

JULIO CESAR GUEDES CORREIA

**ESTEREOQUÍMICA DE POLISSACARÍDEOS E SUA
INFLUÊNCIA NA SELETIVIDADE DA SEPARAÇÃO APATITA/
CALCITA POR FLOTAÇÃO ANIÔNICA DIRETA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo visando o título
de Doutor em Engenharia.

São Paulo
2001

JULIO CESAR GUEDES CORREIA

**ESTEREOQUÍMICA DE POLISSACARÍDEOS E SUA
INFLUÊNCIA NA SELETIVIDADE DA SEPARAÇÃO APATITA/
CALCITA POR FLOTAÇÃO ANIÔNICA DIRETA**

Tese apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo visando o título
de Doutor em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2001

Correia, Julio Cesar Guedes

Estereoquímica de polissacarídeos e sua influência na seletividade da separação apatita/ calcita por flotação aniônica direta. São Paulo:EPUSP, 2001. 114p.

Tese (Doutorado) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Minas.

1. Polissacarídeos; 2. Modelagem Molecular; 3. Fosfato; 4. Flotação. I. Universidade de São Paulo Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Minas.II.t.

A minha esposa Cristina e a meus filhos Juliana e Gabriel devido ao sacrifício em dividir o esposo e o pai com a pesquisa mineral e a modelagem molecular e a meus pais Julio Correia "*in memoriam*" e Maria da Luz Guedes Correia por terem me dado a vida.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho, pelo grande apoio e incentivo na concepção desse trabalho.

Ao apoio do Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, representado inicialmente pelo Diretor Prof. Dr. Roberto C. Villas Boas, com a institucionalização do convênio USP/CETEM e posteriormente pelo Diretor Dr. Fernando Freitas Lins, pela continuidade dada ao convênio.

Ao apoio e incentivo dado pelo corpo técnico do CETEM, representado pelo Chefe da Coordenação de Tratamento de Minérios (CTM), Dr. Adão Benvindo da Luz e pela Chefe do Serviço de Físico Química Aplicada (SEFQ), Dra. Marisa Bezerra de Mello Monte.

Aos Profs. PhD Peter Rudolf Seidl e Dr. Roberto Rodrigues Coelho pelas sugestões e discussão de resultados da Modelagem, Molecular.

À Química Fátima de Lourdes A. Azevedo, pelo auxílio na realização dos ensaios de microflotação em Tubo de Hallimond.

Às Bibliotecárias do CETEM Ana Maria Sá de Oliveira e Sônia Maria Mamede Lourenço e à Assistente de Biblioteconomia Andréa D. T. Batista, pelo apoio na etapa de pesquisa bibliográfica.



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

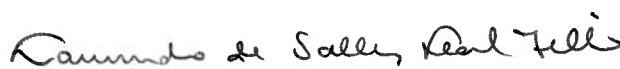
À Comissão de Pós-graduação
Escola Politécnica da USP
E.M.
Ref.: Julio Cesar Guedes Correia

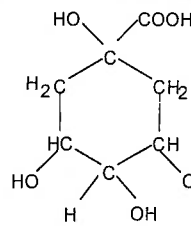
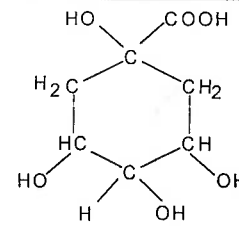
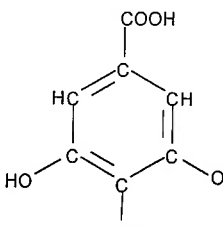
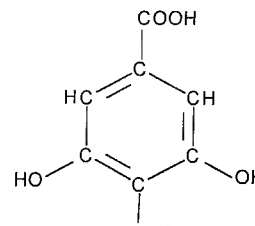
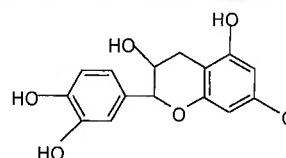
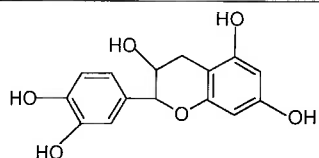
São Paulo, 20 de março de 2001.

Prezados senhores:

A Comissão Julgadora da dissertação de doutorado acima referida determinou a inclusão de uma errata na mesma. Passo a apresentá-la, pedindo as suas providências para a sua inclusão.

Atenciosamente,


Laurindo de Salles Leal Filho
orientador

Pág.	local	onde se lê:	leia-se:
Vi	<u>Tabela 3</u>	Cistalográficas	Cristalográficas
6	Item iii	Deve possuir....	Possuir...
7	Linha treze	asa	as
12	<u>Figura 4</u>	Estrutura da	Unidade estrutural da ...
14	<u>Figura 5</u>		
14	<u>Figura 5</u>		
14	<u>Figura 5</u>		



ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS

14	Primeira linha	grupos fenol	grupos fenólicos
24	Nona linha	...é possível de ser conhecida...	...pode ser determinada...
48	Primeira linha	ACRESCENTAR APÓS O GRÁFICO 19.	Para confecção do gráfico da figura 19, foram utilizadas os seguintes percentuais de calcita flotada: 7,5% para uma concentração de 7,5 mg/L de amido (calcita grosseira), 9,3 % em uma concentração de 30,0 mg/L de amido (calcita intermediária) e 26,2% para uma concentração de amido de 60,0 mg/L (calcita fina).
51	Parágrafo abaixo da Figura 21		Leal Filho et al. ⁽⁶⁷⁾ , mostraram através de curvas de flotabilidade que o amido é um depressor mais eficiente para calcita do que para a apatita, este comportamento está de acordo com o modelo Fitting Number aplicado.
74	Ref. 20	...Researches...	... Research...

OBS: Inserir a seguinte referência bibliográfica:

67. L.S.Leal Filho, P. R. Seidl, J.C.G. Correia e L.C.K. Cerqueira. Molecular Modelling of Reagents for Flotation Processes. **Minerals Engineering**, v. 13, ns. 14/15, p. 1495-1503, 2000.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS E RELEVÂNCIA	3
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3.1. DEPRESSORES CONSTITUÍDOS DE POLISSACARÍDEOS	7
3.2. DEPRESSORES CONSTITUÍDOS DE POLIFENÓIS	12
3.3. USO DO AMIDO COMO AGENTE DEPRESSOR	15
3.4. SELETIVIDADE DA SEPARAÇÃO APATITA/ CALCITA POR FLOTAÇÃO	21
3.5. CRISTALOGRAFIA DA CALCITA	22
3.6. CRISTALOGRAFIA DA APATITA	24
3.7. USOS DA MODELAGEM MOLECULAR	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1. MINERAIS	29
4.2. REAGENTES	30
4.3. ESTUDOS CRISTALOQUÍMICOS COM OS MINERAIS CALCITA E APATITA	31
4.4. ESTUDOS DE MODELAGEM MOLECULAR COM AS ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS	36
4.4.1. Metodologia da confecção dos polímeros e cristais	37
4.4.2. Determinação dos parâmetros de compatibilidade estérica	39
4.5. ENSAIOS DE FLOTABILIDADE EM TUBO DE HALLIMOND MODIFICADO	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE FLOTABILIDADE EM TUBO DE HALLIMOND	46

5.1.1. Ensaio com amido em tubo de Hallimond	47
5.1.2. Ensaio com etilcelulose em tubo de Hallimond	50
5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MODELAGEM MOLECULAR	51
5.2.1. Resultados dos cálculos das distâncias entre as estruturas dos polímeros amido e etilcelulose	53
5.2.2. Resultados dos cálculos das distâncias entre os cálcios presentes nos minerais calcita e apatita	54
5.2.3. Resultados da compatibilidade estérica entre amido e os minerais calcita e apatita	59
5.2.4. Resultados da compatibilidade estérica entre etilcelulose e os minerais calcita e apatita	64
5.2.5. Discussão dos resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a etilcelulose com os minerais calcita e apatita	69
6. CONCLUSÕES	70
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	73

ANEXOS

I – Distâncias entre os grupos hidroxilas existentes na estrutura do amido e da etilcelulose.

II – Distâncias entre os cátions cálcio para os planos (001) e (010) da hidroxiapatita e para os planos (101), (021), (001), (211), (401) e (021) da calcita.

III – Metodologia das medições das distâncias entre os cátions cálcio para os planos (101), (021) e (401) do romboedro fundamental da calcita.

LISTA DE TABELAS

	Página
<u>Tabela 1</u> – Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond.	31
<u>Tabela 2</u> – Parâmetros cristaloquímicos dos minerais hidroxiapatita e calcita.	32
<u>Tabela 3</u> – Orientações cristalográficas selecionadas para modelagem.	33
<u>Tabela 4</u> – Resultados dos ensaios exploratórios de microflotação em tubo de Hallimond com calcita grosseira, intermediária e fina.	46
<u>Tabela 5</u> – Resultados referentes aos ensaios com amido em tubo de Hallimond.	47
<u>Tabela 6</u> – Concentração de etilcelulose EC-70, em relação a porcentagem de flotabilidade.	50
<u>Tabela 7</u> – Concentração de etilcelulose EC-74, em relação a porcentagem de flotabilidade.	50
<u>Tabela 8</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (001).	59
<u>Tabela 9</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (211).	59
<u>Tabela 10</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (021).	60
<u>Tabela 11</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (401)	60
<u>Tabela 12</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (101)	61
<u>Tabela 13</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (012).	62
<u>Tabela 14</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Apatita no Plano (001).	63

<u>Tabela 15</u> – Compatibilidade Estérica entre Amido e a Apatita no plano (010).	63
<u>Tabela 16</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (001).	64
<u>Tabela 17</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (211).	64
<u>Tabela 18</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (021).	65
<u>Tabela 19</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (401).	65
<u>Tabela 20</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (101).	66
<u>Tabela 21</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (012).	67
<u>Tabela 22</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Apatita no Plano (001).	68
<u>Tabela 23</u> – Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Apatita no Plano (010).	68
<u>Tabela 24</u> – Quadro resumo dos parâmetros Ft do amido e da etilcelulose.	69

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Esquema do mecanismo de adsorção entre grupos funcionais do polímero e um certo mineral.	5
Figura 2 – Estrutura da celulose: (A) Representação conformacional, destacando-se o elo β -glucosídico; (B) Representação por projeção Harworth do monômero de D-glucose na carboximetilcelulose de sódio; (C) Representação por projeção Harworth do monômero de D-glucose na etilcelulose.	8
Figura 3 – Componentes da estrutura do amido: (A) unidade de D-Glucose; (B) representação esquemática da cadeia de amilose; (C) representação esquemática da cadeia da amilopectina.	10
Figura 4 – Estrutura da molécula da goma guar.	12
Figura 5 – Estrutura dos taninos: (A) taninos hidrolisáveis; (B) taninos condensados.	14
Figura 6 – Modelo OH/MOH de adsorção do amido em minerais.	17
Figura 7 – Natureza dos sítios ativos MOH e SiO^- existentes na superfície das micas segundo plano basal (001) e um dos planos frontais (010).	18
Figura 8 – Sistemas utilizados para descrever a estrutura cristaloquímica da calcita: (a) sistema romboédrico e (b) sistema hexagonal.	23
Figura 9 – Estrutura da hidroxiapatita, com as projeções dos grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ no plano basal (001).	25
Figura 10 – Estrutura da hidroxiapatita, com a localização dos íons Ca(I) e Ca(II) formando dois tipos de canais.	26
Figura 11 – Romboedro fundamental (101), (021) e (401) dos cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (-208+104 μm)(magnitude: 100 μm).	34

