econômicos, sociais e ambientais, de viabilidade e sustentabilidade, de ciclo de vida, de balanço energético e de crédito de carbono. Com os resultados destes estudos espera-se obter índices técnicos confiáveis e informações sobre a viabilidade econômica, social e ambiental do cultivo de pinhão manso para atender ao mercado

de biodiesel em curto, médio e longo prazo nas diversas regiões do Brasil onde há iniciativas (ou potencial) de cultivo comercial. Aplicando-se o conceito de ciclo de vida, sistemas de produção com diferentes níveis tecnológicos estão em avaliação, cujos resultados contribuirão para melhoria ambiental e econômica do cultivo de pinhão manso no Brasil (LAVIOLA *et al.*, 2015).

O destaque do potencial do pinhão manso é prezado pela rusticidade, produtividade e por se proporcionar de forma completa para a agricultura familiar. A figura 6, apresenta produtividade de algumas espécies oleaginosas. Percebe-se na figura 6a que o teor do óleo do pinhão manso só é menor que o da mamona, onde ambos são da mesma família. Porém, a produtividade por Kg/ha ano mostra que o óleo de dendê e o de babaçu estão à frente da produtividade do pinhão manso (QUINTELLA *et al.*, 2009).

Figura 6 - Teor estimado de óleo e produtividade para diversas oleaginosas



Fonte: Quintela *et al* (2009).

Estudos recentes confirmam o potencial de rendimento do pinhão com ampla variação biológica para produção de grãos e óleo. Em avaliações de campo tem se encontrado genótipos com rendimentos superiores a 1.500 kg/ha de óleo, o que corresponde a três vezes a produtividade de óleo da soja (DRUMOND *et al.*, 2010).

As ações de pesquisa buscam desenvolver estudos de cenários da cadeia produtiva do pinhão manso, estudar impactos econômicos, sociais, ambientais, desenvolver pesquisas de viabilidade e sustentabilidade, ciclo de vida, balanço energético e créditos de carbono. Com os resultados dos estudos espera-se obter índices técnicos confiáveis e informações sobre a viabilidade econômica, social e ambiental do cultivo de pinhão manso para atender ao mercado de biodiesel a curto, médio e longo prazos, nas diversas regiões do Brasil onde há iniciativas (ou potencial) de cultivo comercial (EMBRAPA, 2014).

Em vários países do mundo, como Cabo Verde, Índia, China, México, Guatemala, Colômbia e Argentina, o pinhão manso é foco de pesquisas para produção de óleo, com investimento público e privado. Em Cabo Verde, a empresa D1 desenvolve pesquisas com pinhão-manso com caracterização de banco de germoplasma, desenvolvimento de cultivares não tóxicas e validação de sistema de produção. Em outros países da África há investimento privado em empreendimentos e em pesquisas locais. Na Índia existem diversos trabalhos com caracterização molecular de pinhão manso, em que foi constatado que o pinhão manso disperso na Índia e em outros países apresenta base genética estreita. No México e na Colômbia existem ações visando a coleta de germoplasma e a implantação de bancos de germoplasma. Recentemente a empresa SG Biofuels iniciou um forte investimento em pinhão manso, tendo implantado quatro campos de melhoramento genético na Guatemala e um centro de genômica em San Diego, Estados Unidos (LAVIOLA *et al.*, 2015).

Visando dar suporte técnico-científico ao cultivo de pinhão manso e à valoração dos resíduos da cadeia de produção foi constituído o projeto “Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Pinhão Manso para Produção de Biodiesel”, parcialmente financiado pela Finep e pelo CNPq. Participam diretamente desse projeto 22 instituições de pesquisa de todas as regiões do Brasil, sendo 16 unidades da Embrapa, cinco Universidades e uma empresa de pesquisa estadual, com o envolvimento de mais de 80 pesquisadores e 60 bolsistas e estagiários (EMBRAPA, 2014).

líquido, sólido-gás e gás-líquido. Neste particular, a aplicação dos princípios da termodinâmica de interfaces tem contribuído para o entendimento dos mecanismos envolvidos no processo (MONTE e PERES, 2004).

O controle do processo de flotação implica em se produzir mudanças na interface de forma consciente. A adição de um reagente, geralmente, provoca um desequilíbrio eletroquímico do sistema que resulta em uma alteração na configuração da dupla camada elétrica (BALTAR, 2008).

Os surfatantes, compostos tensoativos, são importantes no processo de flotação devido a sua capacidade de modificar as propriedades de superfície do mineral que se deseja concentrar, exercendo o papel de reagentes (coletor e espumante). Além das interações entre as fases, e das interações destas mesmas com os agentes químicos adicionados, também são importantes os mecanismos e fenômenos (hidratação, dissociação e adsorção) que ocorrem nas diferentes interfaces do sistema (SANTANA, 2011).

O fenômeno de adsorção é produzido entre as fases gasosa e sólida e entre as fases líquida e sólida. A adsorção física inclui oxidação das superfícies dos minerais e a adsorção química explica o fenômeno da hidrofobização induzida dos minerais e, em geral, a mudança de suas propriedades de molhabilidade (GUIMARÃES, 1997):

- ❖ Adsorção física ou fisissorção: envolve ligações de Van der Waals, ocorrendo geralmente em multicamadas;
- ❖ Adsorção química ou quimissorção: envolve ligações iônicas, covalentes polares e pontes de hidrogênio, ocorrendo em monocamadas.

A adesão das partículas minerais às bolhas de ar ocorrerá se a superfície mineral apresentar tal hidrofobicidade. Depois de atingir a superfície, as bolhas só continuarão a apoiar as partículas minerais se elas puderem formar uma espuma estável. Caso contrário, elas se romperão e soltarão as partículas minerais. Essas condições podem ser alcançadas com a adição dos surfatantes. A atividade da superfície mineral em relação aos reagentes de flotação na água depende das forças que operam nessa superfície. Essas forças levam ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície do mineral e a superfície da bolha. Em equilíbrio, tem-se a relação (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006):

$$\gamma_{SA} = \gamma_{SW} + \gamma_{WA} \cos\theta \quad (1)$$

Em que:

γ_{SA} é a energia de superfície entre o sólido e o ar;

γ_{SW} corresponde à tensão superficial na interface sólido-líquido;

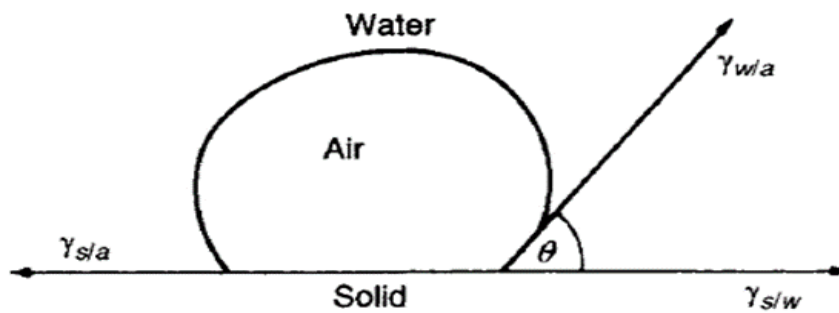
γ_{WA} é a energia superficial entre a água e o ar;

θ é o ângulo de contato entre a superfície do mineral e a bolha.

Para que a flotação ocorra é necessário que após a formação do agregado não haja o rompimento do conjunto. A estabilidade do agregado partícula-bolha depende da relação força de adesão e ângulo de contato. Quanto maior for o ângulo de contato, maior a força de adesão e maior a probabilidade de união estável (MONTE; PERES, 2004).

O ângulo de contato, também conhecido como o ângulo de molhabilidade, é uma característica que identifica o grau de hidrofiliicidade ou hidrofobicidade nos sólidos. O ângulo de contato depende da tensão superficial nas interfaces sólido/gás, líquido/gás e sólido/líquido. O ângulo de contato é formado quando a contração ou espalhamento de uma gota de água, na superfície do sólido, é exposta ao ar, conforme Figura 8.

Figura 8 - Ângulo de contato entre bolha e partícula em meio aquoso



Fonte: Wills e Napier-Munn (2006).

Nesse sentido, pode-se dizer que o ângulo de contato é a medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido, podendo ser definido como o ângulo formado entre a interface sólido/líquido. Quando estes se encontram com uma terceira fase (gás) disponibilizam uma nova interface sólido/gás (BEHRIN *et al.*, 2004).

A força necessária para quebrar a interface partícula-bolha é chamada força de adesão, W_{SA} , que é igual à força requerida para separar a interface sólido-ar e produzir separadamente as interfaces ar-líquido e sólido-líquido. Essa relação pode ser expressa pela equação (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006):

$$W_{SA} = \gamma_{WA} + \gamma_{SW} - \gamma_{SA} \quad (2)$$

Uma análise conjunta das duas equações leva à seguinte relação:

$$W_{SA} = \gamma_{WA}(1 - \cos\theta) \quad (3)$$

A relação demonstra que quanto maior o ângulo de contato, maior é a força de adesão entre a partícula e as bolhas. Desse modo, a hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada

pelo ângulo de contato observado entre as fases sólida, líquida e gasosa existentes no processo. Quando este ângulo, medido por convenção na fase líquida, é estabelecido admite-se que o equilíbrio foi atingido entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido, estando mutuamente saturadas. Se o ângulo θ apresentar valores elevados, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, portanto, o sólido que não foi molhado pelo líquido é considerado hidrofóbico (MONTE e PERES, 2004). Portanto, conforme a relação acima, a hidrofobicidade de um mineral aumenta com o ângulo de contato. Minerais com um ângulo de contato elevado possuem mais afinidade com as bolhas de ar do que com a água do processo (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006).

As equações apresentadas introduzem a ideia de que a flotabilidade de um sólido é controlada pela energia superficial. Portanto, o processo de flotação pode ser visto como a ciência de converter os sólidos de energia superficial alta em sólidos hidrofóbicos (isto é, de baixa energia). Assim, as moléculas do surfatante interagem com o sólido, além de interagirem com as outras interfaces disponíveis, causando uma diminuição da energia superficial do sólido, valores que devem ser bem menores que os obtidos na interface líquido-gás (MONTE e PERES, 2004).

4.4.1 Flotação

A flotação é um processo de separação de minerais que faz uso da diferença entre suas propriedades interfaciais. O processo pode ser usado tanto para concentrar espécies minerais existentes em um determinado minério como também para eliminar contaminantes mineralógicos indesejáveis. A concentração de minerais requer condições básicas: liberabilidade, diferenciabilidade e separabilidade dinâmica (PERES, 2001).

Segundo Araújo *et al.* (2006), o processo de concentração de minérios por flotação baseia-se em induzir diferenças no comportamento de umectação em partículas de certos minerais que se deseja separar de outros, através da adição de agentes químicos com funções específicas. A importância deste processo é tal que Oliveira. J (2007) chega a afirmar que o “desenvolvimento da indústria mundial nos últimos cem anos não teria sido possível sem a descoberta do processo de flotação”.

A técnica de flotação é empregada na separação seletiva de minerais com base nas diferenças existentes entre as propriedades superficiais das espécies minerais. A eficiência da separação depende fortemente das condições em que ocorrem os contatos entre as bolhas e as partículas, etapa inicial e imprescindível para a flotação (BALTAR, 2008).

Para efetuar diversas separações mineralógicas em escala industrial, tem-se utilizado predominantemente as interfaces água/ar e água/óleo muito raramente. A seguir serão apresentados alguns tipos de flotação (LEAL FILHO, 1995).

- ❖ Flotação em espuma: faz uso de bolhas de ar (interface água/ar) para efetuar a separação entre minerais. Neste processo, as partículas minerais são suspensas em meio aquoso através do qual percorrem bolhas de ar. Partículas hidrofóbicas interagem com as bolhas de ar e flutuam, sendo transportadas para um leito de espuma de onde são removidas. Partículas hidrofílicas afundam e acompanham a trajetória preferencial da água para fora do sistema.
- ❖ Flotação em película: ocorre a separação entre os minerais através de uma interface água/óleo constituída por uma fina película de óleo que é formada na superfície da água. As partículas sólidas são despejadas na superfície da água, onde se forma a película de óleo. As partículas hidrofílicas não se molham pelo óleo e afundam. As partículas hidrofóbicas facilmente se molham pelo óleo permanecendo na película tempo suficiente para transbordarem.
- ❖ Flotação em óleo: a separação entre as partículas ocorre através de uma interface água/óleo. As partículas são agitadas em uma mistura contendo água e óleo. As partículas hidrofílicas permanecem na fase aquosa e afundam. As partículas hidrofóbicas se concentram na interface água/óleo. Quando o sistema entra em repouso, ocorre a separação das fases água e óleo ocasionando a separação das partículas hidrofílicas das hidrofóbicas.
- ❖ Flotação Gama: são utilizadas misturas de água/álcool para inibir a molhabilidade das partículas minerais que se deseja flotar e favorecer a molhabilidade das partículas que não se deseja flotar. O controle é através da modulação da tensão superficial da solução água/álcool.
- ❖ Flotação Carreadora: é utilizada para recuperar partículas ultrafinas. Usam-se partículas mais grosseiras previamente hidrofobizadas que se agregam às partículas hidrofóbicas mais finas, viabilizando a interação com as bolhas de ar.
- ❖ Eletroflotação: é um processo em que eletrodos são inseridos na polpa com o objetivo de gerar bolhas de gás por decomposição da água. As bolhas são precipitadas na superfície das partículas hidrofóbicas.
- ❖ Floc Flotation: é aplicado na recuperação de partículas finas. As partículas finas são primeiramente submetidas a uma agregação seletiva, seguida de flotação do aglomerado.

A importância da flotação deve-se a sua grande versatilidade e seletividade permitindo a obtenção de concentrados com teores desejados e expressivas recuperações. A seletividade é baseada na característica da superfície de diferentes espécies minerais que apresenta diferentes graus de hidrofobicidade (LUZ *et al.*, 2004).

Na estratégia adotada pelo processo para se concentrar um determinado mineral, algumas denominações são utilizadas para caracterizar como a flotação está sendo conduzida. A seguir, serão apresentadas essas denominações (LEAL FILHO, 1995):

- ❖ Flotação Direta: é o processo de flotação em que as partículas da espécie mineral de interesse devem interagir com a bolha de ar e flutuar, sendo direcionadas para a camada de espuma que será removida do sistema através de transbordo. É utilizada quando o teor do mineral útil é bastante baixo se comparado ao de ganga.
- ❖ Flotação Reversa: é o processo de flotação em que as partículas dos minerais de ganga são flotadas, ou seja, devem interagir com as bolhas de ar sendo direcionadas para a camada de espuma. As partículas dos minerais de interesse devem permanecer na polpa e afundar.
- ❖ Flotação Coletiva: é um processo de flotação em que vários minerais com características comuns são flotados em conjunto. É muito utilizada em flotação de sulfetos, em que todos os sulfetos são flotados em uma primeira etapa e, em seguida, são separados em concentrados individuais.
- ❖ Flotação Seletiva: é aquela flotação em que apenas um mineral é flotado. É o caso da flotação da apatita existente nos minérios de fosfato.
- ❖ Flotação Instantânea: é um processo em que a flotação ocorre em curtos intervalos de tempo e imediatamente após a moagem. As partículas liberadas flutam e são removidas na espuma, enquanto as partículas mistas retornam ao moinho para uma nova etapa de cominuição e conseqüente flotação.

Uma espécie hidrofóbica é aquela cuja espécie é essencialmente não polar, possuindo maior afinidade com o ar em relação à água. Por outro lado, uma espécie hidrofílica é aquela cuja espécie é polar e apresenta uma maior afinidade com a água em relação ao ar (QUEIROZ, 2003). A hidrofobicidade natural é uma exceção, pois praticamente todas as espécies minerais imersas em água tendem a molhar sua superfície. Entretanto, esta hidrofobicidade natural das espécies minerais pode ser alterada pela introdução e conseqüente adsorção de substâncias adequadas conhecidas como coletores, induzindo assim seu caráter hidrofóbico (PERES, 1988).

O pequeno número de minerais naturalmente hidrofóbicos seria indicativo de uma gama restrita de aplicações da flotação. Sua vastíssima aplicação industrial decorre do fato de que

minerais naturalmente hidrofílicos podem ter a superfície tornada hidrofóbica por meio de adsorção (concentração nas interfaces) (PERES e ARAUJO, 2013).

Assim, o uso de reagentes tem como objetivo viabilizar a operação, atuando no sentido de aumentar as diferenças entre as características originais das superfícies dos minerais. A dispersão das partículas na polpa, a adsorção seletiva do coletor, a estabilidade das bolhas e a adesão partícula – bolhas são eventos essenciais no processo de flotação - e a escolha adequada dos reagentes contribuem para o sucesso desses eventos. Dessa maneira, salienta-se a importância do sistema de reagentes na flotação (BALTAR, 2008).

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).

4.4.2 Etapas do Processo de Flotação

Durante o processo de flotação ocorre o fenômeno que envolve a hidrodinâmica, a cinética do sistema como, por exemplo, o movimento de bolhas e partículas e a energia mínima de colisão para distribuir a camada líquida de água que as separa. Desse modo, mesmo que os critérios termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre as bolhas e as partículas sejam favoráveis, para que a flotação ocorra é necessário satisfazer outros critérios correlacionados à cinética e à hidrodinâmica do sistema (MONTE e PERES, 2004):

- ❖ As partículas devem colidir com as bolhas;
- ❖ O filme de separação na interface partícula-bolha deve ser o mais fino possível (camada hidratada residual que decresce com a hidrofobicidade da partícula) e romper durante o tempo de colisão permitindo, assim, a adesão da partícula à bolha, formando o agregado;
- ❖ O agregado partícula-bolha deve resistir e ser estável o suficiente para permanecer intacto no equipamento de flotação até a retirada da espuma.

O processo de flotação tem três etapas bem definidas que ocorrem em sequência: colisão, adesão e transporte. A primeira etapa é bastante influenciada pelo sistema hidrodinâmico, a adesão é dependente das interações interfaciais entre bolha e partícula, sendo fortemente favorecida pela hidrofobicidade da superfície mineral e, finalmente, o transporte depende da estabilidade do agregado bolha-partícula gerado na etapa anterior (BALTAR, 2008).

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

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad (4)$$

Sendo que:

P_f corresponde à probabilidade de flotação;

P_c representa a probabilidade de colisão da partícula com uma bolha;

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

P_t é a probabilidade de transporte. Segundo Montes e Peres (2004) o último item da equação é definido como P_s = probabilidade de formação de um agregado partícula-bolha estável.

Dessa 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). A probabilidade de colisão da partícula mineral com a bolha de ar, P_c , independe da hidrofobicidade da partícula. É especialmente influenciada pelo tamanho da partícula, da bolha e, em geral, pelas condições hidrodinâmicas (MONTE e PERES, 2004). A probabilidade de adesão, P_a , está diretamente relacionada ao ambiente químico predominante em um dado sistema de flotação. Isto é, poderá ser influenciada pela mineralogia, reagentes e condições da polpa, sendo controlada predominantemente pelas forças superficiais. O ângulo de contato poderia caracterizar diretamente os critérios para a flotação de uma partícula se não houvesse resistência à adesão partícula-bolha por fatores da cinética ou se estes fatores dependessem dos mesmos parâmetros do ângulo de contato (ARAUJO e PERES, 1995).

- ❖ Colisão: a colisão só é possível de ocorrer a partir de uma determinada quantidade de movimento. São fatores favoráveis à colisão agitação forte, partículas grossas e partículas com densidade elevada. A probabilidade de colisão aumenta com o aumento da turbulência e do tamanho das partículas e a diminuição do tamanho das bolhas (BALTAR, 2008). A ocorrência da colisão não garante a flotação. Apenas as partículas hidrofobizadas conseguem aderir às bolhas de ar. A influência do tamanho de bolhas na colisão ainda é pouco estudada, todavia, um trabalho desenvolvido por Liu e Schwars (2009), mostrou que o aumento do tamanho das partículas minerais ou a redução do tamanho das bolhas aumenta a probabilidade de colisão de forma significativa nos processos de flotação. Outro fator importante que contribuiu para o aumento da probabilidade de colisão é crescimento da turbulência (VERAS, 2010).
- ❖ Adesão: as variáveis que influem na probabilidade de adesão P_a são menos entendidas, pois, além de se tratar de um assunto complexo, essas variáveis estão inter-relacionadas.

Em termos qualitativos, P_a é inversamente relacionada ao tempo de indução (VIEIRA, 2005). A probabilidade de adesão aumenta 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) (BALTAR, 2008). Os fenômenos que ocorrem na etapa de adesão têm caráter termodinâmico, sendo que a energia livre do sistema na nova interface formada (sólido/gás) gera um ângulo de contato que deve ser maior que zero ou a tensão líquido/gás tem que ser maior que a tensão do sólido. Porém segundo o autor a adesão ocorra espontaneamente a energia livre do sistema na nova interface deve ser menor do que as energias livres existentes na interface anterior. A adesão ocorre de forma seletiva, quando as partículas hidrofobizadas são capturadas e formam um agregado que deve ser estável, o que diz respeito aos fenômenos de coalescência e ao não colapso do agregado. O sucesso de adesão está diretamente ligado aos fenômenos hidrodinâmicos no sistema de flotação, pois a probabilidade de adesão aumenta quando se reduz o tamanho da bolha ou da partícula. Esta redução promove um aumento da área de contato para aderir à superfície da bolha (VERAS, 2010).