- Figura 12** – Cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) - (104+37 μm)(magnitude: 20 μm). 35
- Figura 13** – Cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (-104+37 μm)(magnitude: 10 μm). 35
- Figura 14** – Cristais de Calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (-37 μm)(magnitude: 2 μm). 36
- Figura 15** – Determinação da relação OH/ Ca (R). 40
- Figura 16** – Representação da estrutura do cristal de hidroxiapatita, utilizando o programa Cerius². 42
- Figura 17** – Representação da estrutura do cristal de calcita, utilizando o programa Cerius². 43
- Figura 18** – Circuito esquemático da microflotação em tubo de Hallimond. 44
- Figura 19** –Flotabilidade de calcita grosseira, intermediária e fina com oleato de sódio na presença de amido (concentração de oleato de sódio = 15 mg/L e pH = 10,2). 48
- Figura 20** – Flotabilidade de calcita fina, intermediária e grosseira com oleato de sódio em função da concentração de amido (concentração de oleato de sódio: 15 mg/L e pH : 10,2) 49
- Figura 21** –Flotabilidade de calcita grossa com oleato de sódio *versus* concentração de etilcelulose (concentração de oleato de sódio: 15 mg/L e pH: 10,2). 51
- Figura 22** –Distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura da amido em função das frequências relativas com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura. 53
- Figura 23** –Distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura da etilcelulose em função das frequências relativas com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura. 54
- Figura 24** –Resultados referentes ao Plano (101) da Calcita. 55

<u>Figura 25</u> – Resultados referentes ao Plano (021) da Calcita.	55
<u>Figura 26</u> – Resultados referentes ao Plano (001) da Calcita.	56
<u>Figura 27</u> - Resultados referentes ao Plano (211) da Calcita.	56
<u>Figura 28</u> – Resultados referentes ao Plano (401) da Calcita.	56
<u>Figura 29</u> – Resultados referentes ao Plano (012) da Calcita.	57
<u>Figura 30</u> – Resultados referentes ao Plano (001) da Hidroxiapatita.	57
<u>Figura 31</u> – Resultados referentes ao Plano (010) da Hidroxiapatita.	58

RESUMO

A modelagem molecular é uma técnica computacional relativamente recente que permite a construção e conseqüente visualização da estrutura de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem e permitindo que se executem medições de distâncias entre tais átomos.

O presente trabalho objetiva utilizar esta técnica para avaliar a compatibilidade estérica entre minerais que comumente ocorrem em minérios de fosfato (apatita e calcita) e em estruturas poliméricas de polissacarídeos (amido e etilcelulose). Pretende-se, com isto, gerar subsídios técnicos para o desenvolvimento de depressores mais seletivos para o mineral calcita, trazendo assim grandes benefícios para a tecnologia mineral.

Para se atingir este objetivo foram necessários a realização de algumas metas, tais como, a construção de moléculas do depressor tradicional (amido) *versus* etilcelulose, visualizando suas estruturas e medindo as distâncias entre os grupos polares existentes nessas estruturas; realização de estudos cristalográficos e morfológicos com as estruturas dos cristais de calcita e apatita, selecionando as orientações mais comuns; avaliação da compatibilidade estérica entre os minerais e polímeros, através de um modelo chamado de *Fitting Number* (Ft) desenvolvido para este fim e verificar a validade do modelo através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond.

Os resultados obtidos com este estudo nos levaram a concluir que: as partículas de apatita apresentam duas orientações cristalográficas predominantes, quais sejam, o plano de partição basal (001) e os planos frontais paralelos a (010) ou (100). Com isso as distâncias Ca-Ca e sua frequência de ocorrência em cada plano podem ser utilizadas para representar o mineral no modelo defendido nesta tese, assim como ocorre para as partículas de calcita que apresentam várias orientações cristalográficas predominantes, destacando-se os planos de clivagem [(101), (021), (401)], os planos de geminação [(012), (211)] e ainda o plano de menor dureza (001).

O modelo mostrou que a etilcelulose exibe maior afinidade estereoquímica (Ft=15) que o amido (Ft=8,5) para a orientação cristalográfica (001) da apatita. Isto significa que ambos os polímeros sofrem dificuldade para adsorver em partículas de apatita que apresentam predominantemente esse plano. Por outro lado, ambos os polímeros exibem valores de Ft próximos a 25 para a orientação cristalográfica (010) da apatita. Isto significa que partículas desse mineral que apresentam planos frontais predominantes tenderão a sofrer maior adsorção pelas moléculas desses depressores.

No que diz respeito à calcita, todas as orientações cristalográficas estudadas mostraram valores de Ft para o amido muito superiores que para a etilcelulose. Isto significa que o amido é mais indicado que a etilcelulose para deprimir calcita.

Para finalizar os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado validaram o modelo proposto nesta tese, corroborando a maior afinidade estereoquímica do amido pela calcita.

ABSTRACT

The molecular modelling is a relatively recent computational technique that allows the construction and consequent visualisation of certain substances structures, by analysing the position of atoms that compose them and allowing the measurement of the distances among such atoms.

The present work aims at utilising such technique to evaluate the steric compatibility among minerals that commonly happen in phosphates rocks (apatite and calcite) and in structures of polysaccharides (starch and ethyl-cellulose). It is intended, with this study, to generate technical subsidies for developing more selective depressants for calcite, bringing about a great deal of benefits for the mineral technology.

For this objective to be accomplished, it was necessary to reach some goals, such as, the construction of the traditional depressant molecules (starch) and ethyl-cellulose, visualising their structures and measuring the distances among the existing polar groups in those structures; accomplishment of crystallographic and morphologic studies with the crystallographic structures of calcite and apatite, selecting the most common orientations; evaluation of the steric compatibility among the minerals and polymers, through the so called Fitting Number model (Ft), developed for this purpose, and to verify the validity of the model through microflotation tests in Hallimond Tube.

The results obtained with this study took us to conclude that: the apatite particles present two predominant crystallographic orientations, which are, the plane of basal partition (001) and the parallel front planes to (010) or (100). Thus, the Ca-Ca distances and its occurrence frequency in each plane can be used to represent the mineral in the model defined in this thesis, as it occurs for the calcite particles that present several predominant crystallographic orientations, distinguishing the cleavage planes [(101), (021), (401)], the twinning planes [(012), (211)] and still the plane of smaller hardness (001).

The model showed that the ethyl-cellulose exhibits larger stereochemical affinity ($F_t=15$) than the starch ($F_t=8,5$) for the crystallographic orientation (001) of the apatite. This means that both polymers show difficulty for adsorbing on apatite particles that present, predominantly, such plane. On the other hand, both polymers exhibit F_t values close to 25 for the crystallographic orientation (010) of the apatite. This means that particles of that mineral presenting predominant front planes will tend to suffer higher adsorption by those depressant molecules.

As far as the calcite is concerned, all the crystallographic orientations studied showed higher F_t values for the starch in comparison to those for ethyl-cellulose. This means that the starch is more suitable than the ethyl-cellulose to depress calcite.

To conclude, the microflotation tests, in Hallimond Tube, validated the proposed model in this thesis, confirming the largest stereochemical affinity of the starch for calcite.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

Quando se almeja concentrar minério de fosfato por flotação aniônica direta e este apresenta calcita como mineral de ganga, o uso de agentes depressores se faz necessário para que se consiga obter adequada seletividade na separação. Isto porque apatita e calcita apresentam propriedades físico-químicas interfaciais bastante semelhantes e, conseqüentemente, interagem com agentes coletores usuais (ácidos graxos, sulfossuccinatos de alquila, sarcosinatos de alquila) através de mecanismos também muito semelhantes⁽¹⁾. Os reagentes hoje consagrados como depressores para calcita são:

- i. Amido, da família dos polissacarídeos, considerado como razoável depressor de calcita, na concentração de fosfato, no Brasil⁽²⁾⁽³⁾⁽⁴⁾;
- ii. Tanino/quebracho da família dos polifenóis, considerado na literatura corrente como depressor de calcita em circuitos industriais que concentram fluorita⁽²⁾⁽⁵⁾.

No que diz respeito ao sistema calcita/apatita, a literatura apresenta evidências bastante convincentes de que moléculas de dextrina (da mesma natureza que o amido) se adsorvem na interface calcita/solução ou apatita/solução através de interações químicas entre os grupos –OH existentes na estrutura do polímero e sítios metálicos da interface mineral/solução, tais como $\text{Ca}^{2+}_{(\text{sup})}$ ⁽¹⁾⁽⁶⁾⁽⁷⁾.

Sendo ambos os minerais calcita e apatita portadores de um cátion comum (Ca^{2+}), fica evidente que a preferência na adsorção do amido sobre a interface calcita/solução em detrimento da interface apatita/solução não poderia ser governada somente pela maior ou

menor afinidade dos grupos -OH (existentes na estrutura do amido) pelos cátions Ca^{2+} (existentes na interface mineral/solução). Muito mais que isto, a seletividade na adsorção do amido sobre a calcita seria o fruto de uma maior afinidade não somente **química**, mas também **estereoquímica** entre tal mineral e o amido:

Para testar esta hipótese, foi necessário utilizar técnicas de modelagem molecular para construir fragmentos da molécula de amido e de um outro polissacarídeo (etilcelulose) para verificar se existia compatibilidade estérica entre suas respectivas estruturas moleculares (distância entre os grupos polares -OH existentes na estrutura de ambos os polímeros) *versus* distâncias entre sítios metálicos Ca^{2+} existentes na estrutura dos minerais calcita e apatita, distribuídos segundo orientações cristalográficas características de suas partículas.

A modelagem molecular⁽⁸⁾⁽⁹⁾ é uma técnica computacional relativamente recente que permite a construção e conseqüente visualização da estrutura de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem e permitindo que se executem medições de distâncias entre tais átomos. Neste trabalho, utilizou-se esta técnica para a construção de fragmentos de moléculas de amido e etil celulose, além dos cristais dos minerais apatita e calcita. Após a construção das estruturas dos minerais e polímeros, desenvolveu-se uma metodologia para estimar quantitativamente a compatibilidade estérica entre as estruturas dos polímeros e dos respectivos minerais. A validação do modelo foi testada por ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

O modelo apresentado e discutido nesta tese poderá ser utilizado para a pesquisa de novos depressores para calcita, trazendo grandes benefícios para a tecnologia mineral.