- ❖ Transporte: A etapa de transporte da partícula hidrofóbica pela bolha poderá ser completada se não houver ruptura do agregado bolha-partícula. 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. A probabilidade de transporte aumenta com a diminuição da turbulência, a hidrofobicidade da superfície mineral, o aumento do tamanho da bolha e a diminuição do tamanho da partícula, dessa forma, a etapa de transporte é favorecida nos sistemas com bolhas grandes e partículas pequenas (BALTAR, 2008). O autor ainda ressalta que o aumento do nível de polpa, a fim de diminuir a influência da agitação na coluna de espuma e, assim, evitar as perdas causadas pela ruptura das bolhas e, conseqüente, interrupção do transporte das partículas hidrofóbicas.

Portanto, três fatores são fundamentais para que ocorra a flotação: (1) as interações hidrodinâmicas que promovem a adesão; (2) as forças interfaciais que resultam na agregação partícula-bolha e (3) a intensidade das forças de adesão que asseguram a estabilidade do agregado bolha-partícula durante o transporte (BALTAR, 2008).

4.5 Reagentes Utilizados na Flotação

A possibilidade do uso de reagentes para o enriquecimento de espécies minerais em variadas associações mineralógicas resulta em grande versatilidade da tecnologia da flotação. Os reagentes químicos são adicionados à polpa permitindo reforçar ou inibir as propriedades hidrofóbicas/hidrofílicas das espécies minerais. As proporções e tipos dos reagentes que são adicionados à polpa dependem das características mineralógicas das espécies minerais de interesse comercial (DUDENKOV *et al.*, 1980).

Reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos empregados com o objetivo de controlar as características das interfaces produzidas no processo. Qualquer espécie, orgânica ou inorgânica, que representa tendência a conectar-se com uma das cinco interfaces possíveis é um grande agente ativo na superfície (PERES e ARAÚJO, 2013).

Uma variedade de reagentes orgânicos e inorgânicos é utilizada na flotação com o objetivo de interagir com a superfície mineral, podendo se adsorver nas interfaces sólido-líquido (atuando como coletores) e/ou ar-líquido (como espumantes), influenciando as propriedades de superfície, tais como ângulo de contato e tensão superficial. A adsorção de surfatantes na interface sólido/líquido também afeta as propriedades elétricas nas interfaces e, por conseguinte, as interações entre as partículas (BREMMELL *et al.*, 1999).

De acordo com seu papel no processo de flotação, os reagentes são tradicionalmente classificados em coletores, espumantes e modificadores (PERES e ARAÚJO, 2013).

4.5.1 Coletores

Coletores são aqueles que atuam na interface líquido/líquido, alterando a superfície mineral, que passa de caráter hidrofílico para hidrofóbico. Uma característica importante dos coletores é a compatibilidade entre seu preço e os custos de operação aceitáveis para um dado processo. Na maioria dos casos, são manufacturados a partir de matérias-primas naturais ou subprodutos de processos da indústria química (PERES e ARAÚJO, 2013).

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 se 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 podem ser aniônicos ou catiônicos, de acordo com 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. Na família dos sulfidrílicos estão: mercaptantes, tiocarboxílicos, tiocarbônicos, tiocarbâmicos e o tiofosfórico. Dentre os oxidrílicos, pode-se destacar a família dos carboxílicos, que contém os ácidos graxos, que apresentam grande destaque na literatura como coletores no processo de flotação. Estes podem ser encontrados em óleos de origem vegetal e animal (BALTAR, 2008).

Os coletores catiônicos são recolhidos eletricamente por um mecanismo de primeira espécie e, em seguida, são adsorvidos e dissorvidos fácil e rapidamente. Como resultado, são menos seletivos que os coletores aniônicos e mais suscetíveis à ação dos modificadores de coleta. Sua aplicação típica é na flotação de não metálicos, como: quartzo (no beneficiamento do itabirito), silicatos, aluminossilicatos e vários óxidos, talcos, micas etc. (CHAVES *et al.*, 2010).

Os sais alcalinos (sabões) dos ácidos graxos são os coletores aniônicos mais utilizados na indústria mineral para o processo de flotação de minerais não-sulfetos, principalmente dos oxi-minerais (OLIVEIRA, 2005).

Em relação aos coletores aniônicos oxidrílicos, Chaves *et al.* (2010) ressaltam que apesar destes representarem a grande maioria dos coletores, somente poucos destes são utilizados na indústria. Isto decorre, sobretudo, da ausência de uma pesquisa aplicada. Alguns coletores, como os sabões de ácidos graxos e as aminas, por exemplo, apresentam capacidade espumante, que tende a aumentar com o comprimento da cadeia não polar. Em um primeiro momento, esse caráter espumante pode parecer benéfico pela economia de um reagente. Entretanto, em muitos casos, esse se revela prejudicial, visto que elimina a possibilidade de se controlar a espuma de modo independente.

Sulfossuccinatos e sulfossuccinamatos são coletores sintéticos, produtos da esterificação do ácido succínico [$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$] ou do ácido maléico por um alquil álcool (R-OH), com aquecimento subsequente do éster formado, em solução aquosa concentrada de hidrogenosulfito de sódio (NaHSO_3) (US PATENT, 1976).

Os sulfossuccinatos e os sulfossuccinamatos podem ser utilizados industrialmente como coletores no processo de concentração de minérios fosfáticos, misturados aos sais de ácidos graxos em proporções bem menores, porque possuem um custo elevado (OLIVEIRA, 2005).

Apesar de os ácidos graxos serem os coletores mais comumente utilizados na flotação direta dos minérios fosfáticos, outros tipos de coletores podem ser empregados. Para a coleta da mineral apatita são utilizáveis os coletores aniônicos: dodecil fosfato dissódico, dodecil sulfato de sódio, fosfatos e sulfonatos etoxilados, hidroxamatos; o coletor catiônico: Armaque T amina e os coletores anfotéricos (podem agir como cátions ou como ânions): sarcosinato de sódio e Atrac 1562 (SIS e CHANDER, 2003).

4.5.1.1 Ácidos Graxos

De acordo com sua carga iônica os coletores são classificados em catiônicos e aniônicos. Os ácidos graxos e seus derivados são coletores aniônicos de minerais salinos, minerais oxidados e não metálicos. Devido ao grande comprimento da cadeia, os ácidos graxos podem servir de coletor para uma extensa gama de minerais (CHAVES *et al.*, 2010).

Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais são, com raras exceções, monocarboxílicos e com número par de átomos de carbono, incluindo o carbono do grupo carboxila. Os ácidos graxos livres representam uma fração muito pequena da quantidade total dos óleos. A maior parte apresenta-se esterificada ao glicerol, ou seja, ligada ao glicerol através de ligações éster, constituindo a fração saponificável dos óleos (LEHNINGER, 1976).

Industrialmente usam-se óleos naturais, como por exemplo *tall oil* (que é um subproduto da fabricação da celulose), óleo de arroz, óleo de soja, óleo de mamona e óleos comestíveis brutos. Todos estes óleos são misturas de ácidos graxos; por isso, dependendo da seletividade desejada, pode-se encontrar problemas. Outrossim, alguns óleos solidificam-se na estação fria, dificultando a sua dosagem e adição ao circuito industrial. (CHAVES *et al.*, 2010).

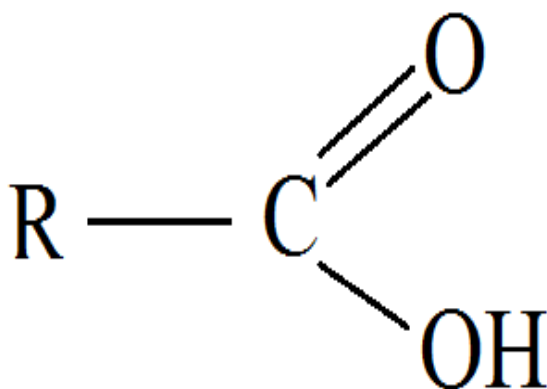
O principal constituinte do *tall oil* é o ácido oléico. Estão presentes ainda os ácidos linolênicos, linoléicos e resínicos. O óleo de arroz apresenta maior teor de ácidos saturados (que são coletores mais fracos) e o seu ponto de solidificação é mais elevado. O óleo de mamona tem teor elevado de ácido resinoléico. (CHAVES *et al.*, 2010).

A diferenciação entre os ácidos graxos ocorre primariamente com relação ao comprimento da cadeia hidrocarbonada e o número e posição de suas ligações insaturadas. Com relação ao tamanho da cadeia hidrocarbonada, os ácidos graxos mais abundantes, encontrados em animais ou plantas superiores, tem um número par de átomos de carbono com cadeias entre 14 e 22 átomos de carbono de comprimento, mas predominam aqueles com 16 ou 18 carbonos (LEHNINGER, 1976).

RAO (2004) descreve a ação coletora dos ácidos carboxílicos. Eles são usados, na maioria das vezes, na forma de seus sais de sódio, já que estes são mais facilmente solúveis em água. A natureza química das espécies em solução, contudo, é determinada pelo pH, da mesma forma pela qual o grau de dissociação dos ácidos carboxílicos é governado pelo pH. Os ácidos carboxílicos podem se adsorver química ou fisicamente na superfície mineral.

Os ácidos carboxílicos caracterizam-se pelo grupo funcional carbonila (C = O), e sua fórmula geral é representada na Figura 9. A cadeia hidrocarbônica R é responsável pela hidrofobização da superfície mineral. O radical COOH é a parte da molécula responsável pela adsorção no sólido e, portanto, pela seletividade. O grupo carbonila tem características hidrofílicas, o que gera a necessidade da utilização de ácidos carboxílicos de cadeia hidrocarbônica longa como forma de garantir uma eficiente hidrofobização superficial. Esses ácidos de cadeia longa são os ácidos graxos. Os ácidos graxos insaturados são mais utilizados como reagente coletor, destacando-se o ácido oleico, que possui um grau de insaturação e 17 carbonos na cadeia hidrocarbônica (BALTAR, 2008).

Figura 9 - Ácidos carboxílicos



Fonte: Baltar (2008).

De acordo com Rao (2004), ácidos graxos ou carboxílicos e seus sabões alcalinos são amplamente usados em flotação como coletores-espumantes, principalmente no processamento de minerais não-sulfetados. O ácido caproico é o homólogo de cadeia mais curta empregado em flotação (C₅H₁₁COOH), enquanto o ácido octadecanoico (C₁₈), na forma de ácido oleico (cis-9), linoleico (cis-9 e cis-12) e linolênico (cis-9, cis-12 e cis-15) e seus sabões alcalinos são os ácidos graxos de maior cadeia hidrocarbônica que ainda são suficientemente solúveis em sistema aquoso para serem usados em flotação. Ácidos graxos com comprimento de cadeia de

C₁₂-C₁₈ (saturados ou insaturados) representam o mais importante grupo de materiais para a formação de sabões e outros surfactantes sintéticos.

Os ácidos graxos são, como visto, componentes dos triacilgliceróis, que constituem os óleos vegetais. Dessa maneira, os óleos vegetais, ricos nessas substâncias, chamam a atenção dos cientistas para seu potencial como coletores. Pesquisas sobre a aplicação de óleos vegetais como coletores em flotação têm sido realizadas no intuito de, dentre outros, buscar coletores alternativos aos comumente utilizados, que possuem custo elevado e acarretam a degradação ambiental (SILVA, 2014).

4.5.1.2 Utilização do Óleo na Flotação de Minerais Fosfáticos

Os concentradores de fosfato brasileiros utilizam como coletores sabões de ácido graxo derivados de diferentes espécies vegetais, tais como: óleo de casca de arroz e óleo de soja hidrogenado. Além disso, misturas de óleo de arroz e sulfossucinato ou sulfossucinamato e sarcosinato também são empregados (OLIVEIRA. M, 2007).

Óleos e gorduras, especialmente os de origem vegetal, desempenham papel importante como matérias-primas no âmbito da tecnologia mineral. A importante classe dos coletores aniônicos, por exemplo, pode ser bem representada por ácidos graxos e seus sabões, majoritariamente obtidos de óleos e gorduras. Em qualquer caso, essas substâncias, predominantemente, podem ser formalmente consideradas como constituídas de produtos da condensação química entre glicerol e ácidos graxos, formando triésteres, ditas triglicérides (MORETTO e ALVES, 1986).

Na flotação de apatitas utilizam-se ácidos graxos com diferentes tamanhos de cadeias hidrocarbônicas, e que se adsorvem através do processo de quimissorção, formando um sal de ácido carboxílico na superfície da apatita (NUNES, 2009).

As diferentes estruturas e composições das apatitas fazem com que a adsorção dos ácidos graxos seja bastante variada. Dentre os fatores que afetam a adsorção de coletores e consequentemente a flotação (HANNA e SOMASUNDARAN, 1976), tem-se:

- ❖ Propriedades de superfícies do mineral, incluindo características, composição química e estrutura cristalina;
- ❖ Características do coletor, assim como grupos funcionais, comprimento da cadeia carbônica e concentração;

- ❖ Composição íon-molecular da fase aquosa a qual depende de outras propriedades relevantes da solução como temperatura, pH, força iônica e presença de várias espécies minerais dissolvidas e seus produtos de reação bem como os íons do coletor em solução.

Sabões de ácidos graxos são empregados como coletores de apatita na produção de rocha fosfática. Os ácidos graxos são de origem vegetal e equivocadamente designados como óleos (de casca de arroz, de casca de soja, em geral hidrogenados; *tal oill*, extrato de algum tipo de pínus). A saponificação é feita com soda cáustica. A frio, sua extensão atinge cerca de 70%, podendo superar 95% se feita a quente. Os ácidos graxos mais efetivos são o oleico e o linoleico (PERES e ARAUJO, 2013).

4.5.1.3 Óleos Vegetais como Coletores

Define-se óleo vegetal como uma substância de origem vegetal ou animal, insolúvel em água e formada, essencialmente, por produtos da condensação entre glicerol (propanotriol) e ácidos graxos, chamados triglicerídios ou triacilgliceróis, além de outros constituintes como fosfatídios, álcoois, ácidos graxos livres, etc., em pequenas quantidades (CAIRES, 1992).

Os óleos vegetais provenientes de plantas, constituem a fonte renovável mais promissora para a obtenção de combustíveis líquidos e lubrificantes. Além de seu alto poder calorífico e da elevada viscosidade, os óleos vegetais detêm qualidades regularmente não encontrada em outras formas alternativas (MDIC, 1985).

Os ácidos carboxílicos são os coletores oxidrílicos mais amplamente utilizados na indústria, a despeito do fato de que sua seletividade para os minerais de ganga é baixa. A seletividade depende, em grande parte, do método de preparação da polpa, do pH e do uso de depressores. Dentre os membros típicos deste grupo, podem-se destacar: o ácido oleico, oleato de sódio, ácidos graxos sintéticos, *tall oils* (mistura de ácidos resinosos, ácidos graxos e insaponificáveis, que é obtido pela acidulação dos sabões de sódio recuperados do licor negro sulfato concentrado) (BULATOVIC, 2007).

O uso de óleos vegetais na flotação de minérios é tema de diversas pesquisas como a de Costa (2012), que analisou o uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Os resultados obtidos no trabalho indicam que é grande o potencial da utilização de óleos vegetais amazônicos como coletores na flotação de minérios fosfáticos.

Viera *et al.* (2005) realizaram um estudo com o objetivo de verificar o desempenho de óleos vegetais ricos em ácidos graxos nos processos de flotação, atuando como coletores. Foram analisados os óleos de mamona, coco, pequi e gergelim. Para tornar o óleo solúvel em água,

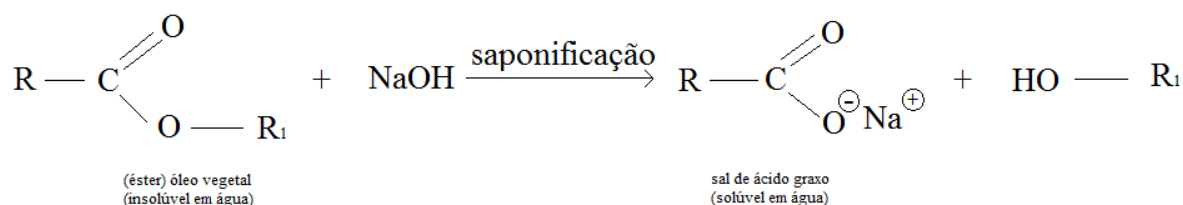
utilizou-se o processo de hidrólise de ésteres, ou saponificação. O método de flotação empregado foi a microflotação, com a utilização de tubo de Hallimond modificado, e o minério empregado nos testes foi a calcita. Verificou-se que os óleos de pequi e gergelim saponificados apresentaram bom desempenho como coletores, produzindo resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro.

4.5.1.4 Saponificação

As características das moléculas dos sais de ácidos graxos, como o número de carbono, 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 pH da solução, 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 (CAIRES, 1992 *apud* COSTA, 2012).

Para que possam ser empregados como coletores na flotação de minerais, os óleos vegetais necessitam ser convertidos em surfatantes. Geralmente, isto se dá transformando o óleo em uma mistura de sais de ácidos graxos (sabões), através da hidrólise alcalina (saponificação). Portanto, em flotação, a hidrólise alcalina de óleos vegetais (saponificação) se faz necessária para obter a solubilidade de ácidos graxos de cadeia longa, já que estes, na forma livre ou esterificada ao glicerol, são insolúveis em água (COSTA, 2012).

Figura 10 - Reação de saponificação



Fonte: COSTA (2012).

O processo de hidrólise alcalina dos óleos, mais conhecido como saponificação, consiste na hidrólise total ou parcial dos triglicerídeos, normalmente em meio aquoso e sob aquecimento (por vezes dispensáveis), tendo álcali (base) como catalisador. Os produtos resultantes da

reação são moléculas de glicerol e a mistura de sais alcalinos de ácidos graxos ou os carboxilatos de sódio (OLIVEIRA, 2005).

Os óleos vegetais mostram grandes concentrações de ácidos graxos e apresentam grande potencial para serem utilizados como coletores na flotação. Assim, vários pesquisadores investem seu tempo na busca por identificar óleos vegetais que ofereçam novas opções de coletores aos já acessíveis no mercado.

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 método consiste em uma hidrólise de ésteres em meio básico, transformando o óleo em um sabão. O óleo é submetido ao aquecimento com hidróxido de potássio (ou hidróxido de sódio), produzindo-se um sal solúvel em água. O procedimento de saponificação foi realizado utilizando-se KOH. O óleo saponificado foi empregado em processo de microflotação em tubo de Hallimond modificado, com amostras de calcita. Concluiu-se com o trabalho que o óleo saponificado influencia no rendimento da flotação.

Alves *et al.* (2013) realizaram um estudo utilizando os óleos da semente de maracujá e babaçu como coletores na flotação da apatita. O óleo da semente de maracujá apresentou melhores resultados em relação ao óleo de babaçu. O óleo da semente de maracujá contém maior incidência dos ácidos linoleico e oleico.

4.5.1.5 Ensaios de Microflotação

Os testes para a verificação da atuação de reagentes na flotação de minerais são realizados inicialmente em laboratórios para verificar as condições ideais para o processo. E os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond se constituem como uma das formas utilizadas para essa verificação.

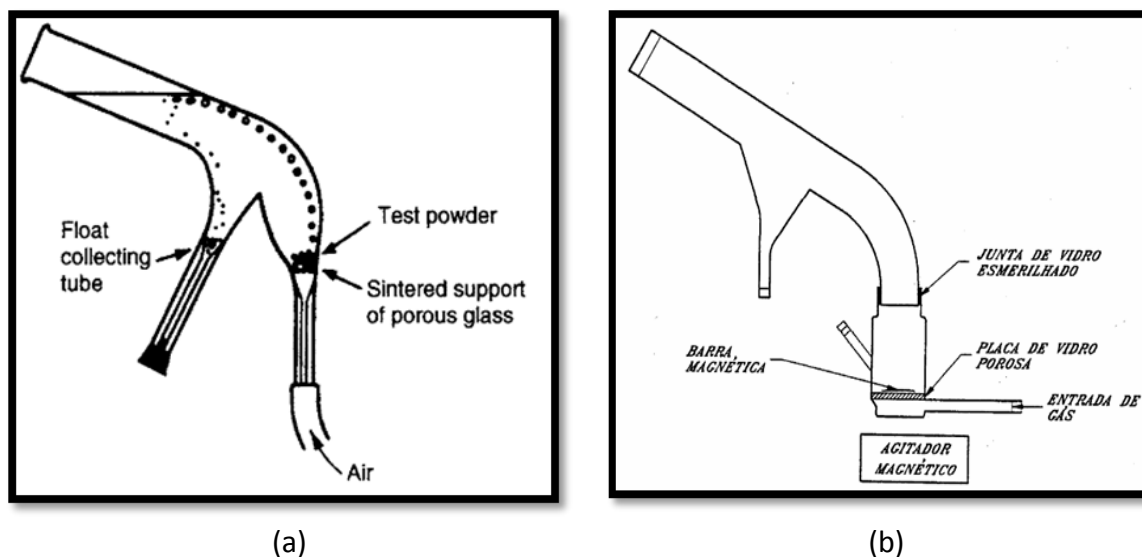
Os testes de microflotação são indicadores do grau de hidrofobicidade e, conseqüentemente, do nível de flotabilidade dos minerais, sendo eficientes no estudo das interações entre minerais puros e reagentes específicos (OLIVEIRA, M, 2007).

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

As interações entre reagentes e minerais em operações de flotação são avaliadas através de técnicas conhecidas, de forma geral, como critérios de flotabilidade, que fornecem indicativos da flotabilidade ou hidrofobicidade de um dado mineral (RODRIGUES, 2009).

Testes de flotabilidade são realizados nas partículas minerais liberadas como forma de avaliar uma série de coletores e reguladores adequados, e para determinar o pH eficaz para a flotação. As partículas minerais são confinadas sobre um suporte de vidro sintetizado no interior do tubo contendo a água destilada e o coletor sob teste. As bolhas de ar são introduzidas através da sinterização e quaisquer partículas minerais hidrofóbicas são levantadas pelas bolhas, que rompem com a superfície da água, permitindo que as partículas caiam no tubo de coleta (WILLS e NAPIER-MUNN, 2006). A Figura 11 apresenta a estrutura do tubo de Hallimond.

Figura 11 - Tubo de Hallimond



Fonte: (a) Tubo de Hallimond (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006). (b) Tubo de Hallimond modificado (GUIMARÃES, 1997 apud OLIVEIRA. M, 2007).

A microflotação em tubo de Hallimond é vantajosa em relação ao seu fácil manuseio e boa reprodutibilidade dos resultados (RODRIGUES, 2009). Tendo em vista essas vantagens e baseando-se nas pesquisas observadas com a utilização deste equipamento, o tubo de Hallimond será empregado nos testes de microflotação deste estudo.

4.6 Espumantes

Os reagentes considerados espumantes são surfatantes capazes de prolongar o “tempo de vida” da bolha na flotação, resultando na formação de uma espuma estável. Essa atuação torna-se indispensável para a terceira etapa da flotação – o transporte. O prolongamento da

existência das bolhas é possível uma vez que os espumantes reduzem a tensão superficial na interface água ar (BALTAR, 2008).

Os espumantes utilizados na flotação são compostos orgânicos heteropolares, cuja estrutura é parecida com a dos coletores. A diferença reside no caráter funcional do grupo polar: o radical dos coletores é quimicamente ativo e capaz – em princípio - de interagir elétrica ou quimicamente com a superfície do mineral a ser coletado. Já os espumantes têm um radical liofílico com grande afinidade pela água (CHAVES *et al.*, 2010).

Como requisitos de qualidade para um bom espumante, os mesmos devem apresentar as seguintes características (BALTAR, 2008):

- ❖ Não ter propriedades coletoras, isto é, não adsorver na superfície do mineral;
- ❖ Formar bolhas estáveis, permitindo o transporte de partículas minerais e a drenagem da água;
- ❖ Formar bolhas estáveis durante o transporte do mineral até a superfície, mas que colapsem na descarga;
- ❖ Insensível à variação de pH e à presença de sais dissolvidos;
- ❖ Ter baixo custo e disponibilidade no mercado.

4.7 Modificadores

Modificadores são reagentes orgânicos ou inorgânicos que têm por finalidade melhorar a seletividade e/ou recuperação durante a flotação (CHAVES *et al.*, 2010). Os modificadores possuem diferentes funções químicas, como ácidos, bases, sais e compostos orgânicos, adicionados ao sistema de flotação, visando favorecer uma ação mais efetiva do coletor. Os modificadores recebem diversas denominações, tais como (SANTANA, 2011):

- ❖ Reguladores de pH: o valor do pH da polpa é uma das variáveis mais importantes que afetam a flotação devido a sua influência na dissociação dos demais reagentes e nas condições de adsorção ou hidratação na superfície das partículas;
- ❖ Ativadores: são íons que modificam a superfície mineral que se deseja flotar, tornando-a atrativa para a coleta, ativando a adsorção do coletor. São utilizados quando o coletor não adsorve em nenhuma espécie mineral presente;
- ❖ Depressores: modificam, seletivamente, a superfície de determinados minerais impedindo a sua coleta, ou seja, deprimem a ação do coletor nas partículas indesejáveis. Reagem com a superfície do mineral de ganga, tornando-a torna hidrofílica.

5 METODOLOGIA

Neste capítulo serão apresentados os métodos para a realização dos experimentos, contemplando o processo de extração do óleo de pinhão manso, a caracterização e saponificação do óleo e pinhão manso e também testes de caracterização dos minerais utilizados nos ensaios de microflotação. Os experimentos deste trabalho foram realizados no Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral da Universidade Federal de Goiás - Regional Catalão (LaMPPMin), onde todos os testes foram realizados em triplicata.

5.1 Extração e Filtragem do Óleo de Pinhão Manso

As amostras do óleo de pinhão manso foram cedidas pela Embrapa Agroenergia localizada em Brasília-DF. As sementes passam por um processo de limpeza em peneiras para a separação da casca e dos resíduos. A seguir, aquelas selecionadas são levadas para uma caldeira, onde passam por um cozimento em condições controladas de umidade, temperatura e vapor. Após o cozimento, as sementes seguem para uma prensa helicoidal contínua, onde as células são rompidas e o óleo bruto é extraído. Quando o óleo é extraído da semente é gerado um subproduto chamado de torta. Esta pode ser submetida a um processo de extração por solvente, que retira o óleo remanescente, sobrando a torta magra ou farelo. O farelo pode ser comercializado como adubo. Após a extração, o óleo passa por um processo de decantação para a separação das impurezas pesadas, em seguida, ele passa pela filtragem (ARAÚJO, 2012). Os equipamentos utilizados na extração do óleo das sementes foram: Conjunto de Extrator de Óleo e Graxas, Secadora Misturadora Rotativa e Filtro da marca SCOTT TECH.

Após a extração, o óleo foi retirado com um Becker de 1000 mL do recipiente que estava armazenado e passou por um processo de filtragem. O óleo foi filtrado com a ajuda de uma bomba de vácuo (utilizada para processos de filtração excessivamente lentos) em que se empregou a filtração sob pressão reduzida. Foi colocado um papel de filtro no funil de Buchner e papel filtro de 12,5 cm de diâmetro e espessura de 205 μm (1 a 2 mm menor do que o diâmetro interno do funil de Buchner) de modo a cobrir todos os orifícios do funil. Encaixado o funil ao Kitassato de 1000 mL conectou-se o mesmo a uma bomba de vácuo. Após iniciar a sucção no Kitassato foi molhado o papel de filtro com uma pequena porção da própria solução a filtrar. Terminada a filtração a bomba de vácuo foi desligada. O objetivo da filtragem foi retirar resíduos da semente presentes no óleo após a extração. Após a filtragem, o óleo de pinhão manso foi armazenado em frascos Ambar de 500 mL escuros para ajudar na sua conservação.

5.2 Caracterização do Óleo de Pinhão Manso

O óleo de pinhão manso foi caracterizado de modo a determinar o índice de saponificação (I_S), índice de acidez (I_A) e grau de saponificação (G_S), sendo os procedimentos descritos por Oliveira (2005). E caracterizado por cromatografia gasosa.

5.2.1 Índice de Acidez

Para determinação do índice de acidez I_A utilizou-se os seguintes reagentes: como solvente a solução de éter etílico – álcool etílico (2:1), solução padrão de hidróxido de sódio 0,01 N, solução de fenolftaleína a 1% em etanol. Para iniciar o procedimento, pesou-se 5 g de amostra. Separadamente, foram adicionados 1,6 mL de solução de fenolftaleína e 100 mL de solvente, o qual foi neutralizado com a solução de NaOH até coloração rósea pálida permanente. Então, a solução neutralizada de éter etílico – álcool etílico - foi adicionada ao Erlenmeyer que continha a amostra. Após completa dissolução da amostra, esta foi titulada com a solução padrão de hidróxido de sódio, agitando-se vigorosamente. O cálculo do índice de acidez foi então realizado:

$$I. A. = \frac{56,105 \times V_{NaOH} \times N_{NaOH}}{M_{amostra}} \quad (5)$$

Em que:

V_{NaOH} 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).

O índice de acidez e o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos em 1,0g de amostra. Para amostras que não contenham outro tipo de acidez livre, a não ser aquela proveniente dos ácidos graxos, o índice de acidez pode ser convertido diretamente para porcentagem de ácidos graxos livres, por meio de um fator conveniente (COSTA, 2012).

5.2.2 Índice de Saponificação

O cálculo do índice de saponificação I_A foi determinado utilizando-se solução padrão de ácido clorídrico 0,5N, solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4% e solução de fenolftaleína a 1% em álcool etílico. Conforme descrito, foram pesados 2 g de amostra do óleo

puro, e se adicionou 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%. Realizou-se um ensaio em branco, sem a amostra de óleo, simultaneamente com a amostra. A solução foi mantida em ebulição branda por 1h ou até a completa saponificação. A solução de fenolftaleína foi adicionada posteriormente, em uma quantidade de 0,5 mL. Feitos esses procedimentos, realizou-se então a titulação com solução de ácido clorídrico 0,5 N até que a coloração rósea desaparecesse. O índice foi calculado pela seguinte equação:

$$I.S. = \frac{56,105 \times (B-A) \times N_{HCl}}{M_{amostra}} \quad (6)$$

Em que:

B é o volume (mL) da solução de HCl usada no ensaio branco;

A 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 é definido como o número de (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar os ácidos graxos, resultantes da hidrólise de um grama da amostra; é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes, e é importante para demonstrar a presença de óleos e gorduras de alta proporção de ácidos graxos, de baixo peso molecular, em misturas com outros óleos e gorduras (COSTA, 2006).

5.2.3 Grau de Saponificação (Gs)

Logo após a saponificação do óleo mais um teste de caracterização foi realizado, o grau de saponificação (Gs), que só é realizado com o óleo saponificado.

O procedimento para determinação do G_s foi descrito por Oliveira (2005). O grau de saponificação do óleo foi verificado coletando-se uma alíquota de sabão, à qual se adicionou o etanol neutralizado com NaOH 5%. Após agitação, realizou-se a titulação da solução com HCl. Através desse procedimento, foram realizados os cálculos para identificação do grau de saponificação. Para tanto, primeiro calculou-se a concentração de NaOH livre (%) através da seguinte equação:

$$\%NaOH = \frac{V_{HCl} \times N_{HCl} \times 0,04}{M_{amostra}} \times 100 \quad (7)$$

O resultado da equação revelou a quantidade (g) de NaOH para cada 100 g de amostra, sendo:

V_{HCl} o volume, em mL, da solução de HCl utilizado na titulação;

N_{HCl} a normalidade da solução de HCl;

$M_{amostra}$ a massa da amostra (g);

0,04 corresponde ao miliequivalente da soda.

Em seguida, determinou-se a massa de NaOH reagida, calculada pela equação:

$$M_{NaOH\ reagida} = (V_{NaOH} \times C_{NaOH}) - (M_{sab\tilde{a}o} \times \%NaOH) \quad (8)$$

Em que:

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

C_{NaOH} é a concentração (g NaOH / 100 mL de solução) da solução de NaOH usada na saponificação;

$M_{sab\tilde{a}o}$ é a massa do sabão formado (g): ($M_{\acute{o}leo}$) + ($M_{\acute{a}gua}$) + ($V_{NaOH} \times C_{NaOH}$);

$\%NaOH$ é a concentração de NaOH livre, calculada pela equação 05.

Com o valor da massa de NaOH reagida, calculou-se a massa de óleo reagido, pela seguinte relação:

$$M_{\acute{o}leo\ reagido} = \frac{M_{NaOH\ reagida}}{E_{\acute{o}leo}} \quad (9)$$

Sendo:

$M_{NaOH\ reagida}$ a massa reagida de NaOH (g);

$E_{\acute{o}leo}$ a estequiometria do óleo, a qual é calculada pela multiplicação do índice de saponificação do óleo com a relação entre a massa molecular de NaOH pela massa molecular de KOH. O resultado dessa multiplicação é dividido por 1000.

Por fim, calculou-se o grau de saponificação do óleo, através da equação:

$$S_{\acute{o}leo} = \frac{M_{\acute{o}leo\ reagido}}{M_{\acute{o}leo}} \times 100 \quad (10)$$

Em que:

$M_{\acute{o}leo\ reagido}$ é a massa de óleo reagido (g);

$M_{\acute{o}leo}$ é a massa do óleo (g) que foi usado na preparação do sabão.

O grau de saponificação (conversão) dos óleos vegetais é o principal parâmetro monitorado durante o processo de transformação do óleo vegetal em mistura de sais alcalinos de ácidos graxos. Esse parâmetro é expresso percentualmente e indica a fração de ácidos graxos que se converteu em sabão, seja através da neutralização dos ácidos graxos livres ou pela saponificação dos ácidos graxos presentes nos triglicerídios, ou seja, ligados ao glicerol através de ligações éster (OLIVEIRA, 2005).

Portanto, observa-se a importância da reação de saponificação dos óleos vegetais para sua aplicação como coletor na flotação. Esse procedimento foi empregado nesta pesquisa para

possibilitar os experimentos de microflotação com a utilização do óleo vegetal de pinhão manso.

5.2.4 Cromatografia Gasosa

O óleo de pinhão manso foi caracterizado por cromatografia gasosa com a finalidade de quantificar os ácidos presentes no mesmo. A análise foi realizada pela Embrapa Agroenergia localizada em Brasília, utilizando-se o cromatógrafo AGILENT 7890A e injetor automático G6500-CTC, com coluna DB-Way de 30 m.

5.3 Saponificação do Óleo de Pinhão Manso

Para ser usado como coletor o óleo foi submetido à hidrólise alcalina (saponificação). Esse procedimento permite torná-lo solúvel em água, facilitando sua atuação como coletor. Foram testados dois métodos de saponificação para o óleo de pinhão manso, sendo que a espécie vegetal foi saponificada a quente em uma temperatura de aproximadamente 90 °C com metodologia descrita por Costa (2012). E saponificado em temperatura ambiente, seguindo a metodologia de Silva (2014). Com o intuito de comparar a performance do óleo do pinhão manso como coletor utilizou-se o coletor industrial Flotigam 5806. Todos os dados apresentados para o Flotigam 5806 foram oriundos da dissertação de mestrado de Pachêco (2016), que trabalhou com os mesmos minerais, granulometria, concentração e pH testados para o óleo de pinhão manso.

5.3.1 Saponificação do Óleo a Quente

O método de saponificação a quente adotado foi o descrito por Costa (2012), em que a espécie vegetal é processada (saponificada) em uma temperatura de aproximadamente 90 °C. Utilizou-se uma manta aquecedora da marca IKA modelo MAG HS4532 com refluxo (condensador). Adotou-se uma solução alcoólica de NaOH 2% previamente preparada com a dissolução de 10g de NaOH em 500 mL de álcool 99%. Utilizou-se 5g do óleo de pinhão manso em um balão volumétrico de 250 mL e adicionou-se aproximadamente 100 mL da solução alcoólica de NaOH 2%. Durante 2 horas em ebulição branda com temperatura aproximada de 90°C ocorreu a saponificação garantindo a reação completa. Empregou-se álcool etílico e NaOH sob refluxo (saponificação homogênea) por este requerer menor tempo de conversão, já que o álcool proporciona um contato maior do óleo vegetal com o NaOH (WANG *et al.*, 2009).

A eficiência da reação de hidrólise foi verificada através da inspeção visual do material obtido na presença de água. Passado o tempo de refluxo, diminuiu-se a temperatura da manta, retirando-se o condensador e deixando sob aquecimento por 30 min para evaporação do álcool. Se houvesse completa solubilização, considerava-se como saponificado, caso contrário, a espécie era descartada.

5.3.2 Saponificação do Óleo em Temperatura Ambiente

O método da saponificação a frio, em que o óleo é processado em temperatura ambiente, foi descrito por Silva (2014), sendo esse método aplicado tanto para o óleo de pinhão manso quanto para o Flotigam 5806, uma vez que esse método de saponificação é o exigido pelo fabricante.

Para o método utilizou-se a solução NaOH 10% preparada previamente com a dissolução de 10g de NaOH p.a em 100 mL de água destilada. Utilizando 5g do óleo em um Béquer de 250 mL previamente tarado, 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. Ligou-se a agitação por 5 min e adicionou-se 7,5 mL de NaOH 10% para saponificar a solução, mantendo a agitação por mais 5 min. Colocou-se o béquer novamente na balança e adicionou-se água destilada até atingir 100 g de solução. O conjunto foi novamente disposto no agitador magnético, agitando por 10 min para homogeneização.

5.4 Preparação dos Minerais

As amostras minerais de apatita, calcita e quartzo utilizadas nos testes de microflotação foram compradas da Copebrás S/A da cidade de Catalão-GO.

No LAMPPMIN as amostras minerais utilizadas foram preparadas separadamente. A cominuição foi realizada em moinho de bolas, onde a moagem foi efetuada sem a adição de água, mas, para retirar o material do moinho foi necessário o uso de água corrente. Logo após a moagem as amostras minerais foram peneiradas para a separação das partículas em faixa granulométrica, o peneiramento realizado foi a úmido, com adição de água, a fim de facilitar a passagem de finos pela tela de peneiramento. O agitador peneirador suspenso utilizado foi da marca Marconi, e em cada batelada foram usados aproximadamente 100 g do mineral, e o procedimento ocorreu em intervalos de 15 minutos, sendo repetido até esgotar o material. O peneirador é composto por uma série de 11 peneiras com abertura de 850 e 24 μm , que

corresponde a 20 e 325#. Para a retirada de excesso de água dos minerais a filtragem foi necessária; para a filtragem foi utilizada 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. A secagem do material foi em uma estufa fabricada pela SP Labor, Modelo SP-100/480-A, potência de 3000 W e capacidade de 480 litros. O tempo máximo de duração do material na estufa foi de 12 horas com o equipamento à temperatura de 60 °C. Eventuais contaminações metálicas foram removidas utilizando um ímã de terras raras com campo magnético de 2.000 G.

5.4.1 Picnometria

A massa específica dos minerais foi determinada através do método do picnômetro, seguindo a metodologia descrita por SAMPAIO e SILVA (2007). O método utiliza uma vidraria denominada picnômetro, do fabricante Plena-Lab, com o volume de 100 mL, a qual possui baixo coeficiente de dilatação. Os testes foram realizados em triplicata para se ter maior precisão da média, o cálculo foi realizado baseando-se na realização de quatro pesagens, em que ρ é a massa específica do mineral, em g/cm³.

Para o presente teste foi feita a verificação da nivelção da balança por ser de alta precisão, do fabricante SHIMADZU modelo BL320H. Posteriormente, após aferido o peso do picnômetro seco e vazio (p_1), foi adicionada ao frasco a amostra mineral, logo, o conjunto foi levado à balança e determinada a sua massa (p_2). Após a pesagem foi acrescentada água ao frasco e agitado para a remoção de possíveis elementos indesejáveis e a eliminação das bolhas provenientes da adição de água; o conjunto foi pesado novamente (p_3). Em seguida foi retirado todo o material de dentro do picnômetro e adicionada apenas água e levado à balança (p_4). Foi calculada a massa específica conforme a equação 15:

$$\rho_{sólido} = \frac{p_2 - p_1}{(p_4 - p_1) - (p_3 - p_2)} \quad (11)$$

Onde:

p_1 = Peso picnômetro vazio e seco, em g;

p_2 = Peso do picnômetro e da amostra, em g;

p_3 = Peso do picnômetro com a amostra e cheio de água, em g;

p_4 = Peso do picnômetro cheio de água, em g.

5.4.2 Fluorescência de Raios-X

A fim de identificar os componentes presentes os minerais foram analisados quimicamente por fluorescência de raios-X, realizada pela Copebrás S/A da cidade de Catalão utilizando um AXIOX MAX, série DY e nº 5001 da PANalytical.

5.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As amostras foram analisadas no Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de raios-X dispersivo (EDS). Essa análise permitiu obter uma descrição da composição química, característica encontrada no mineral.

A análise microestrutural foi realizada para a obtenção das imagens no Laboratório de Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (Labmic) na Universidade Federal de Goiás pelo Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), Jeol, JSM – 6610, equipado com EDS, Thermo scientific NSS Spectral Imaging.

5.4.4 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X foram realizadas na Faculdade de Engenharia de Minas da Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará (Unifesspa), localizado em Marabá/PA. 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). Onde permite determinar qualitativamente a presença de fases cristalinas.

5.4.5 Potencial Zeta

Foram realizadas medidas de potencial zeta das amostras minerais na faixa do pH 2,5 à 12,5 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%. A análise foi realizada no Laboratório de Propriedades Interfaciais da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, utilizando-se o aparelho Zetasizer Nano modelo ZS90 da marca Malven, conectado a um computador com o software Zetasizer.

5.5 Ensaio de Microflotação

Os testes de microflotação em tubo de Hallimond foram realizados para a verificação da atuação dos coletores. A Figura 12 mostra o tubo de Hallimond modificado utilizado no presente trabalho, composto de uma célula de vidro constituída de duas partes encaixáveis por meio de uma junta esmerilhada. A parte inferior tem um fundo poroso de vidro sinterizado, que permite aeração uniforme do ar injetado no sistema e movimentação suave da barra magnética colocada no interior do tubo. A parte superior tem a função de coletar o material flotado. Foi inserido um terceiro segmento entre as porções inferior e superior do tubo, aumentando a distância a ser percorrida pelas partículas hidrofóbicas, dificultando assim o arraste pelo fluxo de ar (SOUSA, 2016). A parte inferior constitui-se por um vidro sinterizado poroso por onde são produzidas as bolhas por injeção de ar e com o auxílio de um agitador magnético a amostra foi mantida em movimento. A parte superior contém um compartimento para o armazenamento do material recuperado.

Figura 12 - Tubo de Hallimond modificado utilizado nos testes de microflotação



Fonte: Guimarães Junior *et al.* (2015).