CAPITULO 2

OBJETIVOS E RELEVÂNCIA

Apesar da química orgânica ser constituída de um amplo universo de substâncias, os reagentes de flotação formam um subconjunto bastante restrito. Ainda hoje, os coletores e depressores utilizados em escala industrial são praticamente os mesmos desenvolvidos há mais de 40 anos.

No caso da separação apatita/ calcita por flotação, o tradicional amido de milho tem sido utilizado há 30 anos, como depressor de calcita em vários processos industriais de beneficiamento de fosfato (Serrana, Fosfértil, Arafértil, Ultrafértil e Copebrás). Isto porque, a indústria fosfateira nacional necessita produzir concentrados de apatita com a menor quantidade possível de calcita para otimizar o desempenho da produção de ácido fosfórico.

O presente trabalho objetiva avaliar a compatibilidade estérica entre minerais que comumente ocorrem em minérios de fosfato (apatita e calcita) *versus* estruturas poliméricas de polissacarídeos (amido e etilcelulose). Pretende-se, com isto, gerar subsídios técnicos para o desenvolvimento de depressores mais seletivos para calcita.

Para se atingir este objetivo maior, será necessário o cumprimento de metas mais imediatas e operacionais, quais sejam:

- i. Construir moléculas do depressor tradicional (amido) *versus* etilcelulose, visualizando suas estruturas e executando medições das distâncias entre grupos polares (sítios ativos) existentes nessas estruturas;

- ii. Realizar estudos cristalográficos e morfológicos com as estruturas cristalinas dos minerais calcita e apatita, selecionando orientações mais comuns que caracterizam as partículas desses minerais;
- iii. Avaliar a compatibilidade estérica entre os minerais e polímeros, através de um modelo especialmente desenvolvido para este fim; e
- iv. Verificar a validade do modelo através de ensaios de microflotação.

CAPITULO 3

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os depressores⁽¹⁰⁻¹²⁾ são agentes modificadores que têm a função de minimizar ou impedir a adsorção do coletor na superfície dos minerais que não se deseja flotar. Esses grupos têm como característica principal⁽⁶⁾ ligarem-se a sítios da interface mineral/ solução e, após a adsorção, quando voltados para a fase aquosa, aumentarem o caráter hidrofílico dessa interface, conforme está ilustrado na figura 1.

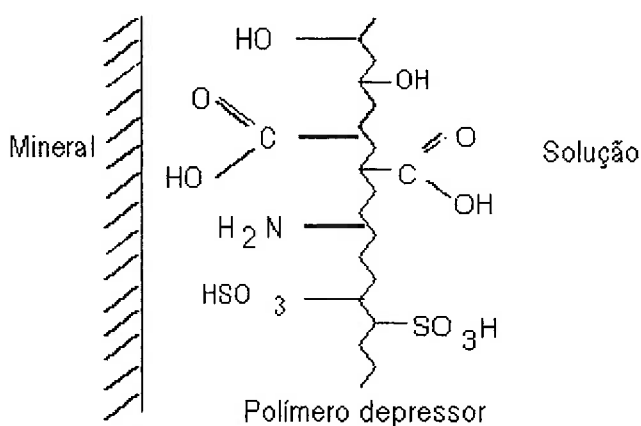


Figura 1 - Esquema do mecanismo de adsorção entre grupos funcionais do polímero e um certo mineral.

Quanto a sua classificação, eles podem ser divididos em dois grupos principais: o dos sais inorgânicos e o das moléculas orgânicas, a este último será dada atenção especial nesse trabalho.

Agentes modificadores orgânicos capazes de atuarem como depressores de minerais oxidados (amido, tanino, dextrina, etc.) vêm sendo usados no decorrer dos anos como provedores

de seletividade em diversos circuitos industriais de flotação⁽¹³⁾. Tais reagentes são caracterizados por seu alto peso molecular (de 10^4 a 10^6) e pela presença de um considerável número de grupos polares fortemente hidratados, como⁽¹³⁾: -OH, -COOH, SO_3H , etc.

Segundo Baldalf e Schubert ⁽⁶⁾, para que moléculas de um composto orgânico possam ser potencialmente utilizadas como agente depressor num sistema de flotação, estas devem apresentar os seguintes requisitos:

- i. possuir grupos polares capazes de interagir mais intensamente com sítios da interface sólido/líquido que as espécies coletoras;
- ii. sua capacidade de adsorção deve ser seletiva, isto é, somente dirigida a uma determinada espécie mineral ou a um grupo de espécies que apresentem alguma característica funcional comum;
- iii. Deve possuir grupos polares em qualidade e quantidade suficientes para proporcionar ao adsorbato um caráter hidrofílico, através da orientação desses grupos polares em direção à fase aquosa.

Tais características moleculares podem ser encontradas em várias substâncias naturais ou sintéticas, como: polissacarídeos (amido, dextrina, guar, derivados da celulose), polifenóis (taninos, extrato de quebracho) ou outros polímeros orgânicos como poliacrilatos⁽¹⁴⁾, poliácridamidas, etc. Estes últimos, por serem polímeros sintéticos, apresentam composição química mais controlada, além de estruturas moleculares mais definidas.

Os critérios de escolha de agentes depressores postulados por Baldalf e Schubert⁽⁶⁾ enfocam a interação depressor/mineral somente sob o ponto de vista químico.

3.1. DEPRESSORES CONSTITUÍDOS DE POLISSACARÍDEOS

Polissacarídeos são produtos naturais formados basicamente por múltiplas cadeias de monômeros de D-glucose, ramificadas ou não, apresentando alto peso molecular e contendo grupos polares -OH que lhe conferem ação depressora. A maior parte dos polissacarídeos depressores são formados por amido, celulose ou gomas naturais⁽¹²⁾.

Constituindo a celulose o tecido fibroso presente em todos os vegetais, esta é o polímero natural mais largamente distribuído na natureza. Trata-se de um polissacarídeo formado por longas cadeias de unidades D-glucose ($C_6H_{12}O_6$) conectadas entre si através de um vínculo β -glucosídeo que ocorre entre dois monômeros D-glucose vizinhos. Essa ligação é efetuada entre os carbonos das posições C-1 e C-4 de cada monômero de D-glucose. A figura 2 ilustra tal estrutura, acima como apresenta as projeções de Harworth para a carboximetilcelulose de sódio e para a etilcelulose. Dos depressores desta família, a carboximetilcelulose e etilcelulose são os produtos mais comuns. Ambos os reagentes apresentam os grupos polares -OH ($pK \sim 12$) característicos da celulose e, se forem do tipo carboxicelulose (carboxietil, carboximetil, etc.) também apresentarão o grupo polar carboxila (COOH), com $pK \sim 4,7$ ⁽¹²⁾⁽¹⁵⁾.

Segundo Leja⁽¹²⁾, as moléculas de carboximetilcelulose de sódio em meio alcalino (pH em que é executada a concentração de fosfatos e minério de ferro) se apresentarão totalmente ionizadas e, com isto, poderão atuar como contra-íons na interface mineral/solução. Interações de

natureza específica através dos grupos carboxila/hidroxila sobre sítios da interface mineral/solução contendo ferro indicam que tal reagente poderia atuar como depressor de hematita.

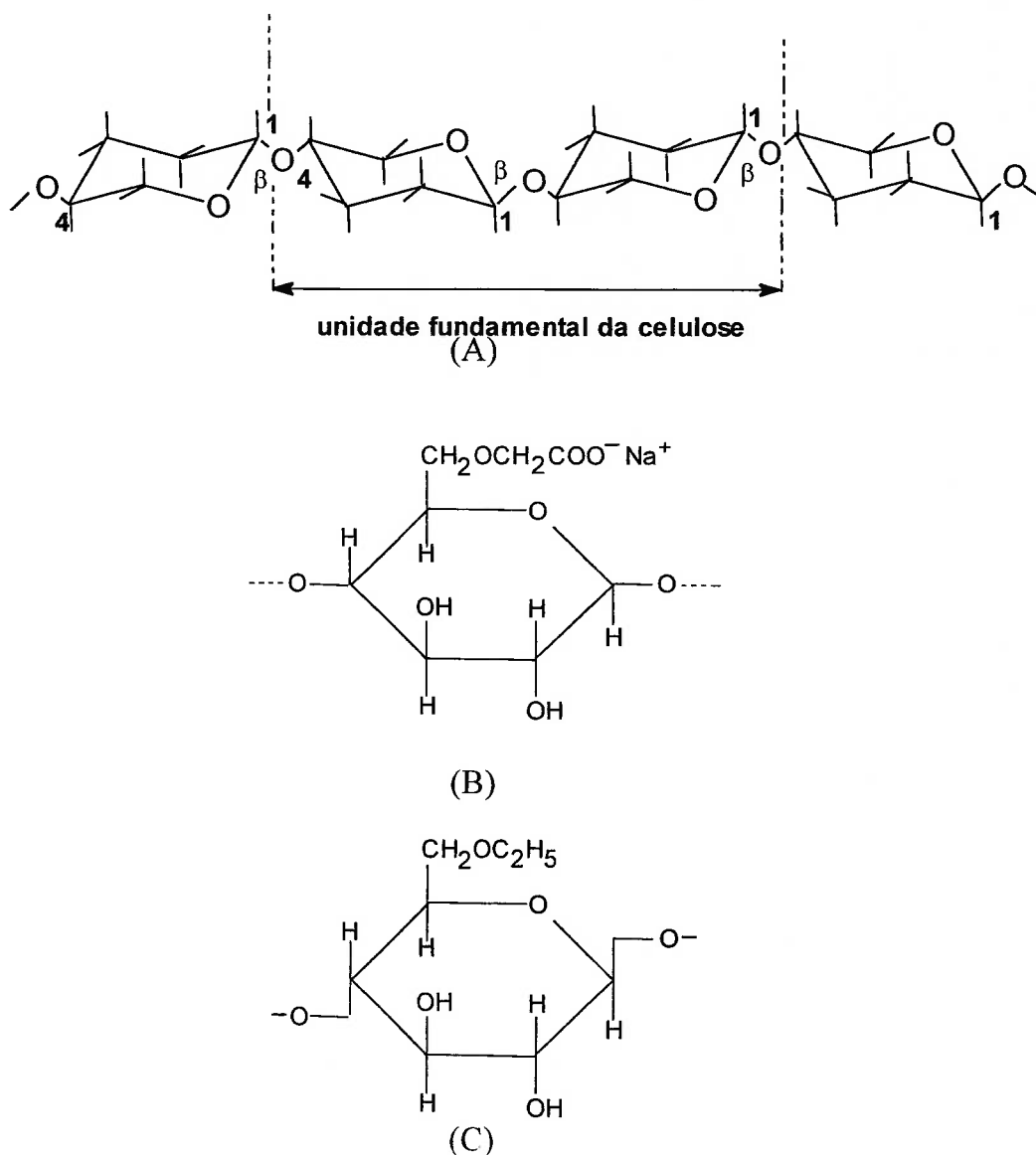


Figura 2 – Estrutura da Celulose⁽¹²⁾.