As partes do tubo de Hallimond utilizado nos testes de microflotação são subdivididas em:

- A. Agitador magnético;
- B. Parte inferior (copo);

- C. Extensor (pescoço);
- D. Parte superior (revolver);
- E. Rotâmetro (marca Dwyer, modelo RMA – ISI – SSV);
- F. Manômetro.

A injeção de ar foi feita por bomba de vácuo compressor, realizada por ar comprimido. A vazão de ar foi medida com a utilização de um rotâmetro. O volume que corresponde à capacidade do tubo é de 320 mL, em temperatura ambiente de $\pm 25^\circ$. O uso do tubo de Hallimond modificado, ou seja, com adição de um extensor entre a parte inferior e superior se deve ao fato de diminuir os efeitos do arraste hidrodinâmico.

A injeção de ar foi feita por compressor de ar marca PEG Compressores com capacidade de 250 litros, 10 psi, 175 lb/pol² e 5 HP, realizada por ar comprimido, utilizando a vazão de 40 cm³/min, sendo medida com a utilização de um rotâmetro.

5.5.1 Condições dos Testes de Microflotação

Para os testes de microflotação optou-se por utilizar de pH alcalino para a flotação, em uma faixa de pH variando em 8, 9 e 10, uma vez que os coletores se enquadram na classificação do tipo aniônico.

A Tabela 3 apresenta as condições dos testes de microflotação em tubo de Hallimond, que foram realizados com amostras puras de apatita, quartzo e calcita numa granulometria de -100+150# (-150+106 μ m). Todos os testes foram realizados em triplicata, totalizando 270 testes. O condicionamento foi realizado sob agitação constante pelo período de 7 minutos de forma mais concentrada; colocou-se na parte final do tubo 1 g do mineral, utilizando uma quantidade de coletor que garantisse a concentração final desejada variando em 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mg/L e completou-se com água até o limite de 50 ml de solução para condicionamento. Ao final do condicionamento adicionou-se o restante da água necessária ao procedimento, chegando a uma solução com 320 ml, para então se iniciar a flotação com intervalo de duração de 1 minuto.

Tabela 3 - Condições dos ensaios de microflotação

Condições	Valores
Massa do mineral	1 g
Tempo de flotação	1 min
Tempo de condicionamento	7 min
Pressão do ar	10 psi
Vazão do ar	40 cm ³ /min
pH	8, 9, 10
Granulometria da apatita	-100+150#
Concentrações do coletores	1,0 2,5; 5,0; 7,5 e 10,0 mL

O tempo de condicionamento e de flotação, a massa do mineral e a pressão de ar foram adotados a partir da pesquisa de Costa (2012).

A vazão de 40 cm³/min foi adotada pois proporcionou menor arraste hidráulico na granulometria -100+150#. Segundo Guimarães *et al* (2015), as bolhas tomaram uma direção ascendente, possuindo massa suficiente para afundar e conseqüentemente formar um fluxo contrário às bolhas que podem se colidir proporcionando menor tendência a serem arrastadas (GUIMARÃES JUNIOR *et al.*, 2015).

5.6 Comparação da recuperação para os coletores PMSF, PMSQ e Flotigam 5806

Foram realizados testes com a finalidade de se conhecer o potencial do coletor do óleo de pinhão manso saponificado a frio (PMSF) e o óleo de pinhão manso saponificado a quente (PMSQ). Para comparar os resultados do óleo do pinhão manso como coletor utilizou-se o coletor industrial Flotigam 5806 como comparativo para sua recuperação e com o intuito de avaliar qual método de saponificação e coletor apresentou melhor seletividade entre a apatita, calcita e quartzo. Os testes foram realizados nas mesmas condições em relação aos minerais, concentrações e pH.

5.7 Análise Estatística - ANOVA

O objetivo da técnica de Análise de Variância é analisar a variação média entre os resultados dos testes e inferir quais são os fatores que produzem efeitos (principais e de interação) significativos nas respostas de um sistema. Matematicamente, com a análise da

variância procura-se identificar se os coeficientes desse modelo são reflexos do erro experimental, erros gerados por fatores não controláveis e erros gerados pela falta de padronização na execução e medição dos experimentos, ou se realmente são efeitos significativos (HAIR JR *et al.*, 2005).

Os resultados de microflotação foram analisados através de técnicas estatísticas usualmente utilizadas em pesquisa experimental e análise de variância – ANOVA (*Analysis of Variance*). Essa técnica permitiu testar a igualdade dos resultados de recuperação, a um dado nível de significância, observando-se as interações entre os fatores concentração e pH que ocasionaram resultados diferentes na microflotação. Os testes estatísticos foram realizados no *software Microsoft Office Excel*, versão 2013. Os testes consideraram um nível de 95 % de confiança.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização do Óleo de Pinhão Manso

Verificou-se que o valor médio do I_A do óleo de pinhão manso foi de $7,67 \pm 0,19$ mg KOH/g óleo, indicando que este óleo apresenta ácidos graxos livres em sua composição. Ao comparar o I_A do óleo de pinhão manso com óleos vegetais da Tabela 7, notou-se que o I_A varia de 0,03 a 17,70 mg KOH/g óleo, não despontando um parâmetro fixo para os I_A ideal para testes de microflotação.

O I_S obtido para o óleo de pinhão manso foi de $182,57 \pm 10,14$ mg KOH/g óleo. Segundo Costa (2012), quanto maior I_S , menos a quantidade deste reagente será necessária na flotação da apatita. É possível inferir que o I_S obtido foi um dos menores, sendo maior apenas que o óleo da polpa da macaúba.

O G_S encontrado foi de 72,75 %, indica-se, dessa forma, que o óleo de pinhão manso apresenta 27,25% de matéria insaponificável. Com os cálculos realizados para G_S , foi possível constatar a eficiência do procedimento de saponificação realizado, identificando-se, assim, o grau de saponificação da solução. Silva (2014) afirma que o G_S do óleo de pequi é influenciado pelo tempo de maturação de 39 dias do óleo saponificado. Em outras palavras, quanto maior o tempo de maturação do óleo saponificado, maior foi a recuperação da apatita nos ensaios de microflotação.

A Tabela 4 apresenta um sumário comparativo do I_A , I_S e G_S para o pinhão manso, comparando-o com outros óleos utilizados em testes de microflotação em tubo de Hallimond disponíveis na literatura.

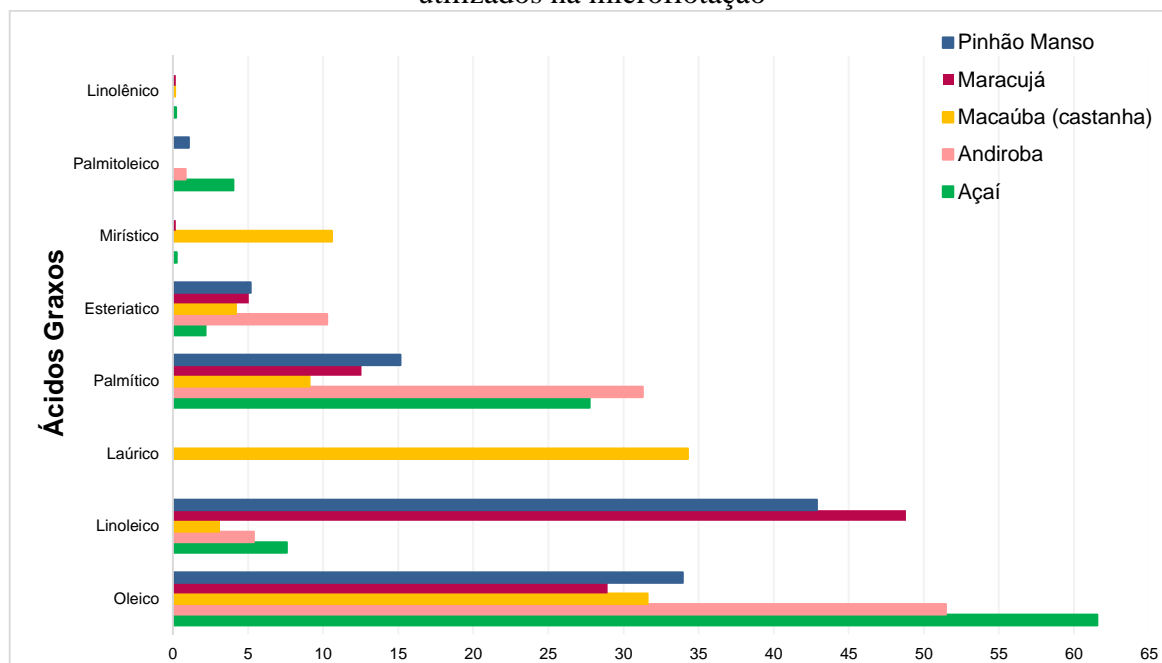
Tabela 4 - Comparação do óleo de pinhão manso com outros óleos utilizados em testes de microflotação

Óleos Vegetais	I_A (mg KOH/g óleo)	I_S (mg KOH/g óleo)	G_S (%)	Autores
Açaí	10,2	198,0	-	Costa (2012)
Andiroba	15,0	197,0	-	Costa (2012)
Macaúba (Polpa)	2,60	149,5	-	Pachêco (2016)
Maracujá	1,0	198,0	-	Costa (2012)
Macaúba(Castanha)	17,70	202,4	71,55	Rocha (2014)
Pequi	0,03	191,9	70,69	Silva <i>et al.</i> , (2015)
Pinhão Manso	7,67	182,57	72,75	

Na Figura 13 são apresentados os perfis lipídicos dos óleos da Tabela 7. Os ácidos graxos predominantes no pinhão manso são: o ácido linoleico (42,88%) e oleico (33,96%). Os

ácidos insaturados correspondem a 84,24% da composição do óleo de pinhão manso, sendo estes os ácidos graxos mais importantes para a flotação. Os óleos de açaí e andiroba possuem predominância em ácidos insaturados, o que não ocorre com o óleo da castanha de macaúba (54,51%). Os ácidos graxos do óleo de pinhão manso utilizado nesta pesquisa estão próximos ao encontrado da literatura, vide figura 5, na qual foram encontrados teores de ácidos graxos próximos um do outro. Costa (2012) observa que sais de ácidos graxos insaturados são mais solúveis em água do que os de ácidos saturados de mesmo número de átomos de carbono. Tal fato deve-se à instauração da dupla ligação apresentar um caráter, ligeiramente, polar (presença do par de elétrons da ligação), atraindo, de tal modo, moléculas de água.

Figura 13 - Comparação da composição lipídica do óleo de pinhão manso e demais óleos utilizados na microflotação



Brandão *et al.* (1994) estudaram a microflotação, em pH alcalino, de uma amostra de fluorapatita com os sais de ácidos graxos palmitato, estearato, oleato, linoleato e linolenato. Logo, eles concluíram que o poder de coleta desses sais, em ordem crescente, foi: oleato, linolenato e linoleato. Em contrapartida, os sais dos ácidos palmitico e esteárico não apresentaram bons resultados, atribuição dada as suas baixas solubilidades em água, em relação aos sais de ácidos insaturados, em temperatura ambiente. Caires (1992), do mesmo modo, demonstrou a superioridade do poder de coleta dos sais de ácidos graxos insaturados (oleato, linoleato e linolenato) em relação aos saturados (palmitato e estearato) para fluorita e apatita. Costa (2012), em testes de microflotação de apatita com sais de sódio de ácidos graxos puros,

observou que ácidos graxos insaturados obtiveram melhor desempenho na recuperação da apatita em relação aos saturados.

6.2 Caracterização dos Minerais

Os resultados a seguir apresentam as análises de caracterização das amostras minerais obtidas por picnometria, fluorescência de raios-X, MEV/EDS, difração de raios-x e potencial zeta.

6.2.1 Picnometria

A Tabela 5 mostra que o valor médio da densidade da apatita encontrado foi de $3,173 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$. Souza e Fonseca (2008) afirmam que a densidade da apatita pura varia entre 3,1 a $3,2 \text{ g/cm}^3$. Para Toledo e Pereira (2001) a variação na densidade das apatitas está relacionada com a sua variabilidade de composição, devido às diversas substituições passíveis de ocorrer em sua estrutura cristalina. O valor médio da densidade encontrado para a calcita foi de $2,690 \pm 0,017 \text{ g/cm}^3$, elemento este que difere do resultado de Sampaio e Almeida (2008), uma vez que o valor teórico da densidade da calcita pura é $2,72 \text{ g/cm}^3$. Na amostra do quartzo foi encontrado o valor médio de $2,603 \pm 0,005 \text{ g/cm}^3$, cujo resultado é próximo ao de Guzzo (2008), onde o autor afirma que a densidade do quartzo puro é de $2,65 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 5 - Resultados de ensaios de determinação da massa específica dos minerais

	Minerais		
	Apatita	Calcita	Quartzo
Média (g/cm^3)	$3,173 \pm 0,011$	$2,603 \pm 0,005$	$2,690 \pm 0,017$

6.2.2 Fluorescência de raios-X

A Tabela 6 apresenta os resultados da fluorescência de raios-X das amostras minerais. A apatita apresentou quantidades de P_2O_5 e CaO compatíveis com o grau de pureza de, aproximadamente, 93%. A análise, revelou a presença de pequenas quantidades dos óxidos tais como: K_2O , BaO , SrO , SO_3 e Y_2O_3 , dentre outros elementos. Para a calcita, o teor de CaO (92,58%) indicou pureza do mineral de aproximadamente 93%. A amostra de quartzo apresentou pureza de aproximadamente 95%, apresentando 94,68% de SiO_2 . Registrou que a análise, também indicaram a presença, em pequenas quantidades, de P_2O_5 , K_2O , CaO , Fe_2O_3 ,

BaO, I e TiO₂. Direcionou-se como meta utilizar minerais com pureza acima de 90% da sua composição, logo, os minerais analisados mostraram que atingiram o nível desejável de pureza.

Tabela 6 - Resultados da análise química para as amostras minerais por fluorescência de raios-X

Óxidos (%)	Apatita	Calcita	Quartzo
P ₂ O ₅	38,49	0,15	0,04
K ₂ O	4,20	6,15	4,31
CaO	54,02	92,58	0,12
Fe ₂ O ₃	0,11	-	0,16
SiO ₂	1,0	-	94,68
BaO	0,10	-	0,05
Cl	0,34	0,07	-
CuO	-	0,09	-
HfO ₂	-	0,41	-
I	0,39	-	0,85
SO ₃	0,63	-	-
SrO	0,06	-	-
ThO ₂	0,18	-	-
TiO ₂	-	-	0,05
WO ₃	-	0,16	-
Yb ₂ O ₃	-	0,39	-
Y ₂ O ₃	0,02	-	-

Segundo Toledo (1999), a composição da apatita pode variar conforme o meio em que esta foi formada, respeitando-se a necessidade de compensação de cargas decorrentes de substituições entre íons de carga diferente, com relação a sua composição ideal. Segundo o Departamento de Petrologia e Metalogenia (DPM), a composição do fosfato de cálcio e flúor/cloro é de 41,8% de P₂O₅, 55,0% de CaO, 1,2% de F, 2,3% de Cl e 0,6% de H₂O. Portanto, os resultados apresentaram semelhança aos da literatura.

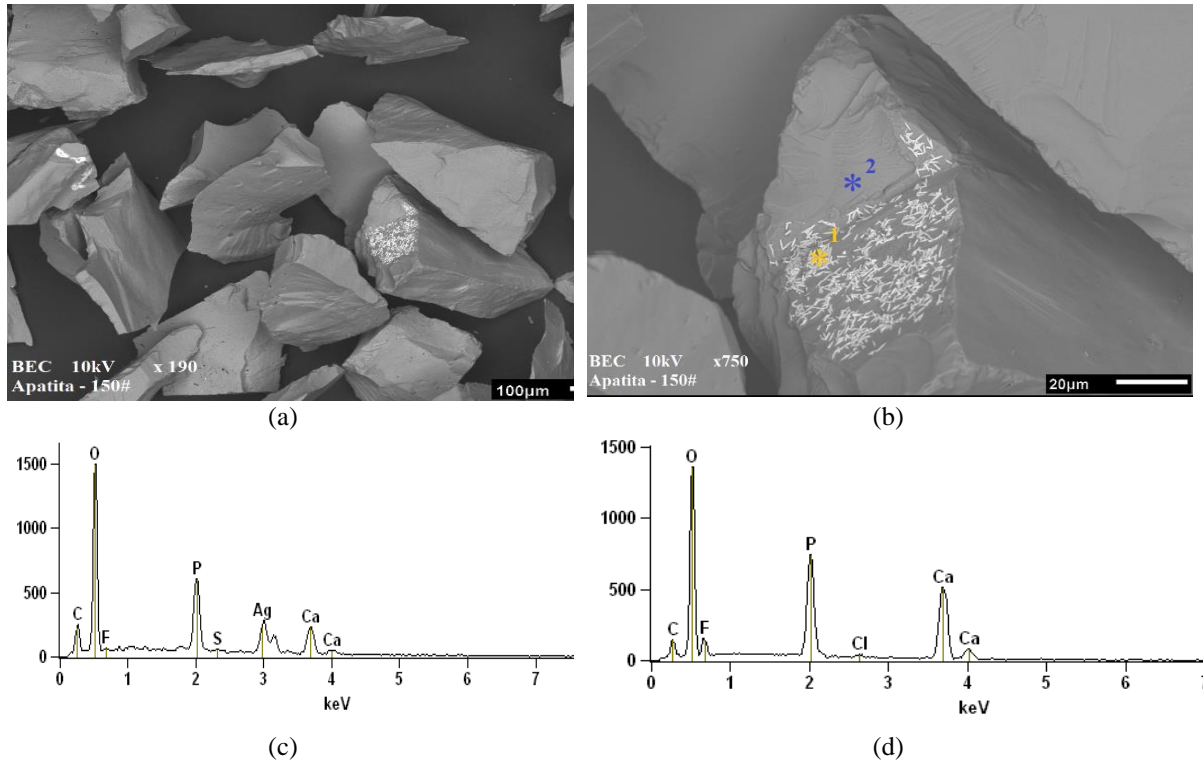
6.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV/EDS)

As Figuras 14a e 14b apresenta imagens obtidas por MEV para amostras de apatita por elétrons retro espalhados. Note-se na Figura 14b a presença de uma fase mineral no formato acicular na superfície da apatita.

Duas análises de EDS são apresentadas. A Figura 14c refere-se à composição do mineral acicular, na qual foram encontrados elementos do grupo da apatita e, igualmente, prata e magnésio, elementos que não foram encontrados na análise de fluorescência de raios X. A

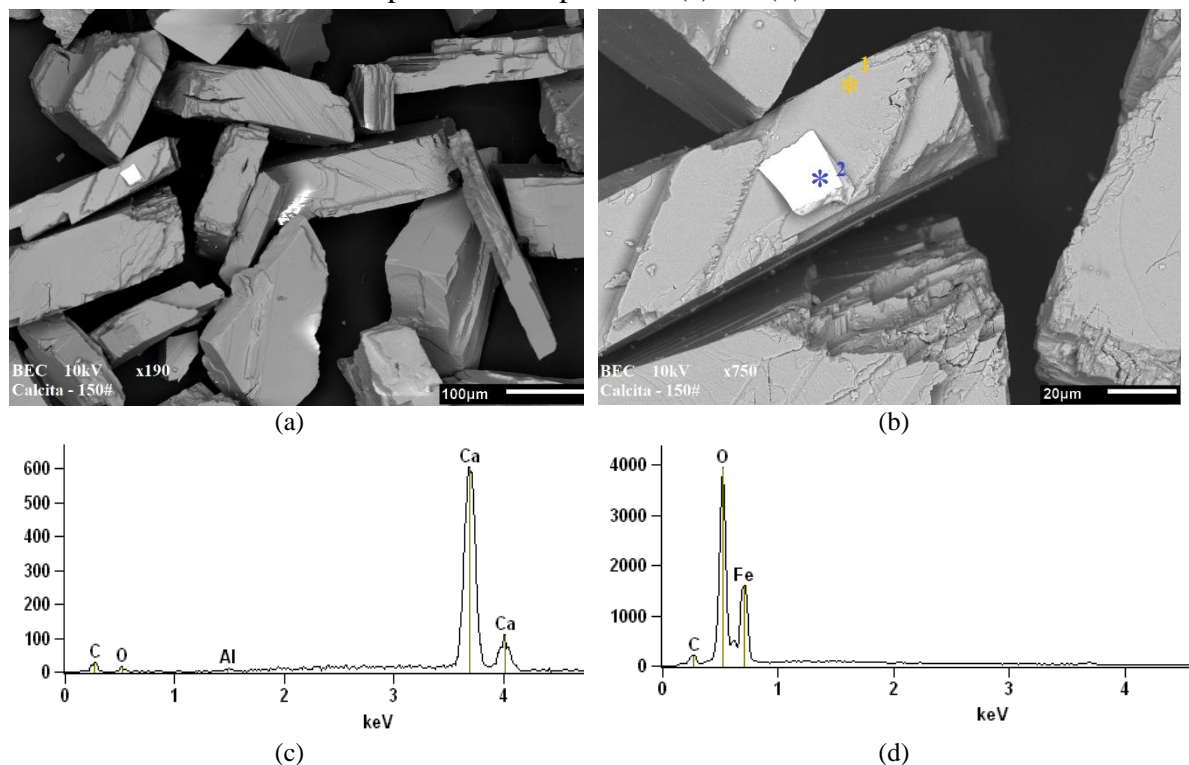
Figura 14d apresenta elementos próprios de minerais da família da apatita indicando a presença não somente de apatita, entretanto verificou-se a presença de cloroapatita e fluorapatita.