- (A) Representação conformacional, destacando-se o elo β -glicosídico;
 (B) Representação por projeção Harworth do monômero de D-glucose na carboximetilcelulose de sódio;
 (C) Representação por projeção Harworth do monômero D-glucose na etilcelulose.

O amido é o segundo polissacarídeo mais largamente distribuído na natureza. Trata-se de uma substância de alto peso molecular ($> 10^6$) cuja hidrofiliabilidade é devida à presença de grupos polares $-OH$ ao longo de sua estrutura polimérica. Sua fórmula aproximada é $(C_6H_{10}O_5)_n$, onde n é o número de unidades D-glucose (figura 3 A) que compõem a molécula. O amido é composto de duas frações semelhantes em composição química, todavia estruturalmente distintas: amilose e amilopectina⁽¹⁶⁾. A amilose é um polímero linear, onde unidades D-glucose se acham unidas através de ligações do tipo 1,4 glucosídicas (figura 3B). A amilopectina é um polímero não-linear onde as ramificações se unem à cadeia principal através de ligações do tipo 1,6 glucosídicas (figura 3C). No amido de milho utilizado como depressor de hematita, a fração glucosídea é formada de 10-25% de amilose e 73-90% de amilopectina. Além desses componentes, o amido processado industrialmente apresenta como impurezas: lipídios, proteínas e sais minerais⁽¹⁷⁾.

Moléculas de amido em solução aquosa apresentam ionização dos grupos $-OH$ existentes em sua estrutura ($pK \sim 12$). Tal fenômeno ocorre principalmente com hidroxilas ocupantes das posições C-2 e C-6 das unidades D-glucose. Esta situação gera o desenvolvimento de cargas negativas na estrutura molecular do amido, principalmente em pH muito alcalino ($pH > 10,5$)⁽¹²⁾. É da experiência de um dos autores que moléculas de amido de milho apresentam potencial zeta ligeiramente negativo (de -1 a -10 mV) em $pH=10,3$ ⁽¹⁸⁾.

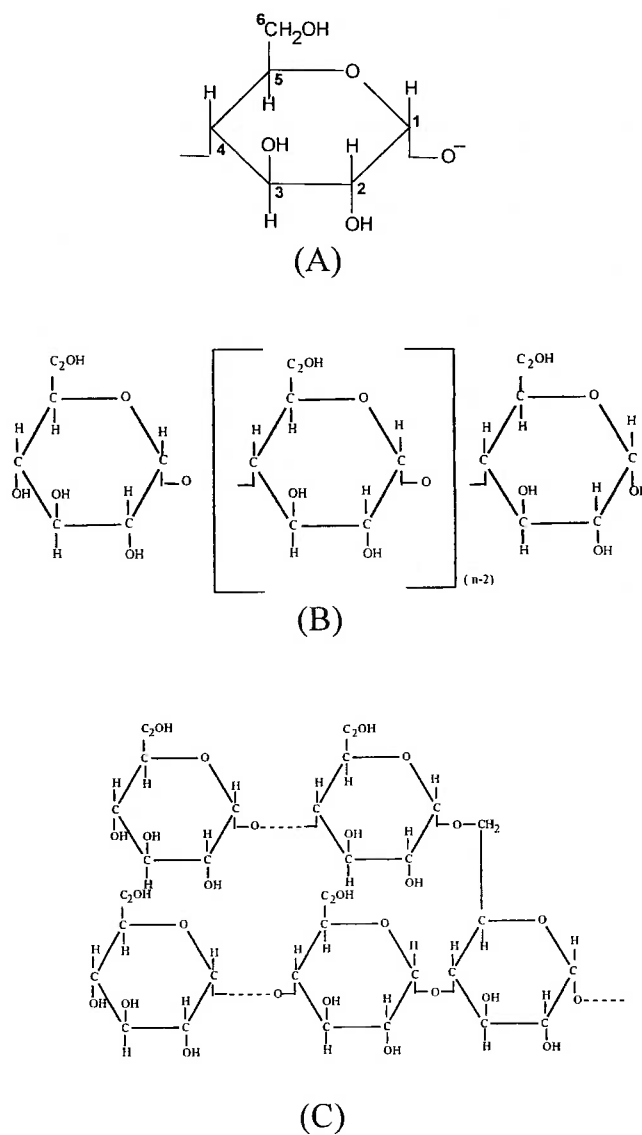


Figura 3 - Componentes da estrutura de amido⁽¹⁵⁾:

- (A) unidade de D-Glucose;
- (B) representação esquemática da cadeia de amilose;
- (C) representação esquemática da cadeia de amilopectina.

Já recomendado como depressor de oximinerais desde 1931, o amido tem sido largamente utilizado na indústria nas últimas décadas; não obstante os mecanismos que governam sua ação depressora somente têm sido estudados nos últimos anos⁽¹⁹⁾.

Schultz e Cooke⁽²⁰⁾, Balajee e Iwazaki⁽²¹⁾ mostraram através de experimentos com adsorção de vários amidos em óxidos de ferro que tal adsorção é dependente de:

- i. Características intrínsecas dos minerais (grau de recobrimento, cristalinidade, etc.);
- ii. Tipo de amido utilizado e extensão de suas ramificações;
- iii. Modo de preparação;
- iv. Variáveis dos ensaios de flotação, como pH e porcentagem de sólidos;
- v. Natureza dos eletrólitos presentes em solução;
- vi. Características físico-químicas dos grupos polares adicionados às unidades D-glucose por reações de substituição.

Apesar de ser possível o amido adsorver na interface hematita/solução através de pontes de hidrogênio ou interação eletrostática, existe consenso entre vários autores no sentido de que a formação de complexos entre os grupos -OH da estrutura do amido e sítios metálicos (Fe^{3+}) existentes na interface mineral/solução seria primordialmente responsável pela adsorção de amido em sistemas envolvendo calcita, hematita e apatita⁽⁷⁾⁽²²⁾⁽²³⁾.

Gomas naturais, como a goma arábica, goma guar, etc. são polissacarídeos que, devido à semelhança química e estrutural com o amido, apresentam possibilidade de serem utilizadas como depressores em sistemas de flotação. A goma guar é um composto hidroxialquilado obtido de uma leguminosa produtora de grãos altamente resistentes a climas áridos. Sua estrutura é ilustrada na figura 4. O polímero apresenta peso molecular da ordem de 220.000, o que implica na repetição do monômero cerca de 450 vezes ao longo da cadeia, ocorrendo em cada molécula 9 grupos hidroxila

por monômero. Tal estrutura, originalmente não-iônica, pode prontamente ser transformada em aniônica através de reações de substituição. Assim como o amido, a adsorção de moléculas de guar na interface hematita/solução estaria associada preferencialmente a interações entre os grupos polares -OH existentes na estrutura do polímero e átomos de ferro existentes na interface mineral/solução.

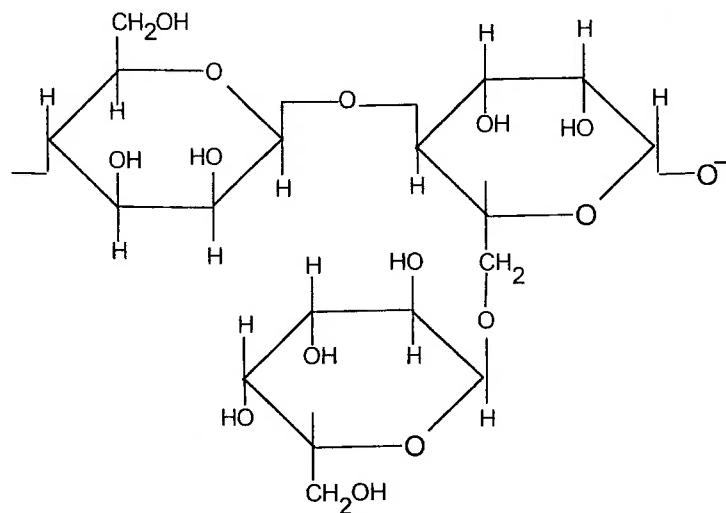


Figura 4 - Estrutura da molécula da goma guar⁽³⁾.

3.2. DEPRESSORES CONSTITUÍDOS DE POLIFENÓIS

Taninos naturais se constituem invariavelmente de compostos polifenólicos com a propriedade de se ligarem às proteínas animais. Podem ser extraídos de folhas, frutos, ramos, caules e casca de árvores. A extração mais comum é efetuada por tratamento com água quente (100-120 °C) de pequenas lascas de madeira (ou fragmentos de cascas de árvores) seguido de evaporação que remove a água do sistema. O pó remanescente é solúvel em água fria, independentemente do pH da solução. Tal pó é freqüentemente tratado com bissulfato de sódio⁽¹²⁾.

Em dependência de sua estrutura e comportamento frente a agentes hidrolisantes, classificam-se os taninos em duas categorias⁽¹²⁾:

- i. Taninos hidrolisáveis, que são compostos constituídos por grupos fenólicos ou estruturas fenólicas ligeiramente polimerizadas, caracterizadas por uma estreita distribuição de pesos moleculares (da ordem de 2.000), apresentando fácil tendência à hidrólise (formação dos ânions fenolato). A estrutura dessas substâncias é baseada na do ácido gálico (figura 5 A);
- ii. Taninos condensados: são compostos mais altamente polimerizados, podendo apresentar várias unidades ou dezenas de estruturas fenil condensadas, acrescidas de grupos hidroxila (-OH) e éter (-O-). Como consequência, é possível encontrar taninos condensados apresentando pesos moleculares distribuídos entre 500 e 3.000 (figura 5B).