Figura 14 - Imagens obtidas por MEV para amostras de apatita (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).



As Figuras 15a e 15b apresentam incrustações na superfície da calcita (ponto 1) indicando a presença de óxidos de ferro (vide Figura 15c), elemento este que não foi encontrado na análise de fluorescência de raios-X. Já a análise do ponto 2 (Figura 15d) indica a presença de elementos presentes na calcita.

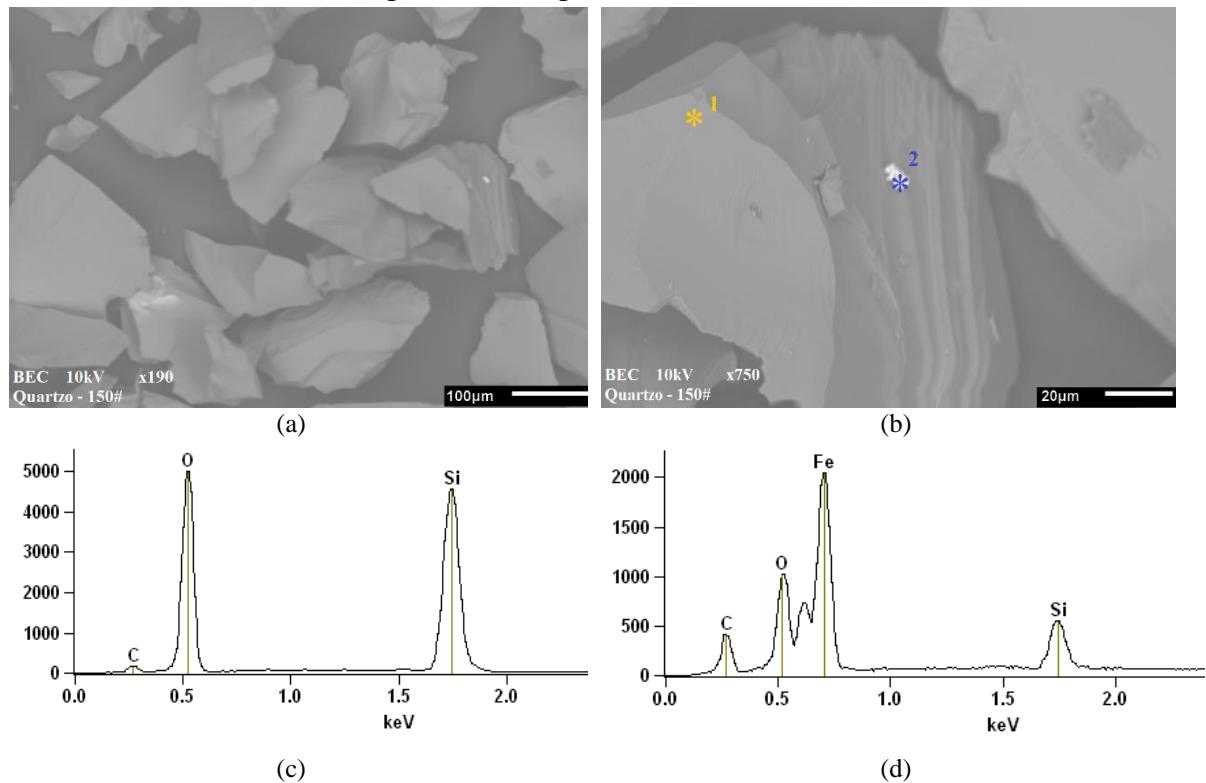
Figura 15 - Imagens obtidas por MEV para amostras de calcita (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).



As Figuras 16a e 16b apresentam pequenas incrustações na superfície das amostras de quartzo. A análise do ponto 1 (Figura 16c) revelou a presença de óxidos de ferro, coerente com os resultados obtidos por fluorescência de raios-X. Para o ponto 2 (Figura 16d) foram identificados apenas elementos presentes na composição do quartzo. As imagens adquiridas por MEV indicaram que os minerais estavam quase totalmente liberados, com pequenas incrustações em sua superfície. Em nenhuma imagem adquirida foi possível encontrar partículas liberadas de outros minerais presentes nas amostras.

Na análise via MEV foram analisados individualmente os cristais com a intenção de se encontrar contaminantes. Esses contaminantes foram imperceptíveis na análise de fluorescência de raios X, uma vez que em uma amostra representativa de 0,5g, não foi possível identificar as impurezas incrustadas em seus cristais.

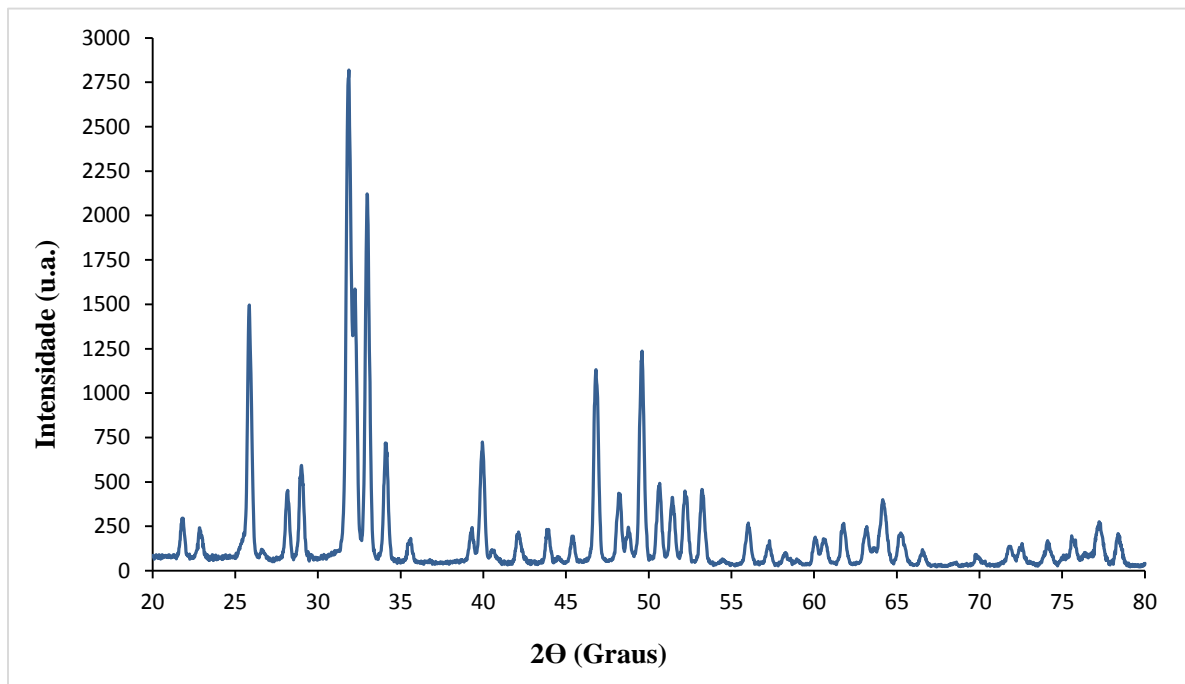
Figura 16 - Imagens obtidas por MEV para amostras de quartzo (a) x190 e (b) x750. Análises por EDS dos pontos 1 (c) e 2 (d).



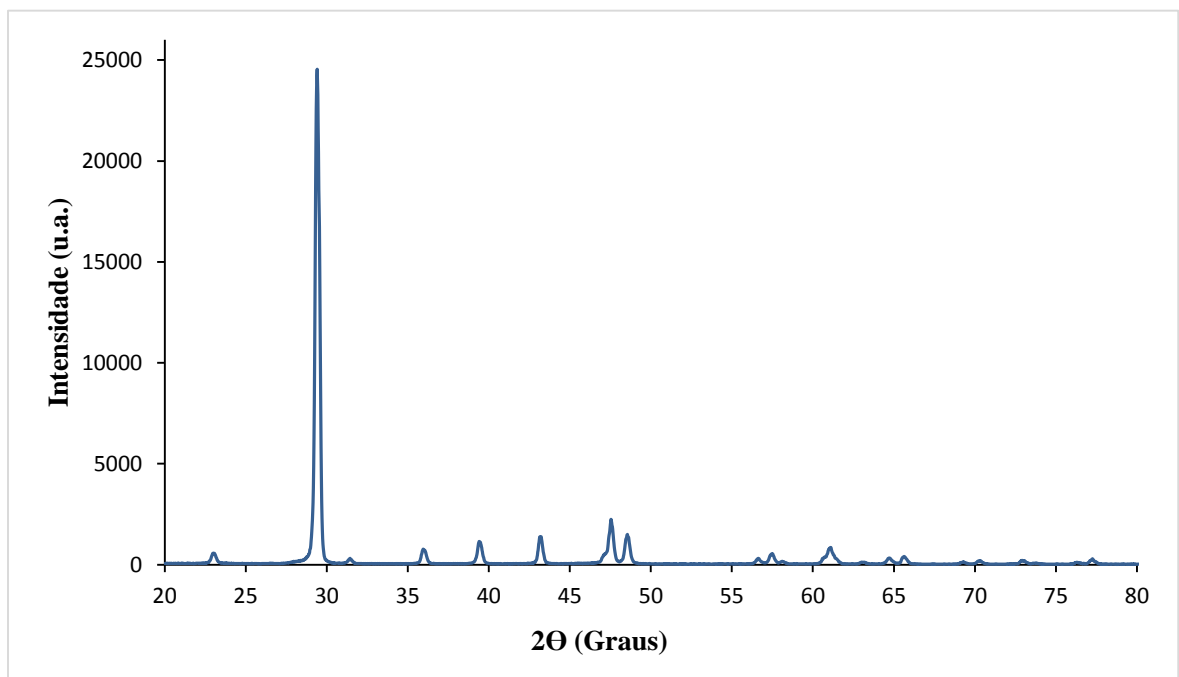
6.2.4 Difração de Raios-X

A Figura 17 apresenta os resultados da difração por raios-X das amostras minerais. Como o objetivo era apenas confirmar a fase cristalina das amostras, uma simples busca nos picos de Bragg permitiu confirmar cada um dos minerais. Contudo, passos de refinamento dos resultados foram executados a fim de se ter uma prova irrefutável da composição dos minerais. As amostras de calcita e de quartzo apresentaram orientação preferencial, mas isso não impediu a determinação com precisão da estrutura dos mesmos. A orientação preferencial pode ser consequência do preparo da amostra. Os resultados obtidos não mostraram a presença de outras fases minerais presentes nas amostras.

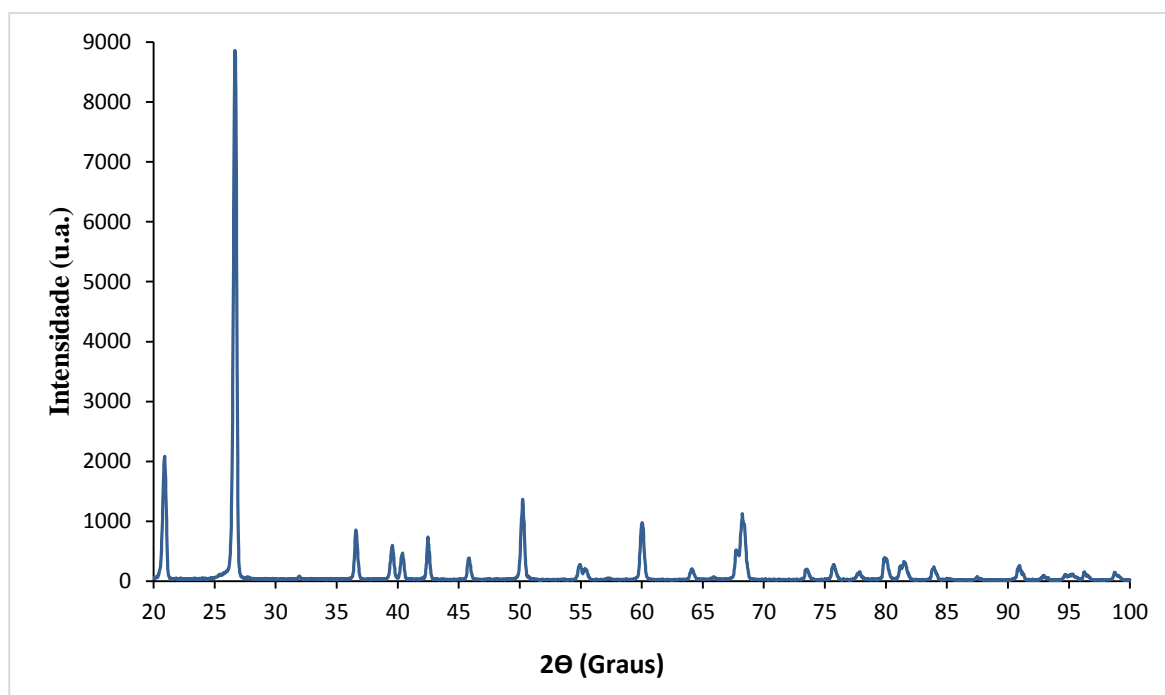
Figura 17 - Resultados da difração de raios-X para as amostras de (a) apatita, (b) calcita e (c) quartzo.



(a)



(b)

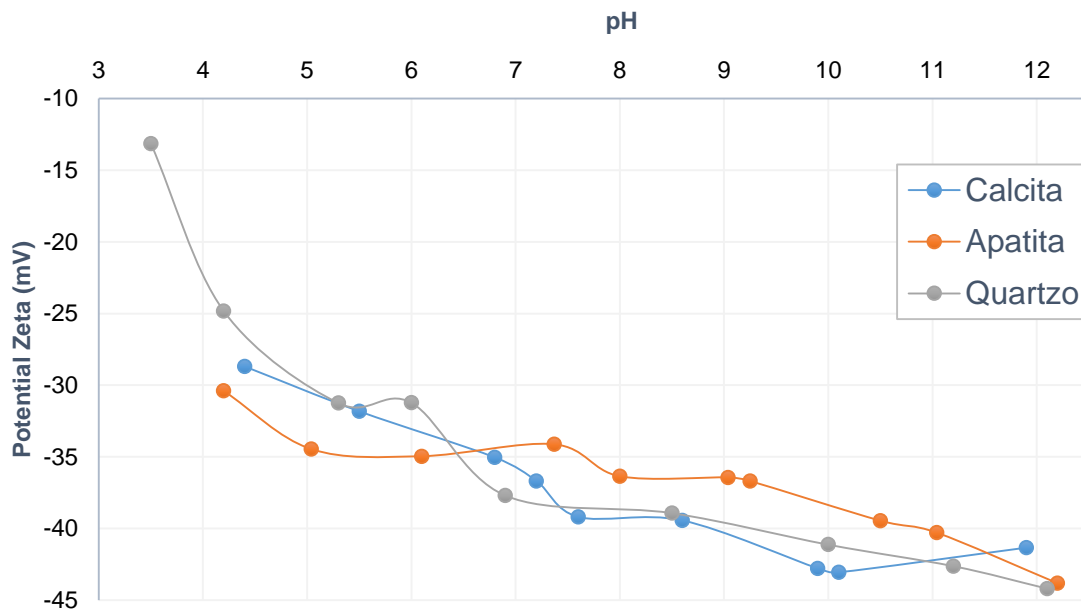


(c)

6.2.5 Potencial Zeta

A Figura 18 apresenta o resultado da medição do potencial zeta das amostras minerais. É possível observar que o ponto isoelétrico dos minerais não foi identificado na faixa de pH analisado. Na faixa de pH utilizada nos testes de microflotação (8, 9 e 10) a carga superficial dos minerais era negativa, indicando, de tal modo, a necessidade do emprego de um coletor com carga positiva. Segundo Oliveira. M (2007), para pH's alcalinos a apatita tem carga negativa e os resultados obtidos pelo autor comprovaram que os coletores aniônicos adsorveram por quimissorção na superfície do mineral. O mesmo mecanismo de adsorção foi notado na calcita, quando a superfície da mesma estava carregada negativamente.

Figura 18 - Potencial zeta para as amostras de apatita, calcita e quartzo.



6.3 Testes de Microflotação

Os testes de microflotação utilizando o coletor do óleo pinhão manso nas amostras minerais serão apresentadas a seguir. Onde serão apresentadas as comparações entre o Pinhão Manso Saponificado em Temperatura Ambiente (PMSF), Pinhão Manso Saponificado a Quente (PMSQ) e Flotigam 5806.

6.3.1 Apatita

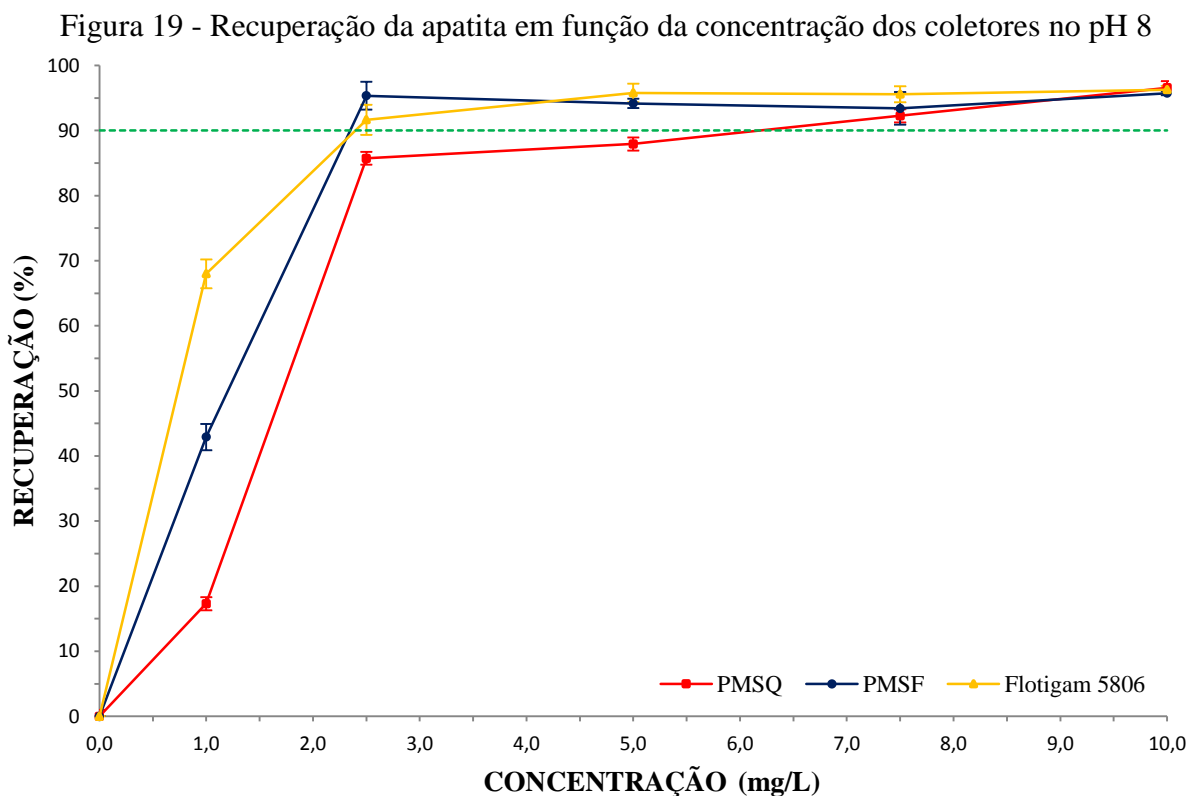
As Figuras 19, 20 e 21 apresentam uma linha tracejada indicando recuperação desejável acima de 90% para coletores testados na apatita.

A Figura 19 apresenta os resultados dos testes de microflotação para apatita em pH 8. Os testes com mineral apatita mostram que os coletores PMSF e Flotigam 5806 apresentaram curvas semelhantes de recuperação em função da concentração em pH 8, mas o PMSF apresentou uma melhor recuperação (próximo de 100%) na concentração de 2,5 mg/L, superando os demais coletores testados. Já o coletor PMSQ apresentou uma recuperação desejável na concentração de 7,5 e 10,0 mg/L, mostrando que na concentração de 10,0 mg/L os três coletores testados mostraram uma recuperação próxima.

Para o Flotigam 5806 em pH 8 foi possível observar que apenas na concentração 1,0 mg/L o coletor não apresentou um desempenho acima de 90%, todavia, nas demais concentrações o coletor revelou um desempenho acima de 90%, mas não superando a recuperação do coletor PMSF na concentração de 2,5 mg/L. Silva (2014), comparando o óleo

de pequi saponificado a frio com o Flotigam 5806 com o mineral apatita, observou-se que o óleo de pequi em pH 8 apresentou uma recuperação inferior na concentração 2,5 mg/L, com uma média de 78,7%, e para o Flotigam 5806 a recuperação foi próxima a 100%. No entanto, o PMSF demonstrou um desempenho superior ao Flotigam 5806 na concentração de 2,5 mg/L em pH 8 atingindo uma recuperação próxima a 100%.

Rocha (2014) confirma que para o Flotigam 5806 testado em tubo de Hallimond com a apatita, a recuperação da apatita foi acima de 90% a partir da concentração 2,5 mg/L em pH 8. Revelou-se, assim, resultados semelhantes ao desempenho do Flotigam 5806, mas não superando o desempenho do PMSF.

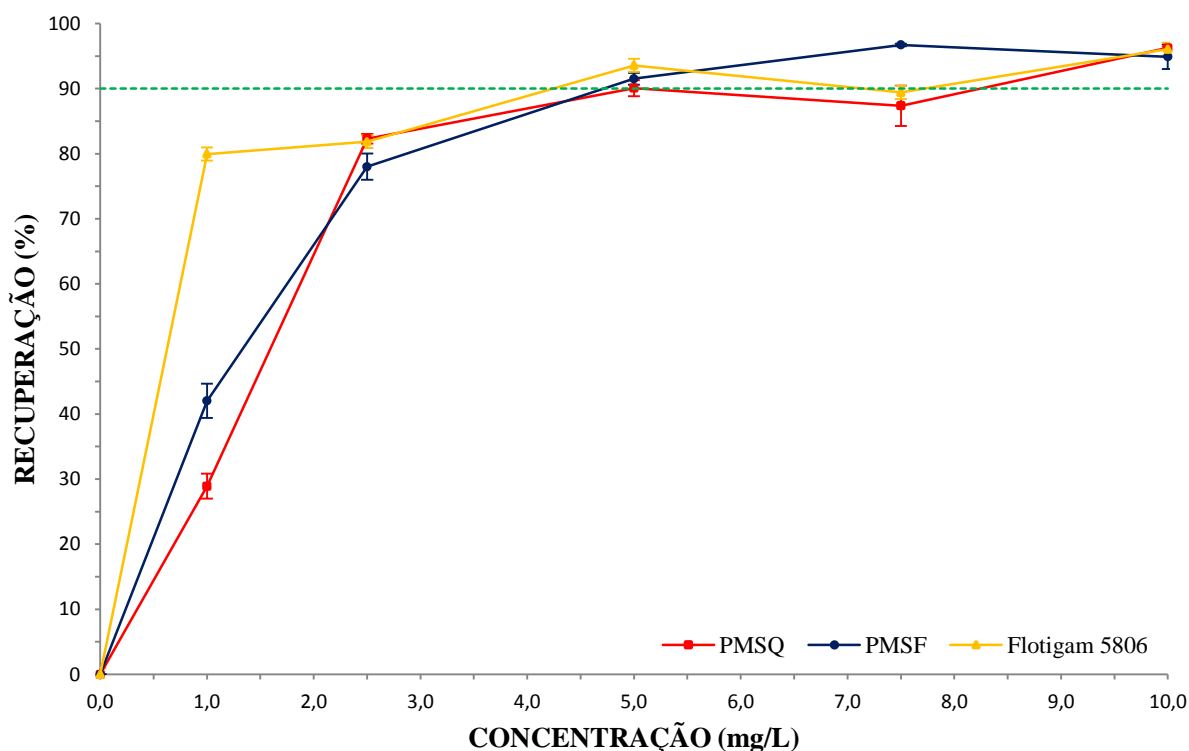


A Figura 20 apresenta os resultados dos testes de microflotação para apatita em pH 9. Os coletores PMSF, PMSQ e o Flotigam 5806 apresentaram recuperação semelhante nas concentrações 5,0 e 10,0 mg/L. Nas duas concentrações é possível observar que o PMSF, PMSQ e o Flotigam apresentaram um desempenho superior a 90%. Para o PMSF observa que a recuperação acima de 90% foi nas concentrações 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, mostrando uma recuperação próxima de 100% na concentração 7,5 mg/L.

Pachêco (2016), comparando os dois métodos de saponificação do óleo da polpa de macaúba, observou que a partir da utilização da saponificação a frio as recuperações de apatita

foram muito semelhantes, tanto para o óleo da polpa da macaúba saponificado a frio (81,51 e 94,01 % para as concentrações de 2,5 e 5,0 mg/L, respectivamente), quanto para o óleo da polpa da macaúba saponificado a quente sob a condição de 90 °C e 90 min de saponificação, situação observada para as duas dosagens. E para o PMSF e o PMFQ é possível observar apenas nas concentrações de 1,0 e 7,5 mg/L que os coletores não tiveram desempenho próximo. Contudo, nas demais concentrações os coletores mantiveram recuperações próxima da apatita em pH 9.

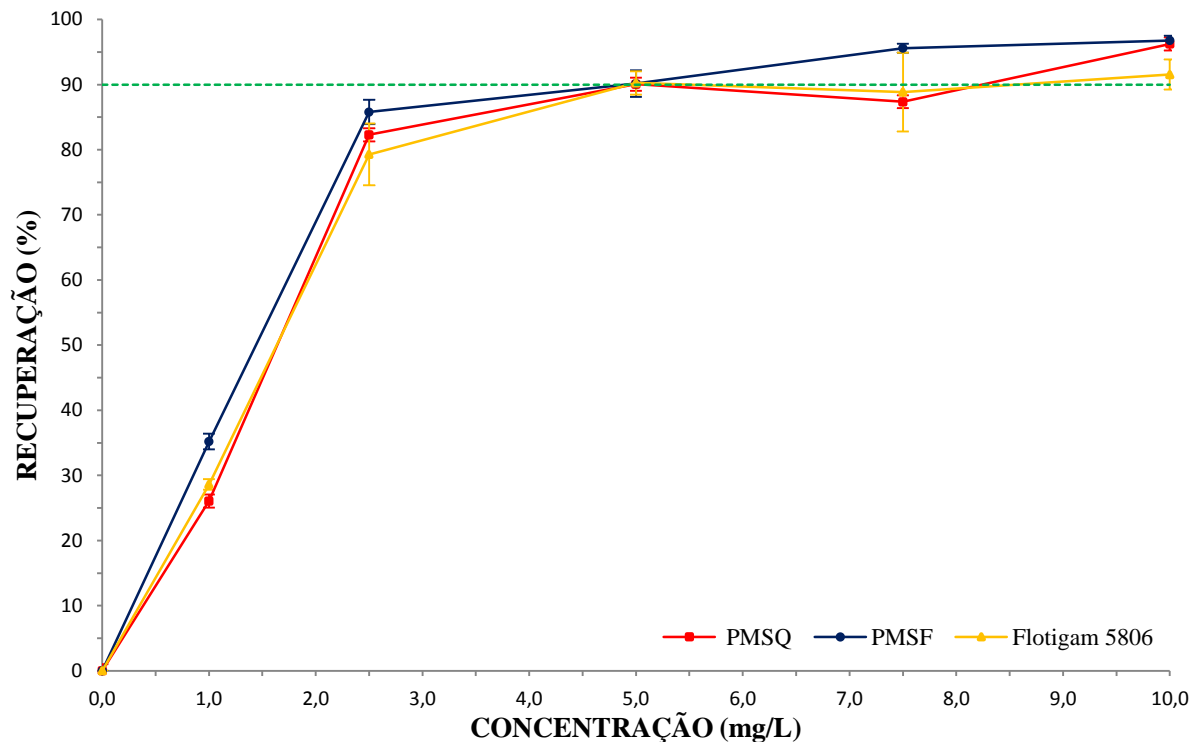
Figura 20 - Recuperação da apatita em função da concentração dos coletores no pH 9



A Figura 21 apresenta os resultados dos testes de microflotação para apatita em pH 10. Observa-se que o coletor PMSF mostrou que nas concentrações 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L a recuperação foi atingida a recuperação desejável acima de 90%, mostrando que nas concentrações 7,5 e 10,0 mg/L o coletor atingiu uma recuperação próxima à 100%. Os coletores PMSQ e o Flotigam 5806 apresentaram uma recuperação desejável nas concentrações 5,0 e 10,0 mg/L, mas nenhum coletor superou a recuperação atingida pelo PMSF.

Silva (2014), em testes de microflotação em tubo de Hallimond utilizando apatita e o coletor Flotigam 5806, observou que em pH 8 obteve percentuais de recuperação abaixo do observado no pH 8 em todas as concentrações testadas. Observou também que, a partir de 5,0 mg/L, os resultados em todos os pH's foram superiores a 95 % de recuperação.

Figura 21 - Recuperação da apatita em função da concentração dos coletores no pH 10



É possível observar que em pH 9 e 10 os PMSF e PMSQ demonstraram que não houve diferença na recuperação da apatita nas concentrações de 5,0, 7,5 e 10,0 mg/L, mostrando que para PMSF e PMSQ não há alteração nos resultados quando se varia o pH.

Pachêco (2016) ainda explica 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.

Avaliando estatisticamente, os efeitos das interações dos testes da ANOVA, destaca-se que estes foram realizados com a intenção de constatar a variação entre a concentração do coletor e o pH que geram resultados estatisticamente diferentes. O resultado de uma análise da ANOVA fornece o valor estatístico de F . Dessa forma, para os resultados serem significativos, o valor F crítico deve ser menor que o calculado de F .

Observando os dados dispostos na Tabela 7 apresentando na análise estatística para o coletor PMSF com apatita. Nota-se que para a concentração o F crítico de valor 2,689 é muito menor que o F de valor de 145,306, mostrando que há variância significativa sobre esse fator.

Para o pH o F de valor 1,786 foi menor que o F crítico com valor de 3,315 revelando que não há variância significativa. O p -valor para ambos os fatores é menor que 0,05.

Tabela 7 - Análise de variância da apatita com PMSF - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	2,017	4	0,504	145,306	3,53E-19	2,689
pH	0,012	2	0,006	1,786	0,184	3,315
Interações	0,044	8	0,005	1,616	0,161	2,266
Dentro	0,104	30	0,003			
Total	2,179	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico

A Tabela 8 mostram o resultado de uma análise do tipo ANOVA onde fornece o valor estatístico de F . Na análise estatística utilizando o coletor PMSQ mostra que para a concentração o valor de F foi de 267,025, e para o pH o valor de F crítico foi de 1,965 mostrando que há variância significativa. O p -valor para ambos os fatores é menor que 0,05. Para a variável pH o F crítico de valor 3,315 é maior que o F de valor 1,965, mostrando que para o pH não há variância significativa.

Tabela 8 - Análise de variância da apatita com PMSQ - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	3,530	4	0,882	267,025	5,5E-23	2,689
pH	0,012	2	0,006	1,965	0,157	3,315
Interações	0,065	8	0,008	2,477	0,034	2,266
Dentro	0,099	30	0,003			
Total	3,707	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Os resultados para o teste da ANOVA utilizando o Flotigam 5806 mostram que o F para a concentração é de valor 118,973 e valor do pH é de 41,17 são maiores que F crítico de 2,689 e 3,315 respectivamente, revelando assim que houve variância significativa para os dois fatores testados. Revelando também que o p -valor para ambos os fatores é menor que 0,05.

Tabela 9 - Análise de variância da apatita com Flotigam 5806 - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	7459,307	4	1864,826	118,973	5,96E-18	2,689
pH	1310,928	2	655,464	41,817	2,11E-09	3,315
Interações	3546,732	8	443,341	28,284	6,12E-12	2,266
Dentro	470,228	30	15,674			
Total	12787,197	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

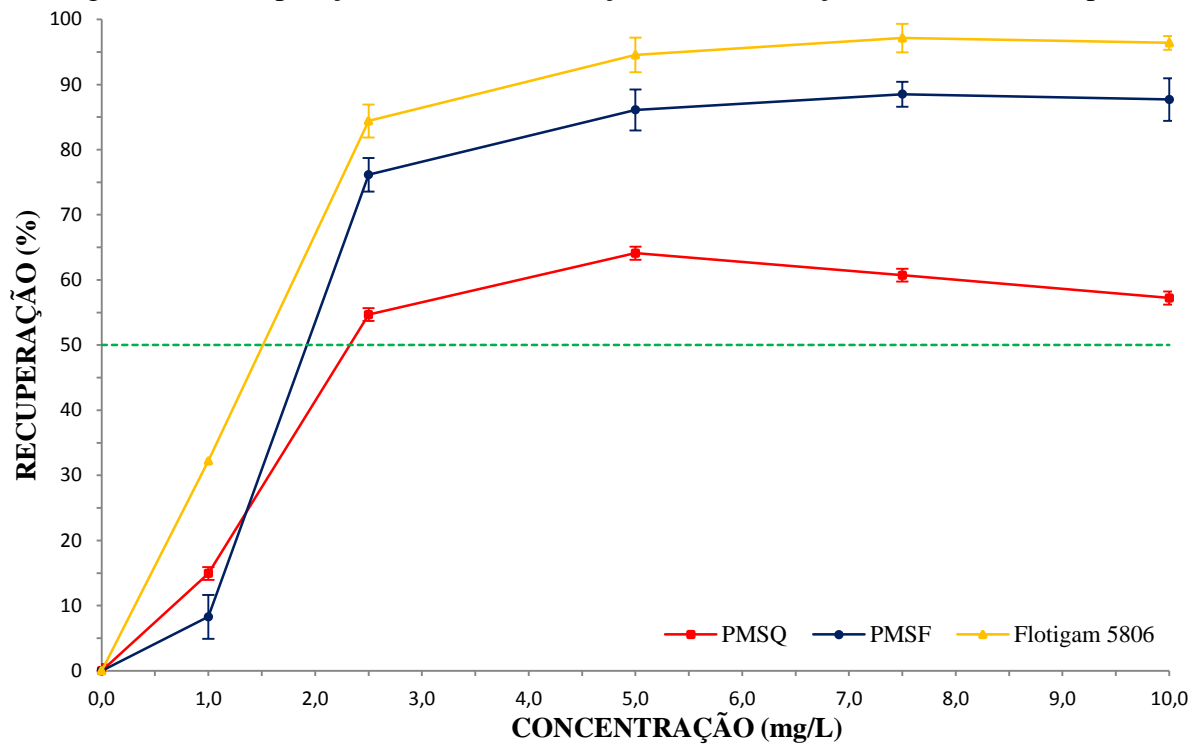
No entanto, para a apatita os coletores PMSF e PMSQ demonstraram que houve uma relação estatística significativa quando variou a concentração dos coletores, já para o fator pH não houve uma variância significativa, mostrando estatisticamente que a variação do pH não interfere nos resultados. Para o coletor Flotigam 5806 a análise estatística mostrou que para os dois fatores testados concentração e pH houve variância significativa, ou seja, existe estatisticamente uma diferença nos resultados quando se varia os dois fatores analisados.

6.3.2 Calcita

Para as Figuras 22, 23 e 24 serão apresentados uma linha tracejada indicando uma recuperação desejável inferior a 50% para os coletores testados na calcita.

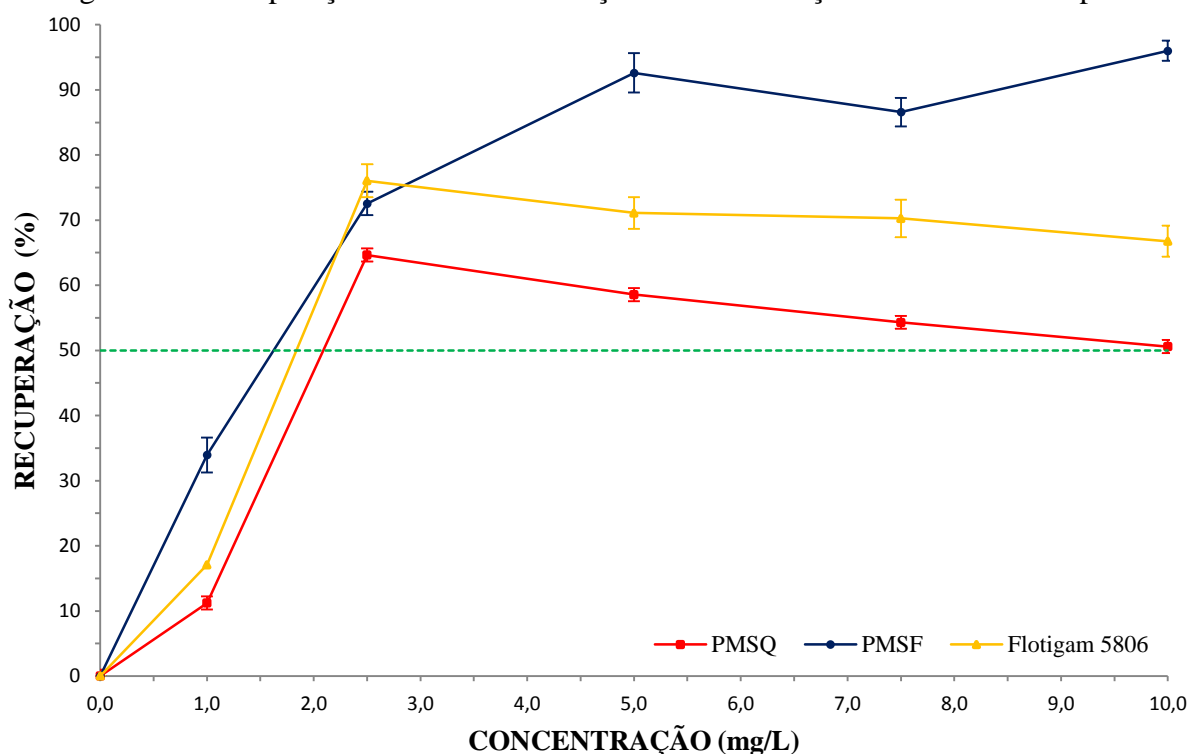
A Figura 22 apresenta os resultados dos testes de microflotação para calcita em pH 8. Os testes com a calcita em pH 8 mostrou que para os coletores PMSF, PMSQ e Flotigam 5806 apresentaram seletividade ao mineral, onde é possível observar, que o PMSQ foi o coletor que obteve menor recuperação da calcita e a partir da concentração 5,0 mg/L houve um decréscimo da recuperação na medida que foi aumentando a concentração. Já o Flotigam 5806, em todas as concentrações testadas, mostrou-se mais seletivo à calcita. O PMSF e o Flotigam apresentaram recuperação acima de 70% a partir da concentração de 2,5 mg/L. No entanto, é possível observar que a medida em que se aumenta a concentração, aumenta-se também a recuperação para os coletores PMSF e Flotigam 5806. Pugh e Stenius (1985), usaram oleato de sódio e verificaram que a recuperação da calcita aumentou com o aumento do pH e para valores de pH abaixo de 8,0 a recuperação foi relativamente baixa.

Figura 22 - Recuperação da calcita em função da concentração dos coletores no pH 8



A Figura 23 apresenta os resultados dos testes de microflotação para calcita em pH 9. É possível observar que o PMSQ e o Flotigam 5806 apresentaram menor recuperação da calcita comparando com o PMSF, onde apresentou uma recuperação mínima de 70% a partir da concentração de 2,5 mg/L. A recuperação máxima da calcita com os coletores PMSQ e Flotigam 5806 foi na concentração de 2,5 mg/L, mas na medida que foi aumentando a concentração a recuperação começou a diminuir, onde mostra que na concentração de 10,0 mg/L para o coletor PMSQ a recuperação foi de 50%, atingindo assim a recuperação máxima desejável para o mineral.

Figura 23 - Recuperação da calcita em função da concentração dos coletores no pH 9

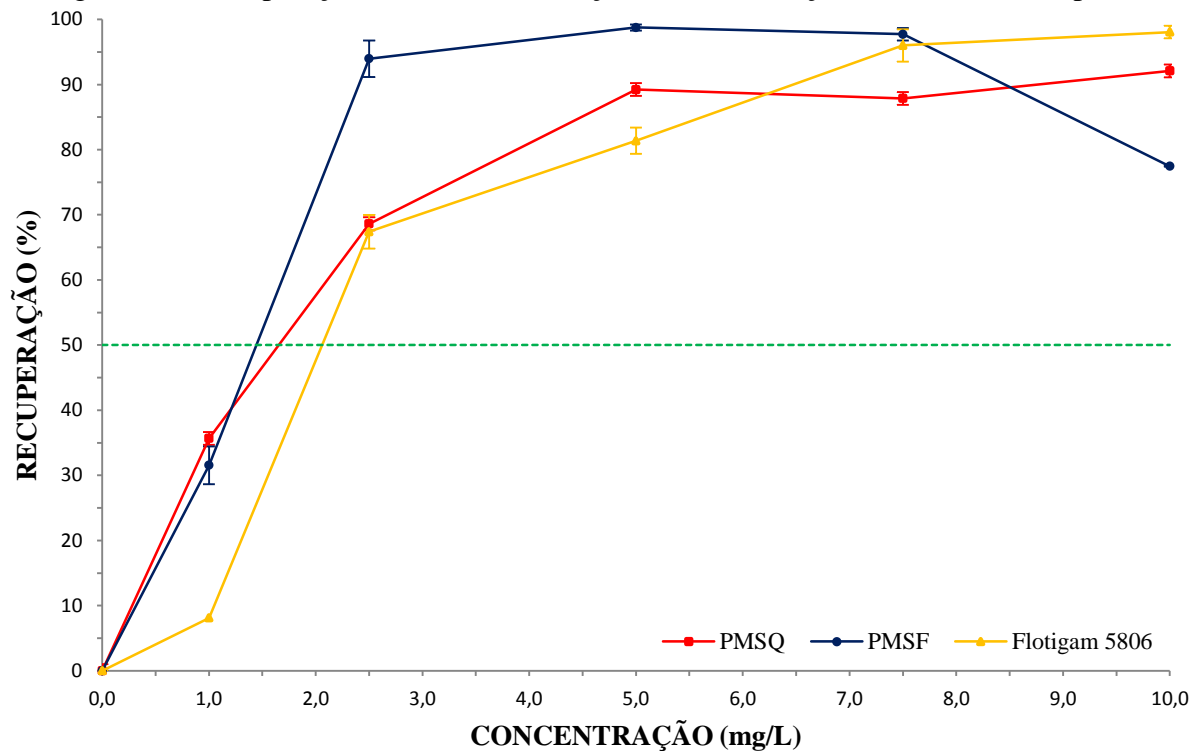


A Figura 24 apresenta os resultados dos testes de microflotação para calcita em pH10. É possível observar que com os coletores PMSQ, PMSF e Flotigam 5806 apresentaram recuperação acima de 65% a partir das concentrações de 2,5 mg/L, mostrando que em pH 10 os coletores apresentaram maior seletividade ao mineral.