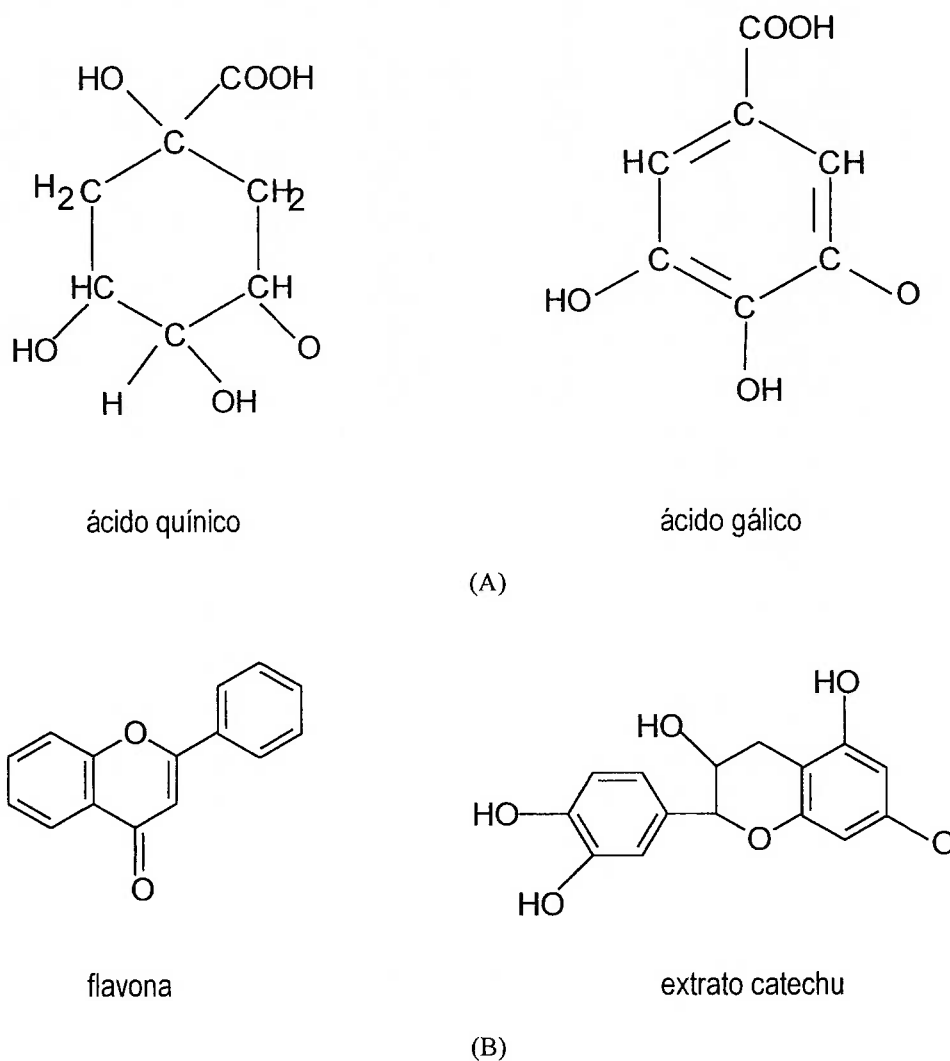


Figura 5 – Estrutura de taninos⁽¹²⁾: (A) taninos hidrolisáveis e (B) taninos condensados.

Devido à ionização dos grupos fenol existentes na estrutura dos taninos ($9,2 < pK < 9,9$), suas moléculas apresentarão cargas negativas em pH básico. Este fato tem levado alguns autores a sugerir que a adsorção do tanino em minerais e a conseqüente depressão dos mesmos estaria associada à formação de íons fenolatos complexos ou agregados na superfície dos minerais. Leja⁽¹²⁾

e Steiner⁽²⁴⁾ atribuem a adsorção desses reagentes na interface mineral/solução como o resultado de interações eletrostáticas entre grupos polares ionizados (de carga negativa) existentes na estrutura dos taninos e sítios positivos da interface mineral/solução. Hanna⁽²⁵⁾ formulou um mecanismo de adsorção taninos/calcita baseado na formação de tanatos de cálcio complexos, interação eletrostática e pontes de hidrogênio. Raciocínio semelhante também poderia ser admitido para interações entre taninos e óxidos de ferro.

3.3. USO DO AMIDO COMO AGENTE DEPRESSOR

O amido é utilizado no Brasil para deprimir hematita (na flotação catiônica reversa do quartzo) e carbonatos (na flotação aniônica direta da apatita).

Existe consenso entre vários autores⁽²⁶⁻²⁹⁾ de que o amido se adsorve na interface mineral/solução predominantemente através de interações entre grupos hidroxila (OH) existentes em sua estrutura molecular e cátions metálicos hidroxilados (MOH) existentes na estrutura cristalina dos minerais. Chamaremos doravante tal mecanismo de OH/MOH.

Apesar de outras contribuições de menor importância⁽¹⁾⁽³⁰⁾ (pontes de hidrogênio e ligações hidrofóbicas), a adsorção do amido na interface mineral/solução se dá predominantemente via mecanismo OH/MOH. Deste modo, tal adsorção poderia ser classificada como específica e ocorreria em maior intensidade na faixa de pH em que o cátion metálico M (exposto na superfície dos minerais) estivesse hidroxilado.

No que diz respeito aos minérios brasileiros de fosfato, tomando como base o mecanismo de adsorção OH/MOH ilustrado na figura 6, poderemos prever que:

- i. Os minerais de ganga portadores de ferro (magnetita, hematita, limonita e ilmenita) são passíveis de depressão por amido na faixa de $\text{pH}=8-11$;
- ii. Alguns minerais portadores de cálcio (como a perovskita, calcita e apatita) ou magnésio (como a dolomita) poderão ser deprimidos em $\text{pH} >9$;

Sendo apatita e calcita minerais portadores de cálcio e ainda a dolomita portadora de cálcio e magnésio; o amido deveria deprimir todos os três minerais, indistintamente, em $\text{pH}>9,5$, caso considerássemos o mecanismo OH/MOH sem limitações de natureza estereoquímica. A realidade é bem outra:

- i. O amido tem falhado em promover seletividade na flotação de vários tipos de minérios ricos em calcita e dolomita (chamados "minérios carbonáticos") que têm aparecido freqüentemente na frente de lavra das minas da Fosfértil, Arafértil e Goiasfértil;
- ii. Outra limitação estereoquímica do modelo OH/MOH se relaciona à capacidade do amido de deprimir filossilicatos (principalmente as micas). Trata-se de minerais de habito placóide que apresentam orientação cristalográfica (001) predominante⁽³¹⁾⁽³²⁾. Tal orientação exhibe somente sítios $\text{SiOH}_{(\text{superficial})}$ que, em pH alcalino, certamente estarão assumindo a forma SiO^- (PCZ das micas ocorre em $\text{pH}<2$)⁽³²⁾⁽³³⁾. Sítios $\text{MOH}_{(\text{superficial})}$, (M=Fe e Al principalmente) aptos para interagir com grupos OH do amido, encontram-se expostos somente nas arestas das placas, conforme ilustrado na figura 7. Assis⁽³⁴⁾, reporta dados convincentes de que minerais micáceos da jazida de Tapira-MG não sofrem depressão pela ação do amido na flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos.

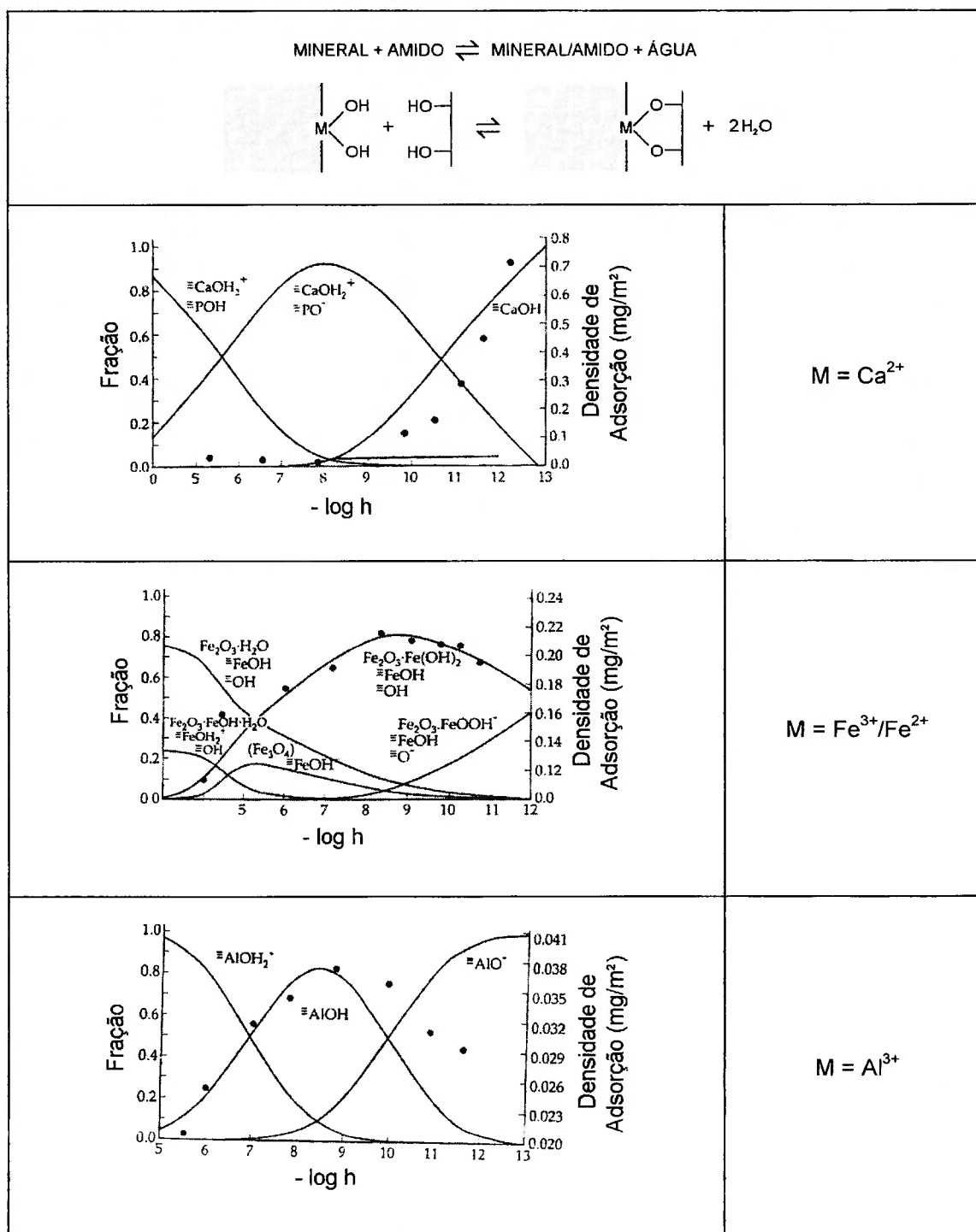


Figura 6 - Modelo OH/MOH de adsorção do amido em minerais⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾.