É possível observar nas Figuras 22, 23 e 24 que na concentração de 1,0 mg/L a recuperação da calcita foi inferior a 50% em todos os pH's testados, mas se observarmos novamente as Figuras 19, 20 e 21 é possível notar os coletores não atingiram a recuperação desejável nessa concentração.

Costa (2012), trabalhando com óleos amazônicos como coletores em microflotação de calcita, observou que houve um aumento da recuperação da calcita com o aumento do pH, e que esse aumento ficou mais evidente a partir do pH 9,5. De acordo com Mishra (1980), hidroxicomplexos de cálcio (CaOH^+), formados a partir do pH 10,0, adsorvem na superfície da calcita carregada negativamente, formando um filme na superfície com sítios reativos para a adsorção do coletor aniônico, permitindo o aumento da recuperação. Para Pachêco (2016), testes comparando o coletor do óleo da polpa da macaúba mostraram que em pH 9 em concentrações acima de 5,0 mg/L o óleo revelou uma seletividade entre a calcita e a apatita próxima uma da outra, mostrando também um aumento da seletividade do quartzo.

Figura 24 - Recuperação da calcita em função da concentração dos coletores no pH 10



A flotação de calcita a partir de óleos vegetais saponificados como agentes coletores foi investigada por Vieira *et al.* (2005). Os autores usaram os óleos de mamona, coco, pequi e gergelim. Verificou-se que os óleos de pequi e gergelim saponificados (com alto teor de ácido oleico) apresentaram bom desempenho como coletores, produzindo resultados semelhantes à flotação com oleato de sódio puro. No entanto, o óleo de pinhão manso, que é um óleo que possui alto teor de ácido oleico, demonstrou que em algumas concentrações o PMSQ se apresentou menos seletivo à calcita.

Os testes estatísticos da ANOVA utilizando a calcita com o coletor PMSF na tabela 10 mostram que para a concentração e o F foi de valor 112,583 e o F crítico de valor 2,689 mostrando que para a concentração a constatou que houve significância nos testes. Os resultados para pH apresentam que o valor de F foi de 3,403 e do F crítico de 3,315, revelando que apesar da pequena diferença o F crítico foi menor que o F , sendo assim as análises estatísticas para o pH revelaram que são significativas.

Tabela 10 - Análise de variância da calcita com PMSF - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	2,337	4	0,584	112,583	1,29E-17	2,689
pH	0,035	2	0,017	3,403	0,046	3,315
Interações	0,148	8	0,018	3,580	0,004	2,266
Dentro	0,155	30	0,005			
Total	2,676	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Os resultados do teste da ANOVA mostram os testes com o coletor PMSQ para as médias de recuperação obtidas entre a concentração e o fator pH revelam que o F obteve valores superiores que o F crítico como mostra na tabela 11. Entretanto os dois fatores analisados mostram que houve uma variância significativa.

Tabela 11 - Análise de variância da calcita com PMSQ - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	1,804	4	0,451	146,099	3,26E-19	2,689
pH	0,822	2	0,411	133,222	1,2E-15	3,315
Interações	0,146	8	0,018	5,936	0,000139	2,266
Dentro	0,092	30	0,003			
Total	2,867	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Os resultados da tabela 12 mostram a análise estatística das médias utilizando o coletor Flotigam 5806. Para a concentração o F apresentou um valor de 287,964 e o F crítico de 2,689, já para o fator pH o valor foi de 58,813 para o F e de 3,315 para o F crítico. De acordo com os resultados da tabela 12 mostra que os resultados da ANOVA foram significativos para o coletor utilizado.

Tabela 11 Análise de variância da calcita com Flotigam 5806 - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	31922,542	4	7980,635	287,964	1,83E-23	2,689
pH	3259,887	2	1629,943	58,813	4,16E-11	3,315
Interações	2453,971	8	306,746	11,068	4,05E-07	2,2661
Dentro	831,418	30	27,713			
Total	38467,819	44				

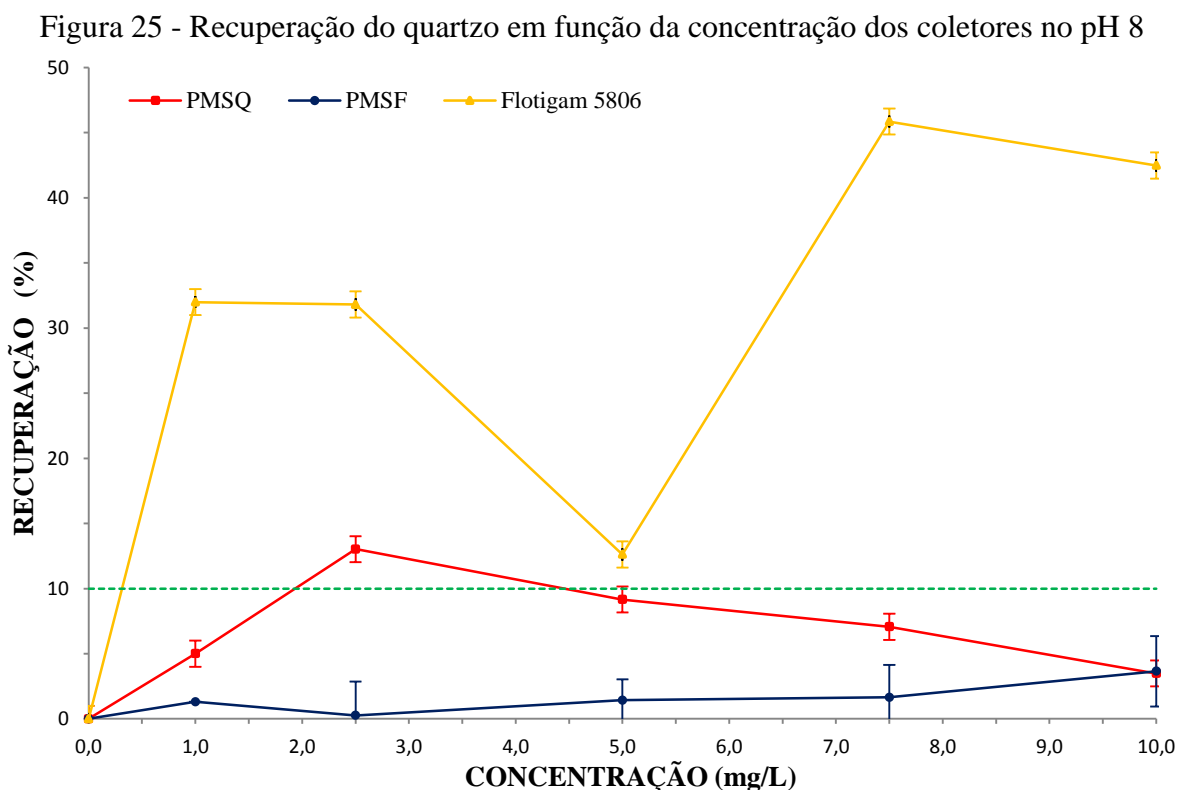
SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Temos que as médias calculadas estatisticamente para a calcita mostraram que o foram significativos, ou seja, a mudança de pH e da concentração para a calcita influenciam nos resultados. O *p*-valor para ambos os fatores é menor que 0,05.

6.3.3 Quartzo

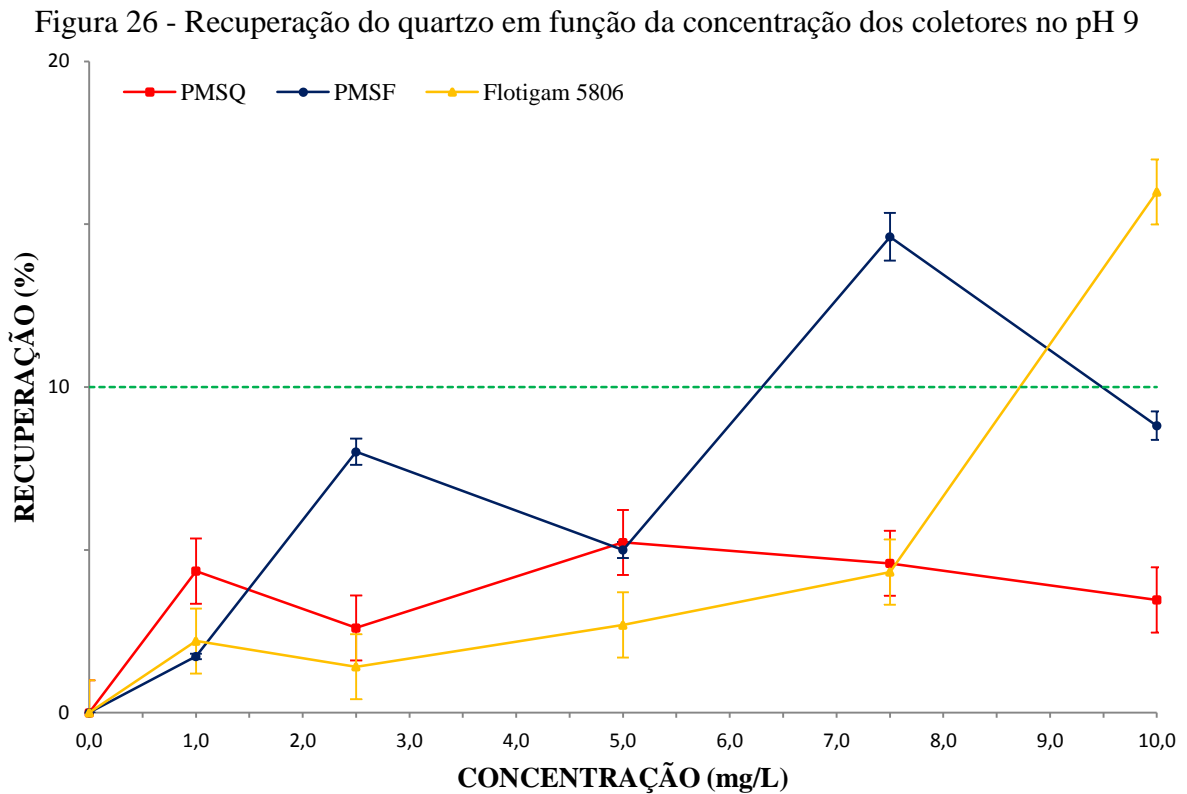
Para as Figuras 25, 26 e 27 serão apresentados uma linha tracejada indicando uma recuperação desejável inferior a 10% para os coletores testados no quartzo.

A Figura 25 apresenta os resultados dos testes de microflotação para o quartzo em pH 8. Os coletores testados PMSF e PMSQ apresentaram baixa seletividade ao quartzo, o PMSF mostrou uma recuperação desejável inferior a 10% em todas as concentrações testadas, mas o coletor PMSQ apenas na concentração 2,5 mg/L que não apresentou uma recuperação desejável. Para o Flotigam 5806 todas as concentrações testadas apresentaram recuperação superior a 10%, a concentração de 5,0 mg/L foi onde o coletor obteve menor recuperação mostrando uma recuperação próxima de 13%.



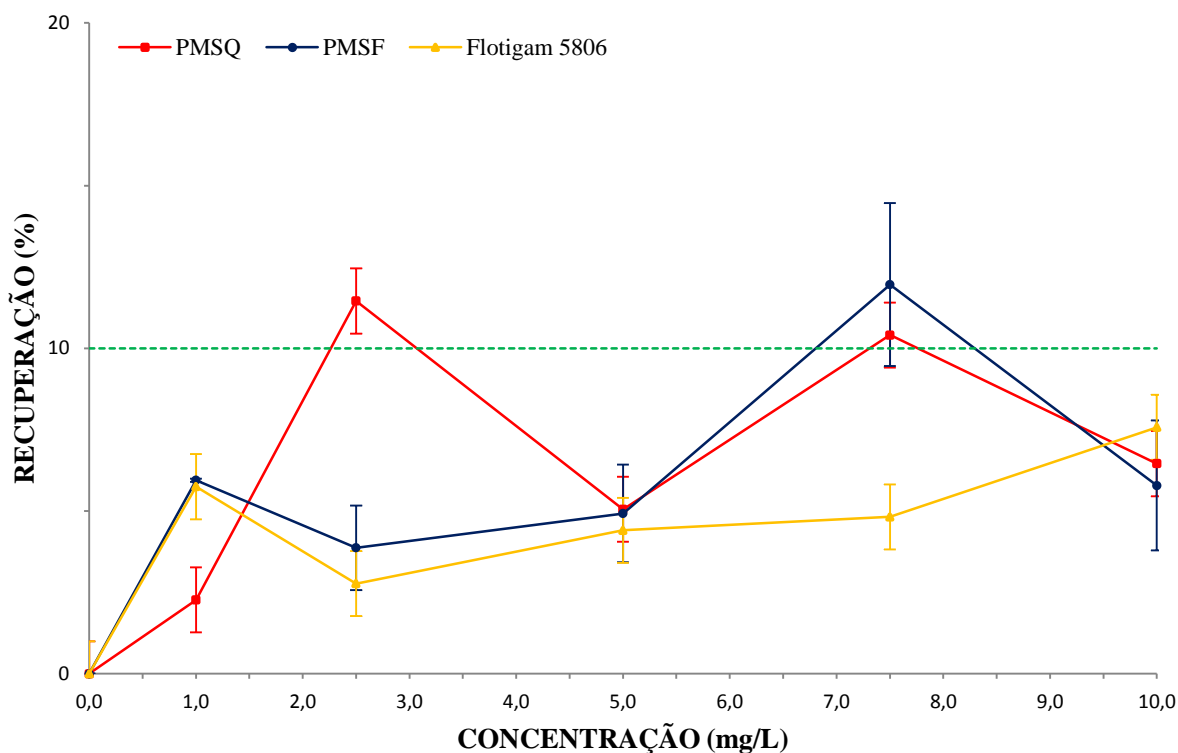
A Figura 26 apresenta os resultados dos testes de microflotação para o quartzo em pH 9. É possível notar que o coletor PMSQ não apresentou em nenhuma concentração uma

recuperação acima de 10 %, mostrando de o coletor atingiu a recuperação desejável. O coletor PMSF apresentou uma recuperação acima de 10% apenas na concentração de 7,5 mg/L, Já O Flotigam 5806 apenas da concentração de 10,0 mg/L apresentou uma recuperação acima do desejável.



A Figura 27 apresenta os resultados dos testes de microflotação para o quartzo em pH 10. Observa-se que o Flotigam 5806 não ultrapassou a recuperação desejável de 10% em nenhuma das concentrações testadas. O PMSF mostrou que apenas na concentração de 7,5 mg/L não apresentou a recuperação desejável, onde o mesmo é observado em pH 9, já o PMSQ mostrou que nas concentrações de 2,5 e 7,5 mg/L o coletor não mostrou recuperação desejável inferior a 10%, mas nas demais concentrações a recuperação foi satisfatória. Costa (2012) apresentou recuperação significativa de quartzo e, dentre os óleos amazônicos testados como coletores, seus resultados mostraram que o açaí foi o coletor que apresentou maior seletividade entre apatita e calcita. Para Pachêco (2016), o coletor do óleo da polpa da macaúba saponificado a frio se mostrou menos seletivo ao quartzo em relação ao Flotigam 5806 em função do pH 10.

Figura 27 - Recuperação do quartzo em função da concentração dos coletores no pH 10



Rocha (2014) explica que o coletor da castanha da macaúba não foi competitivo quando comparado ao Flotigam 5806 em seu trabalho e que isso pode decorrer da composição de suas respectivas concentrações em ácidos graxos, uma vez que o óleo de macaúba apresenta 54% de ácidos graxos insaturados. Para Brandão *et al.*, (1994) em testes de microflotação em tubo de Hallimond com amostras de apatita, ressaltam desempenho superior dos ácidos graxos insaturados sobre os saturados, no que tange à seletividade.

No entanto, o que explica o desempenho na recuperação do óleo de pinhão manso como coletor é o percentual de ácidos graxos insaturados de 84,24%, infere-se que na literatura os óleos que apresentam predominância em ácidos graxos insaturados apresentam melhor recuperação da apatita.

Os resultados da ANOVA utilizando as médias dos resultados do quartzo com o coletor PMSF revelam que o *F crítico* da concentração e do fator pH foram estatisticamente menores que o *F*. Mostrando assim que houve variância significativa para os dois fatores.

Tabela 12 - Análise de variância do quartzo com PMSF - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	0,015	4	0,003	4,176	0,008	2,689628
pH	0,020	2	0,010	10,594	0,0003	3,315
Interações	0,027	8	0,0033	3,627	0,004	2,266
Dentro	0,028	30	0,0009			
Total	0,091	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Para a análise estatística do quartzo com o coletor PMSQ os resultados revelaram que o valor calculado de F é muito maior que o valor F crítico, pode-se afirmar que os resultados são significativos como pode se observar na tabela 14.

Tabela 13 - Análise de variância do quartzo com PMSQ - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	0,031	4	0,007	22,5473	1,11E-08	2,689
pH	0,010	2	0,005	15,397	2,5E-05	3,315
Interações	0,063	8	0,007	22,629	1,04E-10	2,266
Dentro	0,010	30	0,0003			
Total	0,116	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

Observando os dados dispostos nas tabelas 15, onde as médias dos resultados foram do coletor Flotigam 5806 verifica-se que os resultados confirmam que houve significância, onde o F crítico apresentou resultados bem menores que o F . O p -valor para ambos os fatores é menor que 0,05.

Tabela 14 - Análise de variância da quartzo com Flotigam 5806 - ANOVA

Fonte da variação	SQ	GL	MQ	F	valor-P	F crítico
Concentração	1283,834	4	320,958	23,122	8,44E-09	2,689
pH	8097,363	2	4048,681	291,672	2,19E-20	3,315
Interações	1244,806	8	155,600	11,209	3,55E-07	2,266
Dentro	416,426	30	13,880			
Total	11042,430	44				

SQ - Soma Quadrática, GL-Grau de Liberdade; MQ – Média Quadrática; F- estatística de Fischer; p - valor; F crítico.

No que se refere à análise da ANOVA para o quartzo, os resultados demonstraram estatisticamente que houve variância significativa para os três coletores testados. Confirmando que há diferença significativa quando se muda a dosagem e o pH utilizados nesses testes.

7 CONCLUSÕES

Os testes de microflotação das amostras minerais, utilizando o óleo de pinhão manso saponificado indicaram que o coletor apresentou seletividade aos minerais apatita, calcita e quartzo. O óleo de pinhão manso apresentou uma baixa seletividade ao quartzo, com recuperações deste mineral inferiores as obtidas em todos os pH's e dosagens testadas, indiferente ao método de saponificação adotado. Os coletores PMSF e PMSQ apresentam potencial para serem utilizados como coletores de apatita, uma vez que apresentaram uma recuperação acima de 90% nos pH's testados.

Estatisticamente a ANOVA revelou que para a apatita os coletores PMSF e PMSQ mostraram que não houve variância significativa quanto ao fator pH, ou seja, não houve influência na recuperação pH. E para o Flotigam 5806 houve variância significativa quanto aos fatores testados. Para os três coletores testados com a calcita e o quartzo a ANOVA mostrou estatisticamente que houve variância significativa para os dois fatores analisados.

O PMSF superou a recuperação do Flotigam 5806 na concentração 2,5 mg/L em pH 8, na concentração 7,5 mg/L em pH 9, e 7,5 e 10,0 mg/L em pH 10. Para o PMSQ o coletor superou o Flotigam 5806 na concentração 10,0 mg/L em pH 10. Nas demais concentrações para os coletores PMSF e PMSQ a recuperação se manteve próxima à do Flotigam 5806.

Os testes de microflotação para mineral de apatita mostraram que o coletor OPMSF apresentou uma maior recuperação em relação ao OPMSQ.

O óleo de pinhão manso saponificado a quente em pH 9 obteve recuperação de calcita de aproximadamente 50% e de apatita de 96% para a dosagem de 10 mg/L. Para o quartzo a recuperação foi de 3,5%. Tais dados indicam que o óleo de pinhão manso, quando saponificado a quente, também tem potencial para ser utilizado na flotação seletiva de apatita e calcita, bem como de ganga quartzosa, apresentando-se como uma alternativa tecnicamente viável aos reagentes atualmente utilizados.

Assim, o óleo de pinhão manso obteve um desempenho promissor frente ao coletor industrial utilizado na flotação de apatita, mostrando que o óleo de pinhão manso saponificado é eficaz como coletor na flotação de apatita em testes de microflotação em tubo de Hallimond. Desta maneira, o óleo de pinhão manso apresenta potencial para ser utilizado como coletor industrial, apresentando-se como uma alternativa viável tecnicamente aos reagentes atualmente utilizados na flotação de apatita.

8 REFERÊNCIAS

- ABOUZEID, A. Z. M. **Physical and thermal treatment of phosphate ores — An overview**. International Journal of Mineral Processing. v. 38, 2008, p. 59-84.
- ALVES, A.; COSTA, D.; MEIRELES, A.; QUEIROZ, R.; PERES, A. **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.
- ALVES, F. E.; CHAVES, A. P. Paulo Abib. O grande mestre da flotação no Brasil. In: CHAVES, A. P. (Organizador). **Teoria e Prática do Tratamento de Minério**. Flotação - O estado da Arte no Brasil. V. 4. São Paulo: ed. Signus, 2006, p. 73-82
- ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C.; VIANA, P. R. M. Pesquisa e Desenvolvimento em Flotação. IN: CHAVES, A. P. (Org.) **Teoria e Prática do Tratamento de Minérios - Flotação o Estado da Arte no Brasil**, 1ª ed., v. 4, 2006.
- ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. "Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case", **Tecnologia Mineral**, vol.70, 1995, p.1-38.
- ARAÚJO, V. M. **Extração de óleo de pinhão manso para produção de biocombustível**, 2012. Disponível em <<http://www.producaodebiodiesel.com.br/materias-primas/extracao-oleo-pinhao-manso-producao-biocombustivel-biomassa>>. Acesso em: 07 jul. 2015.
- ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo do pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o Semi-Árido Nordeste. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**, v.8, n.1, 2004, p.789-799.
- ASHLEY, K.; CORDELL, D.; MAVINIC, D. **Chemosphere**, 2011, p. 84-737.
- AVELAR, R.C. **Produção de mudas de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) em tubetes**. In: II Congresso Brasileiro De Plantas Oleaginosas, Óleos, Gorduras E Biodiesel, 2005. Varginha. Resumos. Viçosa, 2005. p. 298-301.
- BALTAR, C.A.M. **Flotação no Tratamento de Minério**. Universidade Federal de Pernambuco, Recife-PE, Brasil, 2008, p. 114-131.
- BARROS, L. A. F. Flotação de Minérios Fosfáticos. In: CHAVES, A. (Org.). **Teoria e Prática no Tratamento de Minérios**. Vol. 4 – A Flotação no Brasil. 3 ed. São Paulo: Editora Oficina de Texto. **Based Collectors in the Flotation of Apatite Ores**. Minerals Engineering, v. 7, No. 7, 2013, p.917-925.
- BEHRIN, J. L. LUCAS, M.; MACHADO, C.; BARCELLOS, I. O. **Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para quantificação da cmc de surfactantes no ensino de química**. Revista Química Nova, v. 27, 3º ed., 2004, p. 492-495.

BERCHMANS, H. J.; HIRATA, S. **Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids**. *Bioresource Technology*, v. 99, Issue 6, 2008, p. 1716- 1721.

BOCKISCH, M. **Handbook oh Fats and Oils**. In: *Vegetable Fats and Oils*. AOCS Press, ELSEVIER, 1998, p. 174-344.

BORN, H.; KAHN, H. **Caracterização geológica e mineralógica voltada ao aproveitamento de jazimentos fosfáticos**. In: *V ENCONTRO NACIONAL DE ROCHA FOSFÁTICA*, São Paulo. Anais, 1990, p. 213-323.

BRAGA, P. **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007.

BRANDÃO, P.R.G.; CAIRES, L.G.; QUEIROZ, D.S.B. **Vegetable Lipid Oil- Diversity in a Large Germplasm Collection of the Biofuel Crop *Jatropha curcas* L. in Brazil**. *CROP SCIENCE*. v. 50, 1994, p. 2372-2382.

BULATOVIC, S. M. *Handbook of Flotation Reagents: chemistry, theory and practice: flotation of sulfide ores*. **Elsevier Science & Technology Books**. Volume 1, 2007.

CAIRES, L. G. **Óleos vegetais como matérias-primas para coletores**. **Belo Horizonte: UFMG**. 1992. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1992.

CARELS, N. *Jatropha curcas: a review*. **Advances in Botanical Research**, London, v. 50, 2009, p. 39-86.

CASTILHOS, Z. C., LUZ, A. L. **Tendências Tecnológicas Brasil 2015**, 2007. p. 133- 156,

CECCHI, H. M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. 2 ed. rev. Campinas, SP: Editora da UNICAMP, 2003. 207p

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L.S.; BRAGA, P. F. A. **Flotação**. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minério**. 4 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2010, p. 465-513.

CHRISTOFFERSEN, J.; CHRISTOFFERSEN, M. R.; KJAERGAARD, N. The kinetics of dissolution of calcium hydroxtaptite in water at constant pH. **Journal of Crystal Growth**, v. 43, 1978, p. 501-511.

CHULA, A.M.D. **Caracterização mineralógica do minério fosfático da Mina de Tapira-MG**. 2004. 378 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

CONAB. **Relatório de Gestão do Exercício de 2011**. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento – Mapa Companhia Nacional de Abastecimento – Conab. Brasília, 2012.

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

COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona**. 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.

DALL'AGNOL, A. **Alimentos vs Bioenergia**. Portal do Agronegócio, Paraná, Jun. 2007. Disponível em: < <http://www.portaldoagronegocio.com.br/conteudo.php?id=23518>>. Acesso em 10 de março de 2016.

DESMIDT, E.; GHYSELBRECHT, K.; ZHANG, Y.; PINOY, L.; BRUGGEN, B. V. D.; VERSTRAETE, W.; RABAEY, K.; MEESSCHAER, T. B. *Environmental Science & Technology*. 2015, 45, 336.

DEUS, F. P. **Produção de Pinhão Manso Submetido a Diferentes Lâminas de Irrigação e Níveis de Adubação Potássica**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2010.

DIAS, L.A.S.; LEME, L.P.; LAVIOLA, B.G.; PALLINI FILHO, A.; PEREIRA, O.L.; CARVALHO, M.; MANFIO, C.E.; SANTOS, A.S.; SOUSA, L.C.A.; OLIVEIRA, T.S.; DIAS, D.C.F.S. **Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) para produção de óleo combustível**. Viçosa, MG: 2007. v.1. 40p.

DPM - **Departamento de Petrologia e Metalogenia. Instituto de Geociências e Ciências Exatas Universidade Estadual Paulista**. Rio Claro/SP. Disponível em: <http://www.rc.unesp.br/museudpm/banco/fosfatos/apatita.html>. Acesso em Setembro de 2016.

DRUMOND, M. A.; SANTOS, C. A. F.; DE OLIVEIRA, V. R.; MARTINS, J. C.; DOS ANJOS, J. B.; EVANGELISTA, M. R. V. **Agronomic performance of different genotypes of physic nut in the semi-arid zone of Pernambuco state**. *Revista Ciência Rural*, Santa Maria, v. 40, n. 1, 2010, p. 44-47.

DUDENKOV, S. V.; SHUBOV, L. Y; e GLAZUNOV, L. A. **Fundamentos de la teoría y lapráctica de empleo de reactivos de flotación**. Trad. URSS: MIR, 1980.

DURÃES, F. O.; LAVIOLA, B. **Pinhão manso: matéria-prima potencial para produção de biodiesel no Brasil**. Brasília, D.F.: Embrapa Agroenergia, 2010. Disponível em: www.cnpae.embrapa.br/artigos-de-divulgacao Acesso em: 03 fev. 2010.

EMBRAPA AGROENERGIA. Área de Informação da Sede. BRJATROPHA: Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação em Pinhão-Manso para Produção de Biodiesel. Folder/Folheto/Cartilha. 20 maio 2014.

EMBRAPA. **Pinhão-manso: cultivares, sistema de produção e destoxificação da torta são alvos da pesquisa**. Disponível em: <https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/1471675/pinhao-manso-cultivares-sistema-de-producao-e-destoxificacao-da-torta-sao-alvos-da-pesquisa>. Acesso 3 dezembro de 2013.

FUERSTENAU, M. C. **The Influence Of Sodium Silicate On Non Metallic Flotation Systems**. Trans. SME/AIME, v.241, 1968, p. 319-323.

GONÇALVES, S. B.; MENDONÇA, S.; LAVIOLA, B. G. **Substâncias Tóxicas, Alergênicas e Antinutricionais Presentes no Pinhão-manso e seus Derivados e Procedimentos Adequados ao Manuseio**. Circular Técnica 01-EMBRAPA AGROENERGIA, Brasília-DF, 2009.

GUIMARÃES JÚNIOR, P.; SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S. **Modelling the hydraulic entrainment phenomenon in microflotation**. In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON SUSTAINABLE MINERAL PROCESSING, 2015, ANTALYA, TURQUIA. Proceedings of 2nd International Symposium on Sustainable Mineral Processing. Quebec, Canada: Flogen, v. 10, 2015, p. 186-192.

GUIMARÃES, R. C. **Separação de Barita em Minério Fosfático Através de Flotação em Coluna**. Dissertação (MESTRADO), São Paulo, USP, 1995.

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

GUIMARÃES, R.C. **Aspectos Relevantes da Separação de Barita em Minérios Fosfáticos Através de Flotação**. 249 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, Belo Horizonte, 1997.

GUZZO, P. L. **Quartzo**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. **Rochas e Minerais Industriais: Uso e especificações**. 2ª.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 681.

HAIR JR, J.F.; ANDERSON, R.E.; TATHAM, R.L.; BLACK, W.C. **Análise Multivariada de Dados**. 5 ed., Porto Alegre, Bookman, 2005, p. 600.

HANNA, M.S.; SOMASUNDARAN, P. (1976) **Flotation of Salt-Type Minerals**.

HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. **Flotation of low-grade phosphate ore, Advanced Powder Technol.**, vol. 15, 2004, p. 421-433.

HORTA, D. G. **Efeito da cristalinidade e da cinética de dissolução no desempenho da flotação de apatitas e calcitas**. 221 f. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

JUVINIANO, H. B. M.; ANJOS, R. B.; HILÁRIO, L. S.; COSTA, E. C. T.A; SILVA, D. R. **Produção de Biodiesel por Meio do Cultivo De Pinhão Manso no Semi-Árido Nordeste: Uma Revisão**. In: II CONGRESSO INTERNACIONAL DA DIVERSIDADE DO SEMIÁRIDO, **Anais...**, Campina Grande (PB). v.1., 2016.

KAMINSKI, J.; PERUZZO, G. **Eficácia de Fosfatos Naturais Reativos em Sistemas de Cultivo**. Núcleo Regional Sul da Soc. Brás. de Ciência do Solo, Santa Maria - RS, Boletim Técnico No.3, 31p, 1997.

KOBILKE, H. **Untersuchungen zur Bestandesbegründung von Purgiernuß (Jatropha curcas L.)**. 1989. Diploma Thesis. University Hohenheim, Stuttgart. KUMMU, M.; MOEL,

H.; PORKKA, M.; SIEBERT, S.; VARIS, O.; WARD, P. J.; Sci. **Total Environ.** 2012, 438, 477.

LANGSCH, J. E.; PAIVA, P. R. P.; MONTE, M. B. M.; GASPAR, L. A. F. **Efeito do tempo de residência e do percentual de sólidos da poupa na dissolução de cálcio e magnésio presentes em minérios carbonatados.** In: Vii Meeting Of The Southern Hemisphere On Mineral Technology E Xxiii Encontro Nacional De Tratamento De Minérios E Metalurgia Extrativa, Ouro Preto, 2007, Anais. Ouro Preto/MG, UFOP, UFMG e CDTN, 2007, p. 281-287.

LAVIOLA, B. G. **Diretrizes para o melhoramento genético do pinhão-mansão.** Disponível em: <http://www.biodieselbr.com/colunistas/convidado/diretrizes-melhoramento-pinhaomanso>. Acesso em: 05 abr. 2010.

LAVIOLA, B. G.; ALVES, A. A.; KOBAYASHI, A. K.; FORMIGHIERI, E. F. **Pinhão-mansão na Embrapa Agroenergia. Comunicado Técnico 12.** ISSN 2177-4447. Brasília, DF. Março, 2015.

LAVIOLA, B. G.; DIAS, L. A. S. Teor e acúmulo de nutrientes em folhas e frutos de pinhão-mansão. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, v.32, 2008. p.1969-1975.

LEAL FILHO, L. S. **Concentração por Flotação.** Convênio CVRD/EPUSP, LEHNINGER, A. L. (1976). **Bioquímica.** Tradução: Magalhães, J.R. V. 1. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1976, p.190-211.

LEMÕES, J. C.; POTES, M. L.; OLIVEIRA, R. J. P.; SILVA, L. L.; ANJOS, S. D. SILVA. **Determinação do teor de óleo e perfil graxo de acesso de pinhão-mansão da Embrapa Clima Temperado.** 29 a 30 de nov. 2011, Brasília-DF. II CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISAS DE PINHÃO MANSO, **Anais...** Brasília, 2011.

LIMA, M. L. B.; LIMA, V. S. F.; SILVA, T. M.; ALMEIDA, J. P. N. **Pinhão manso como alternativa para produção de biodiesel.** ACSA-Agropecuária Científica no Semi-Árido, v8, n4, 2012, p 01-07.

LIU, T. Y.; SCHWARS, M. P. **CFD-Based Modelling Of Bubble-Particle Collision Efficiency With Mobile Bubble Surface In A Turbulent Environment.** International Journal of Mineral Processing, v. 90, 2009, p. 45-55.

LOUREIRO, F. E. V. L.; MELAMED, R. **O Fosforo na Agricultura Brasileira: Uma Abordagem Minero-Metalúrgica,** CETEM, [[www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br/Publicações/Série%20Estudos%20e%20Documentos%20n%2067)]/Publicações/Série Estudos e Documentos n° 67, 2006.

LOUREIRO, F. E. V. L.; MONTE, M. B. M.; NASCIMENTO, M. **Agrominerais – Fosfato.** In: **Rochas e Minerais Industriais.** 2 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2008, p. 141-180.

LOUREIRO, F. E. V. L.; NASCIMENTO, M. (2003). **Fertilizantes e Sustentabilidade na Agricultura: Uma Abordagem Mínero-Química Metalúrgica,** CETEM, [[www.cetem.gov.br](http://www.cetem.gov.br/Publicações/Série%20Estudos%20e%20Documentos%20n%2053)]/Publicações/Série Estudos e Documentos n° 53.

LUZ, A. B.; AQUINO, J. A.; OLIVEIRA, M. L. M.; FERNANDES, M. D. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004.

LUZ, A. B.; LINS, F. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro, CETEM/MCT, 2004. p. 1-15.

MAKKAR, H. P. S.; ADERIBIGBE, A. O.; BECKER, K. **Comparative evaluation of non-toxic varieties of *Jatropha curcas* for chemical composition, digestibility, protein degradability and toxic factors**. Food Chemistry, London, v. 62, 1998, p. 207-215.

MAPA. Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Especificações Dos Fertilizantes Mineraiis Simples 2017**. Balança comercial brasileira. Acesso em: 05 abril 2017. Disponível em <http://www.agricultura.gov.br/guia-de-servicos/arquivos/arquivos-bebidas-vinhos-e-derivados/anexo-i-especificacoes-dos-fertilizantes-mineraiis-simples.pdf>.

MARTINEZ, C. D.; URIBE, S. A. **An experimental study of the recovery of hydrophilic sílica fines in column flotation**. Minerals Engineering, vol.21, 2008, p.112-1108.

MDIC. Ministério da Indústria e Comercio Exterior e Serviços. Secretaria de Tecnologia Industrial. Coordenadoria de Informações Tecnológicas. **Produção de Combustível Líquido a partir de óleos vegetais**. Brasilia – DF, 1985. 364p.

MONTE, M.; PERES, A. E.C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de Minérios**. 4 ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. p. 339-410.

MONTEIRO, M. F. **Avaliação Do Ciclo de Vida de Fertilizante Superfosfato Simples**. 2008. 194 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Bahia. Salvador, BA, 2008.

MORETTO, E.; ALVES, R. F. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análise**. 1 ed. Florianópolis: Editora da UFSC, 1986, 179p.

NUNES, A. P. L. **Flotação de Fosfatos Presentes em Minérios de Ferro Brasileiros**. 184 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 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. Flotação. In: FERNANDES, F. R. C., MATOS, G. M. M., OLIVEIRA, M. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. 223 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

PACHÊTO, C. A. T. **Análise Técnica E Econômica Do Uso Do Óleo Da Polpa De Macaúba (*Acrocomia Aculeata*) Como Coletor Na Flotação**. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional, Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

PANTANO G.; GROSSELI, G. M.; MOZETO, A. A.; FADINI, P. S. Sustentabilidade No Uso Do Fósforo: Uma Questão De Segurança Hídrica E Alimentar, São Carlos – SP, Brasil. **Quim. Nova.** 39 (6), 2016, p. 732-740.

PAPINI, R.M. **Caracterização e Estudos Fundamentais de Apatita e Minerais Associados em Minério Sílico-Carbonático.** 247 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2000.

PENG, F.F.; GU, Z. **Processing Florida Dolomite Phosphate Pebble in Double Reverse Fine Flotation Process.** Minerals and Metallurgical Processing, v. 22, No. 1, 2005, p. 23-30.

PERES, A. E. C. **Flotação.** Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Belo Horizonte - Minas Gerais, 2001.

PERES, A. E. C. **Máquinas de Flotação.** Curso de Tratamento de Minérios, Belo Horizonte, EE/UFMG, 1988.

PERES, A.; ARAÚJO, A. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. (Org.). **Teoria e Prática no Tratamento de Minérios.** Vol. 4. A Flotação no Brasil. 3 ed. São Paulo: Editora Oficina de Texto, 2013.

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

QUEIROZ, L. A. **Emprego da Atrição na Deslamagem: Efeitos na Flotação Reversa de Minérios Itabiríticos.** 117 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2003.

QUINTELLA, C. M.; TEIXEIRA, L. S. G.; KORN, M. G. A.; COSTA NETO, P. R.; TORRES, E. A.; CASTRO, M. P.; JESUS, C. A. C. **Cadeia Do Biodiesel Da Bancada À Indústria: Uma Visão Geral Com Prospecção De Tarefas E Oportunidades Para P&D&I.** Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, Salvador - BA, Brasil. Vol. 32, No. 3, 2009, p. 793-808.

RIBEIRO, C. C. **Geologia, Geometalurgia, Controles e Gênese dos Depósitos de Fósforo, Terras Raras e Titânio do Complexo Carbonatítico Catalão I, Go.** 518 f. Tese (Doutorado) - Universidade de Brasília Instituto de Geociências, Brasília, DF, 2008.

ROCHA, T. W. P. **Estudo sobre a utilização do óleo da castanha de Macaúba como coletor na microflotação de apatita.** 103 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

RODRIGUES, O. M. S. **Estudos de flotação de caulinita.** 95 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009.

ROSADO, T. B.; LAVIOLA, B. G.; FARIA, D. A.; PAPPAS, M. R.; BHERING, L. L.; QUIRINO, B.; GRATTAPAGLIA, D. (2010) **Molecular Markers Reveal Limited Genetic**

ROSCOE, R. Pinhão manso põe os pés no chão: a euforia acabou e agora a cultura da oleaginosa começa a ser encarada com profissionalismo e maturidade. In: SANT'ANNA A.; FERRAZ, J. V.; SILVA, M. L. M (Coord.). **AGRIANUAL2009**: Anuário da Agricultura Brasileira. São Paulo: FNP, 2009, p. 42-43.

SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Calcário e Dolomito**. In: LUZ, A. B.; LINS, F. F. Rochas e Minerais Industriais: Uso e especificações. 2º.Ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2008. p. 363.

SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. N. G. **Determinação das Densidades de Sólidos e de Polpa**. In: SAMPATIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007, p. 39.

SANTANA, R. C. **Análise da Influência do Tamanho da Partícula**. 106 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2007.

SANTANA, R. C. **Efeito da Altura da Coluna de Flotação de Minério Fosfático em Diferentes Granulometrias**. 192 f. Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, Minas Gerais, 2011.

SANTOS, M. A. **Estudo Da Influência De Íons Contaminantes Na Flotação De Apatita Em Coluna**. 2010. 156 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2010.

SCHOLZ, R.W.; WELLMER, F. **Global Environ. Change** 2013, 23, 11. SGB/CPRM e CETEM.

SILVA, A. F. S. **Pinhão manso: Jatropha curcas**. Centro de Apoio ao Desenvolvimento Tecnológico CDT/UnB. Disponível em: www.cdt.unb.br. Acessado em: julho de 2007.

SILVA, T. C. **Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita**. 137 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, 2014.

SILVA, T. C.; SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S. **Apatite Froth Flotation Using Pequi's Yellow Pulp Oil as Collector**. Proceedings of the World Congress on Mechanical, Chemical, and Material Engineering (MCM 2015) Barcelona, Spain – July 20 - 21, 2015.

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

SOUSA, D. N. **Depressores alternativos na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2016. 139 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Catalão, GO, 2016.

SOUZA, A. E. **DNPM, Balanço Mineral 2001**, Fosfato, 31p., 2001.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. **Fosfato**. Brasília: DNPM; 2008. p. 546-568.

TOLEDO, M. C. M. **Mineralogia dos principais fosfatos do maciço alcalino-carbonatítico de Catalão I (GO) e sua evolução no perfil laterítico**. 193p. Tese (Doutorado) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

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

VAN VUUREN, D. P. P.; BOUWMAN, A. F.; BEUSEN, A. H. W. **Global Environ.** 20, 428, 2010.

VERAS, M. M. **Influência do Tipo de Espumante nas Características de Espuma Produzida na Flotação**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco Centro de Tecnologia e Geociências, Recife, 2010.

VIANA, P. R. M. **Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores**. 202 f. Tese de (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIEIRA, A. M. **Efeito da granulometria na flotação de quartzo**. 154 f. Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2005.

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

WANG, Q.; HUAND, Q.; YIN, P. **Study on saponification technology of waste edibleoil**. 2009.

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

ZHONG, K.; VASUDEVAN, T.V.; SOMASUNDARAN, P. **Flotability of Apatites of Different Type and Origin: Role of Surface Area and Porosity**. International Journal of Mineral Processing, v. 38, 1993, p. 177-188.