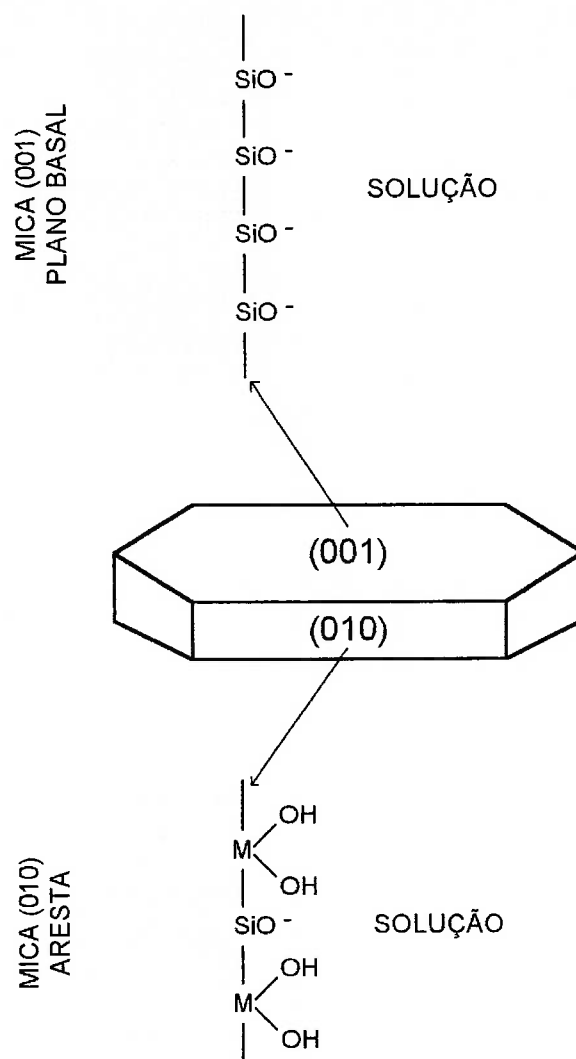


Figura 7 - Natureza dos sítios ativos MOH e SiO^- existentes na superfície das micas segundo plano basal (001) e um dos possíveis planos frontais (010).

O amido é composto de duas frações⁽¹²⁾⁽³⁵⁾:

- i. Uma fração é denominada amilose, onde as unidades monoméricas $\alpha\text{-D}(+)$ glicose estão polimerizadas linearmente. Tal fração responde por aproximadamente 25% em peso da matéria ativa dos amidos de milho hoje comercializados no Brasil;
- ii. Outra fração denominada amilopectina, onde as unidades monoméricas $\alpha\text{-D}(+)$ glicose estão polimerizadas de modo a produzir estrutura ramificada. Tal fração

responde por aproximadamente 75% em peso da matéria ativa dos amidos de milho hoje comercializados no Brasil.

Pinto, Araujo e Peres⁽³⁵⁾ mostraram que a ação depressora destas espécies sobre os minerais apatita, calcita, hematita e quartzo obedecem à seguinte ordem decrescente:

i. Apatita e calcita: amido (~75% amilopectina + ~25% amilose) > amilopectina > amilose;

ii. Quartzo: amido (~75% amilopectina + ~25% amilose) > amilose > amilopectina;

iii. Hematita: Amilopectina > amido (~75% amilopectina + ~25% amilose) > amilose.

Até o final dos anos 80, existiam muitas dúvidas a respeito de como as moléculas de amido competiam com o coletor por adsorção nos sítios MOH da interface mineral/solução. As contradições na literatura foram compiladas por Leal Filho⁽³⁾, que reportou que algumas referências bibliográficas⁽¹⁾⁽³⁰⁾ apresentavam provas convincentes de que o amido era capaz de co-adsorver com ácidos graxos na interface calcita/solução, por exemplo. Tais referências ainda reportavam que quanto mais amido estivesse adsorvido na interface calcita/solução, mais ácido graxo se encontraria co-adsorvido nessa mesma interface sem resultar, necessariamente, em aumento ou diminuição do caráter hidrofílico da calcita. Este tipo de comportamento indicava que o modelo clássico do depressor competir com o coletor por sítios da interface mineral/solução era falho e não conseguia explicar a contento o mecanismo gerador de seletividade do depressor.

A contradição foi parcialmente elucidada por Khosla e Biswas⁽⁷⁾ através da elucidação dos comportamentos individuais apresentados pelas duas frações que compõem o amido: amilose e amilopectina. Ninguém contestou Khosla e Biswas com argumentos irrefutáveis durante os anos 90,

o que nos faz pensar que a dúvida parece ter sido sanada. As conclusões de Khosla e Biswas⁽⁷⁾ foram:

- i. Amilopectina adsorve na superfície dos minerais através de competição com o coletor, impedindo ou diminuindo a adsorção do último. Visto por este ângulo, o amido exerce o papel de agente depressor nos moldes tradicionais;
- ii. Amilose co-adsorve com o coletor na interface mineral/solução, todavia as espécies coletoras ficam aprisionadas no interior da estrutura (hélices) da amilose. Observa-se, deste modo, um aumento da adsorção do coletor na interface mineral/solução sem conseqüente aumento de sua hidrofobicidade;
- iii. Amilopectina e amilose adsorvem na interface mineral/solução juntamente com as espécies coletoras; todavia, sendo uma molécula de amido 5.000 vezes mais “pesada” do que o ânion oleato; este será dominado pela presença dos vizinhos “gigantes”.

As interações ácido graxo/amido podem também ocorrer no “bulk” e na interface ar/solução⁽⁴⁾⁽³⁶⁾. Assim sendo, o amido também pode desempenhar outros papéis na flotação aniônica direta da apatita com ácidos graxos:

- i. Na polpa, as moléculas de amilose poderiam atuar como “mata-borrões”, trazendo para o interior de suas hélices o “excesso” de ácidos graxos que porventura tivesse sido adicionado na polpa de flotação. Obviamente este efeito tampão teria um limite. Evidências desse comportamento encontram-se nas referências⁽³⁾⁽⁴⁾;

ii. Interações amido/ácidos graxos na interface ar/solução aumentam a tensão superficial, influenciando diretamente o tamanho das bolhas e a espessura do leito de espuma formado. Isto mostra que o amido é capaz de criar condições ótimas de espuma nos circuitos de flotação, desde que sejam utilizadas as concentrações de amido e coletor mais adequadas⁽³⁷⁾.

3.4. SELETIVIDADE DA SEPARAÇÃO APATITA/ CALCITA POR FLOTAÇÃO

O beneficiamento através de flotação tem sido o método mais utilizado na separação entre apatita e calcita, em processos industriais. Entretanto, estes minerais apresentam similaridade de propriedades físico-químicas interfaciais, o que contribui para uma grande complexidade quando se tenta separá-los. Entre as características mais proeminentes desta complexidade destacam-se⁽³⁾:

- i. presença do íon Ca^{++} , na calcita e apatita acarretando uma reatividade semelhante perante os coletores utilizados tradicionalmente. Com isso, há a necessidade do uso de agentes depressores para se obter uma maior seletividade desses minerais quando são beneficiados por flotação;
- ii. adsorção e/ou precipitação de espécies minerais dissolvidas sobre as partículas de calcita e apatita, devido a marcantes alterações na solubilidade e comportamento eletrocinético de ambas as espécies quando submetidas a condicionamento em água que possua íons provenientes da rede uma da outra, com tendência de uma espécie modificar seu comportamento original no sentido de igualá-lo ao exibido pela fornecedora de espécies químicas dissolvidas⁽³⁾;

iii. características intrínsecas desses minerais tais como rugosidade, granulação e heterogeneidade química superficiais advindas de condicionamentos geológicos diferenciados podem afetar diretamente a intensidade com que esses minerais interagem com reagentes de flotação, ocasionando uma grande variedade de tipologias de minérios que se mostram refratárias às estratégias de flotação convencionalmente adotadas⁽³⁸⁾⁽³⁹⁾.

3.5. CRISTALOGRAFIA DA CALCITA⁽⁴⁰⁾⁽⁴¹⁾

A estrutura cristalina do mineral calcita, devido a sua simplicidade, pode ser considerada como modelo para uma série de outros minerais que possuem íons carbonatos em sua rede cristalina, a única ressalva para que isso aconteça é quanto ao raio do cátion, que deverá ser menor ou igual ao do cálcio⁽⁴⁾. Como exemplo de substituintes que seguem o modelo de rede cristalina da calcita⁽⁴²⁾ apresenta-se o Mg^{++} (magnesita), Zn^{++} (smithsonita) e Fe^{++} (siderita).

Os minerais que apresentam a característica citada acima constituem o chamado Grupo da Calcita. Outras características que definem esse grupo são a cristalização de seus componentes no sistema romboédrico, altos índices de refração e alta birrefringência ocasionados pela forma plana do ânion carbonato.

O primeiro passo na descrição da estrutura cristalina de carbonatos que se cristalizam no sistema romboédrico é optar por qual sistema axial que será adotado: romboédrico ou hexagonal⁽⁴⁰⁾ (figura 8).

A figura 8A, descreve como um romboedro agudo primitivo e apresenta os seguintes parâmetros: comprimentos a_1 , a_2 e a_3 das arestas e o ângulo alfa formado por quaisquer duas arestas que compõem o ápex do romboedro.

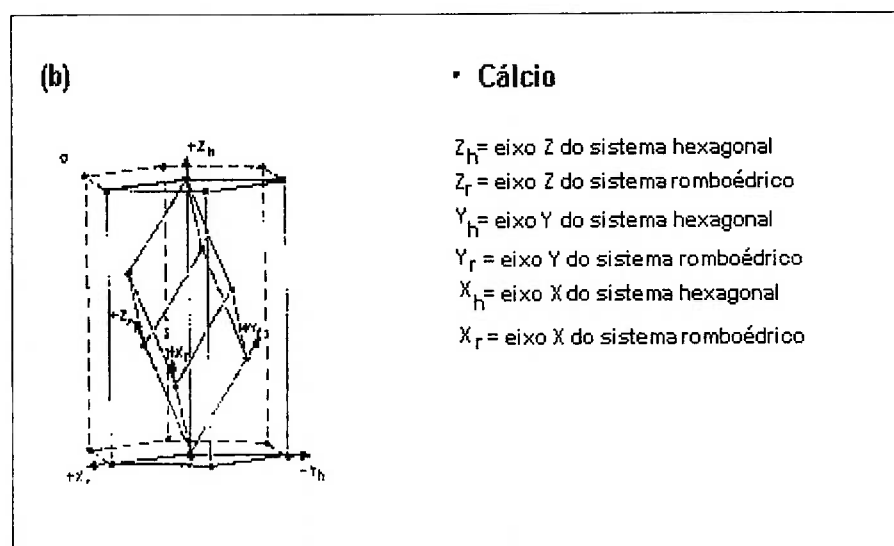
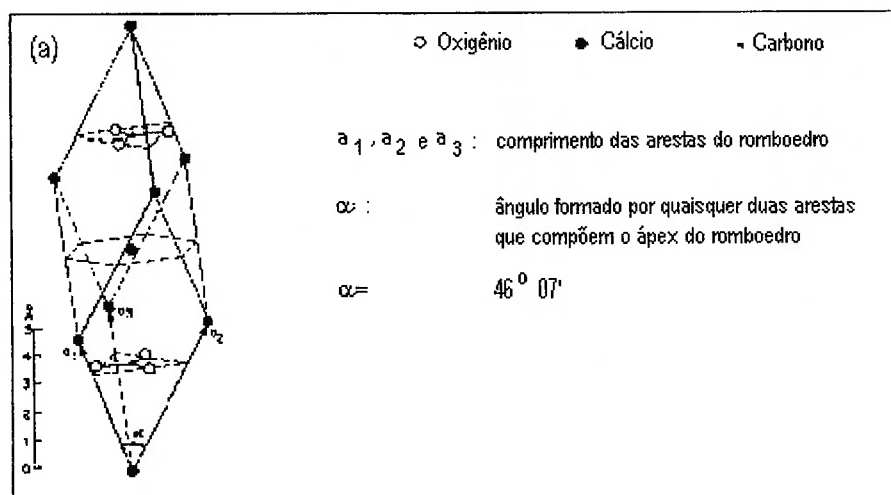


Figura 8- Sistemas utilizados para descrever a estrutura cristalóquímica da calcita⁽⁴⁰⁾: (a) sistema romboédrico e (b) sistema hexagonal

Já na figura 8B, a visualização das células unitárias é apresentada como um prisma hexagonal, uma vez que a linha que conecta os ápices do romboedro constitui um eixo ternário. Com isso, todos os pontos do reticulado cristalino podem ser descritos em função de um sistema axial hexagonal.

Na descrição da estrutura da calcita, referências mais antigas⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾ utilizam a cela unitária verdadeira (romboedro agudo), enquanto as referências mais modernas⁽⁴⁰⁾ preferem o modelo hexagonal.

3.6. CRISTALOGRAFIA DA APATITA⁽⁴⁴⁾

A estrutura cristalina da apatita é possível de ser conhecida utilizando-se a difração de raios-X. A hidroxiapatita $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, com a qual trabalhamos nesta pesquisa, nada mais é que um membro do Grupo da Apatita, assim como o são carbonatoapatita, fluorapatita, cloroapatita, etc.

A hidroxiapatita⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾ (figura 9) é constituída de vários grupos de tetraedros $(\text{PO}_4)^{3-}$; nos quais estão distribuídos da seguinte forma: dois átomos de oxigênio estão no plano horizontal; e os outros dois estão em um eixo paralelo ao eixo c.

Em uma célula cristalina unitária a apresentação dos tetraedros $(\text{PO}_4)^{3-}$ é realizada em duas camadas, respectivamente, a uma altura de $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ do cristal⁽⁴⁸⁾.

Os tetraedros $(\text{PO}_4)^{3-}$ estão distribuídos de maneira que dão origem a dois tipos de canais perpendiculares ao plano basal:

i. O primeiro com um diâmetro de 2 Å, é ocupado por íons cálcio, Ca (I). Em cada célula unitária, são encontrados dois tipos de canal, cada um deles ocupados por dois íons Ca; estes íons ficam a uma altura de $0 \frac{1}{2}$ do cristal.

ii. E o segundo canal apresenta um diâmetro entre 3 a 3,5 Å contém paredes formadas a partir de átomos de oxigênio e também pelos outros íons Ca, (Ca(II)). Estes estão localizados a alturas $\frac{1}{4}$ e $\frac{3}{4}$ e constituem formação de dois triângulos equiláteros que sofreram uma rotação de 60° no plano perpendicular ao eixo c.

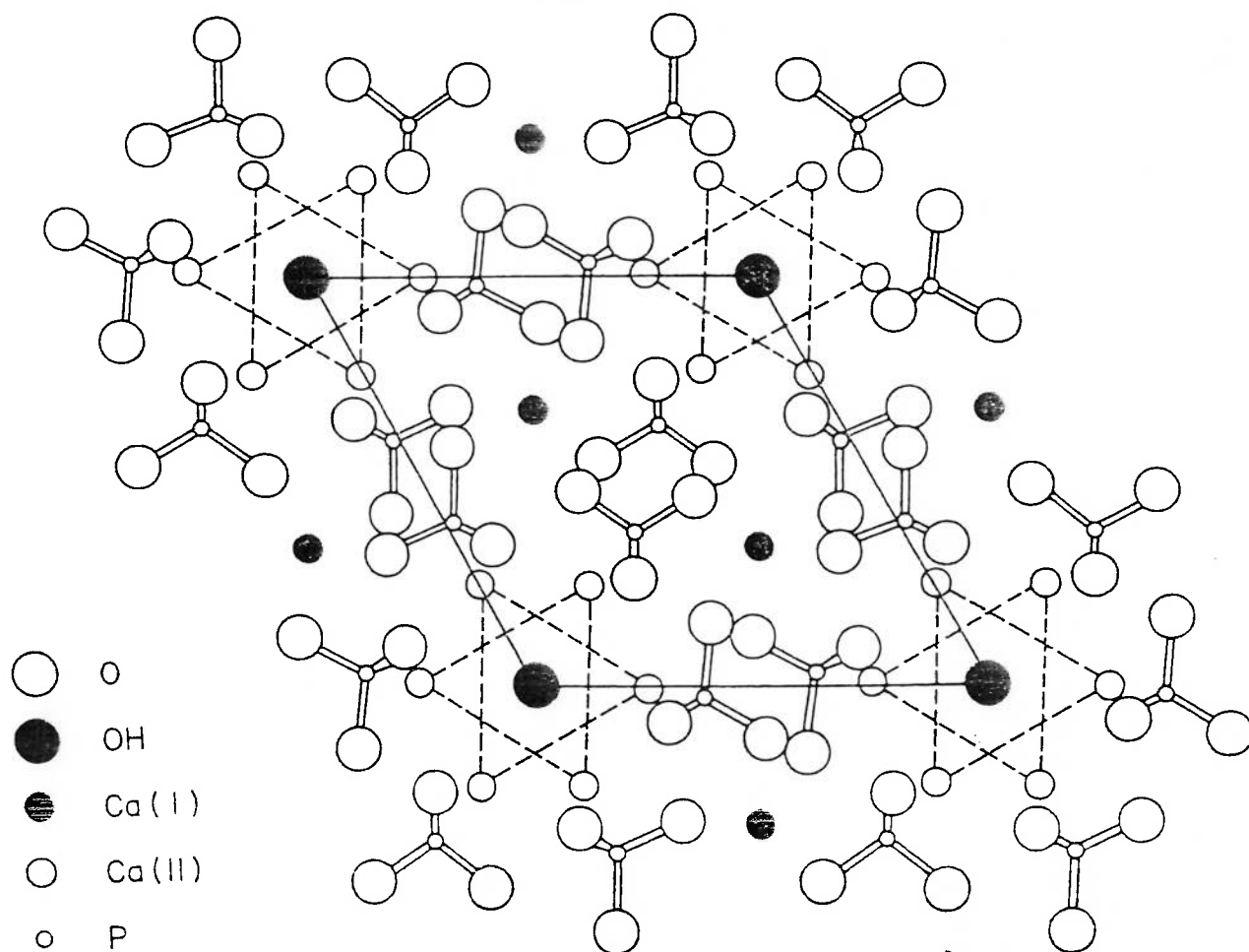


Figura 9 - Estrutura da hidroxiapatita, com as projeções dos grupos $(\text{PO}_4)^{3-}$ no plano basal $(001)^{(49)}$.

A localização dos íons Ca(I) e Ca(II) está apresentada na figura 10. O segundo tipo de canal desempenha um papel de muita importância no comportamento físico-químico das apatitas. Os ânions F^- , Cl^- , $(OH)^-$, $O^{=}$ e $(CO_3)^{=}$ e várias combinações destes, podem ser adicionados nestes canais, aparentemente sempre no eixo de simetria ou bem próximo a ele.

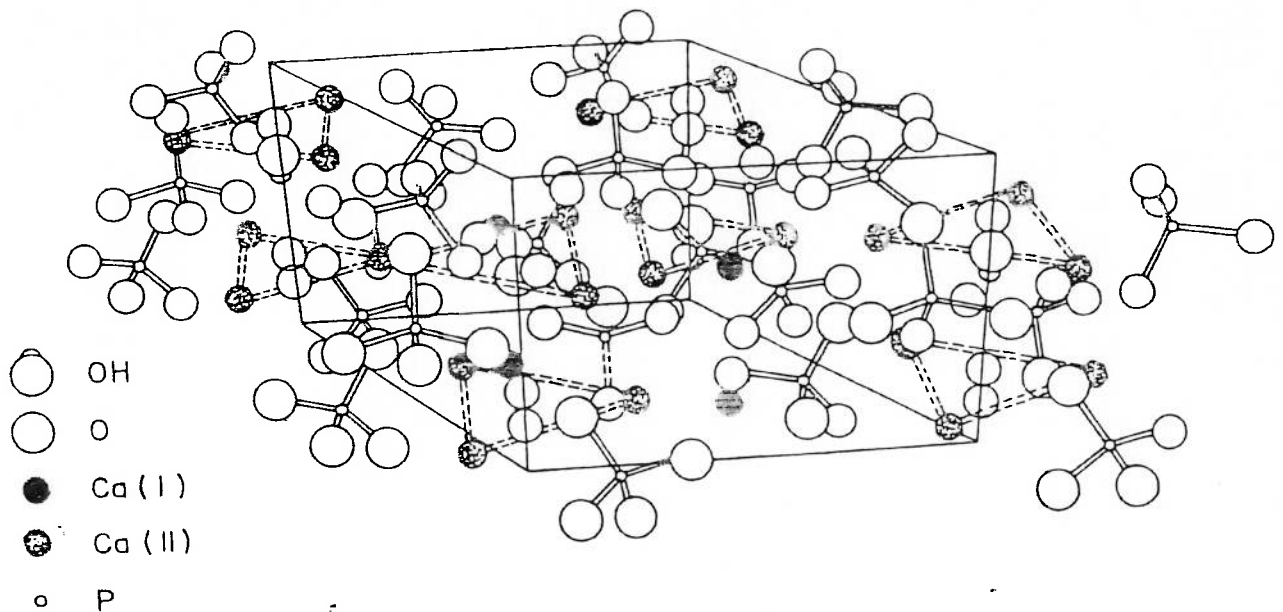


Figura 10 - Estrutura da hidroxiapatita, com a localização dos íons Ca(I) e Ca(II) formando dois tipos de canais⁽⁴⁴⁾.

Baseando-se nesta descrição da estrutura, é possível a localização dos íons substituintes:

- i. as substituições catiônicas ocupam as posições do Ca;
- ii. os ânions monovalentes e alguns divalentes, ocorrem em um eixo hexassimétrico e, dependendo de seus diâmetros atômicos, encontram-se no centro dos triângulos Ca(II) (como F^- e $(OH)^-$ com pequenas dimensões) ou no centro dos triângulos formados pelos átomos de oxigênio (íons substituintes maiores como Cl^- ou Br^-).

As substituições dos ânions F^- e Cl^- não são simplesmente substituição mútua, mas são vistas como uma interação via ponte de hidrogênio com os íons das hidroxilas vizinhos. A localização estrutural dos íons $(CO_3)^=$ ainda não está completamente determinada. Sabe-se que, de maneira geral substituições nos canais causam deformações na estrutura cristalina e influenciam o comportamento de cristalização das apatitas.

BETEJTIN⁽⁵⁰⁾ define o Grupo da Apatita através da fórmula: $A_2(XO_4)Z$, onde a posição A admite os cátions: Ca^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Sr^{2+} , Y^{3+} e terras raras; a posição Z admite os ânions F^- , Cl^- , OH^- , CO_3^{2-} , O_2^- . A posição X é quase sempre ocupada por P, embora raramente possam também ocorrer Si e S.

3.7. USOS DA MODELAGEM MOLECULAR

Utilizada inicialmente como ferramenta em pesquisa fundamental aplicada a substâncias com atividade biológica, a modelagem molecular passou recentemente a fazer parte dos recursos disponíveis para dinamizar pesquisas em outras áreas desenvolvidas em empresas de vanguarda tecnológica nos Estados Unidos, Europa e Japão. De uma maneira geral, a modelagem molecular não é aplicada diretamente a um problema industrial específico; ela tem sua importância associada ao refinamento e validação de conceitos.

Uma das áreas beneficiadas pelos avanços dessa ferramenta é a de novos materiais⁽⁵¹⁾, onde tem sido aplicada principalmente para prognosticar e refinar estruturas cristalinas, no cálculo de energias e das estruturas de superfícies, estudando a adsorção e as reações de catálise, e na investigação das propriedades dos defeitos em sólidos cristalinos.

A possibilidade de construir e visualizar sólidos e cristais, além de compósitos de materiais poliméricos, permite a identificação de sítios ativos e arranjos estruturais mais estáveis. A descrição dos mecanismos de interação entre átomos e moléculas através de associações determinadas pela especificidade de suas respectivas estruturas é hoje uma área em rápida evolução. Ela requer a combinação de dados sobre a estrutura de determinada molécula, obtida através de técnicas teóricas ou experimentais; ou a simulação das interações que ocorrem durante determinado processo, como uma reação enzimática, por exemplo.

Suas aplicações incluem princípios ativos (fármacos, defensivos agrícolas, essências e fragrâncias), detergentes, aditivos, extratantes, etc.⁽⁵²⁾⁽⁵³⁾, catalisadores (enzimas, zeólitas, etc.)⁽⁵⁴⁾ e materiais (polímeros, cerâmicas, etc.) entre outros⁽⁵⁵⁻⁵⁹⁾.

Os três métodos teóricos computacionais mais utilizados para obtenção de cálculos das propriedades das moléculas⁽⁹⁾⁽⁶⁰⁾ são: *ab-initio*, método semi empírico e o empírico (mecânica molecular). Os métodos de mecânica molecular e semi empírico possuem parâmetros empíricos embutidos, enquanto o método de mecânica quântica *ab initio* possui a capacidade de reproduzir um experimento sem a utilização de tais parâmetros⁽⁵¹⁾.

CAPITULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. MINERAIS

Para a realização dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado, utilizou-se amostra de calcita oriunda de Amorinópolis-GO (localizada a 240 km a Oeste de Goiânia). A amostra era composta de cristais hialinos e muito bem formados, medindo aproximadamente de 7-10 cm de aresta. Tais cristais foram submetidos a uma etapa de cominuição executada através do impacto de um tarugo de aço contra os cristais (acondicionados em saco plástico). Tal procedimento foi adotado para proporcionar um mínimo de contaminação da amostra durante a cominuição. Após cada série de 10 impactos, o material era retirado do saco plástico e peneirado a seco em peneira de 208 μm (65 mesh Tyler). A fração retida era devolvida ao saco plástico e submetida a outra série de 10 impactos seguidos de peneiramento. A fração passante era considerada produto da cominuição. Com este procedimento, foi possível deixar 100% da massa da amostra com granulometria inferior a 208 μm . Após cominuição, a amostra foi submetida a peneiramento a úmido em peneiras de 104 μm e 37 μm (150 e 400 mesh Tyler, respectivamente). As massas retidas em ambas as peneiras, assim como o material passante em 37 μm foram secadas em estufa a 60°C, homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos.

As três frações granulométricas (208 μm , 104 μm e 37 μm) foram estudadas em microscópio eletrônico de varredura, onde foram observadas orientações cristalográficas predominantes nas partículas de calcita. As frações granulométricas receberam as seguintes

denominações: fração grosseira (- 208 μ m +104 μ m), fração intermediária (-104 μ m + 37 μ m) e fração fina (- 37 μ m).

4.2. REAGENTES

Os reagentes utilizados nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado são apresentados na tabela 1. A preparação dos reagentes obedeceu aos seguintes procedimentos:

- i. Soluções-mãe de amido e etil-celulose foram preparadas a uma concentração de 1000 mg/L;
- ii. Alíquotas da solução-mãe eram pipetadas e diluídas para 1000 mL de modo a preparar soluções com a concentração desejada para cada ensaio específico (15 mg/L; 7,5 mg/L, etc.);
- iii. Soluções-mãe de ácido oléico eram saponificadas com hidróxido de sódio P. A. com o pH > 11;
- iv. Soluções-mãe de amido eram gelatinizadas com hidróxido de sódio em uma relação amido: soda de 3,5 :1;
- v. Soluções-mãe da etil-celulose não demandaram adição de soda, sendo preparadas apenas através da mistura da amostra do depressor em água sob agitação constante em agitador magnético.

Tabela 1 - Reagentes utilizados nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond.

Reagente	Nome Comercial ou Código da Amostra	Fabricante	Função do Reagente na Pesquisa
Amido	Amidex 100	Refinações de Milho Brasil	Agente depressor em ensaios de microflotação
Hidróxido de Sódio	Sem nome comercial	Merck	- Regulador de pH; - Gelatinização do amido; - Saponificação do ácido oléico.
Ácido oléico	Sem nome comercial	Merck	Agente coletor em ensaios de microflotação;
Derivados da celulose	Etil-celulose EC-70 (P.M =70000 e EC-74 (P.M.=1900000)	Union Carbide	Agente depressor em ensaios de microflotação

4.3. ESTUDOS CRISTALOQUÍMICOS COM OS MINERAIS CALCITA E APATITA⁽³¹⁾⁽⁶¹⁾⁽⁶²⁾

A estrutura cristalina dos minerais nos dá uma idéia da distribuição dos átomos na rede, daí a razão para seu estudo. Os estudos cristalóquímicos com os minerais calcita e apatita foram realizados tomando-se como base os parâmetros de rede de ambos os minerais que foram levantados na literatura⁽⁴⁰⁾⁽⁶³⁾, sendo que estes valores foram confirmados por difração de raios X, no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Matérias-Primas Mineraias da EPUSP. A partir desses parâmetros foi construída a célula unitária de tais minerais, utilizando o "software" Cerius². Os parâmetros utilizados em tal tarefa são apresentados na tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros cristaloquímicos dos minerais hidroxiapatita e calcita.

Mineral	Fórmula Química Simplificada	Sistema Cristalino	Classe de Simetria	Parâmetros de Rede (Å)
Hidroxiapatita	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$	Hexagonal	P 63/m	a = 9,41299 b = a c = 6,88286 (*)
Calcita	CaCO_3	Romboédrico	R-32/C	a = 4,99000 b = a c = 17,06100 (*)

(*) Tais determinações foram executadas pelo Laboratório de Caracterização Tecnológica de Matérias-Primas Mineraias da EPUSP⁽¹⁹⁾.

Após construção das células unitárias dos minerais no computador, trabalhou-se com os planos cristalográficos mais comuns possivelmente apresentados pelos grãos dos minerais sob investigação. Para isto, pesquisaram-se na literatura⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾ os planos de clivagem, partição ou geminação mais comuns a cada um dos minerais de interesse. Tais planos foram observados em partículas de ambos os minerais por microscopia ótica (apatita) e eletrônica (calcita).

Para estudar a distribuição das possíveis distâncias entre os cátions metálicos existentes na superfície dos minerais, foi necessário escolher as orientações cristalográficas que representassem, da maneira mais fidedigna possível, as faces das partículas minerais após cominuição. As orientações escolhidas são apresentadas na tabela 3. Para o caso do mineral de calcita foram realizadas observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV), enquanto que para o caso do mineral apatita foram levados em conta dados reportados em literatura⁽⁴⁾.

Tabela 3 - Orientações cristalográficas selecionadas para modelagem.

Mineral	Orientações Cristalográficas	Explicações
Apatita	(001)	Plano de partição basal
	(010)	Plano frontal
Calcita ^(*)	(021)	Uma das 3 faces do romboedro fundamental
	(401)	Uma das 3 faces do romboedro fundamental
	(101)	Uma das 3 faces do romboedro fundamental
	(012)	Plano de geminação
	(001)	Plano de menor dureza
	(211)	Plano secundário

(*) Os planos relativos à calcita foram escolhidos após observações das feições de seus grãos (em três frações granulométricas (-208+104 μm , -104+37 μm , -37 μm)) por intermédio de microscópio eletrônico de varredura.

As partículas de apatita apresentam duas orientações notáveis que são identificadas através de microscopia sob luz polarizada⁽⁵⁾⁽⁴¹⁾⁽⁴³⁾: orientação (001), ocorre total extinção da luz e as partículas se comportam como um meio isotrópico e orientação (010), ocorre o ponto de “flash”, com máxima birrefringência.

Quanto à calcita serão consideradas as orientações características do romboedro fundamental (101), (021) e (401), observado em microscópio eletrônico. Além dessas orientações, serão ainda contemplados os planos de geminação (012) e (211) e o de menor dureza (001).

As figuras 11, 12, 13 e 14, mostram fotos obtidas através do MEV (Microscópio Eletrônico de Varredura) modelo LEO S440 equipado com software OXFORD, ISIS L300, pertencente ao CETEM – Centro de Tecnologia Mineral. As imagens foram geradas com detetor de elétrons secundários, com feixe de elétrons com aceleração de 20 kV e distância de trabalho de aproximadamente 25 mm.

Na figura 11 é apresentada a fração granulométrica mais grosseira (-208+104 μm), onde se observa a ocorrência predominante do romboedro fundamental da calcita, formado pelos planos (101), (021) e (401). Na figura 12, mostra-se a ocorrência de vários planos diferentes de clivagem da calcita para na fração granulométrica -104+37 μm , o que se pode notar com mais detalhamento na figura 13.

A fração mais fina (-37 μm) pode ser vista na figura 14, onde se observa a total ausência do romboedro fundamental da calcita.

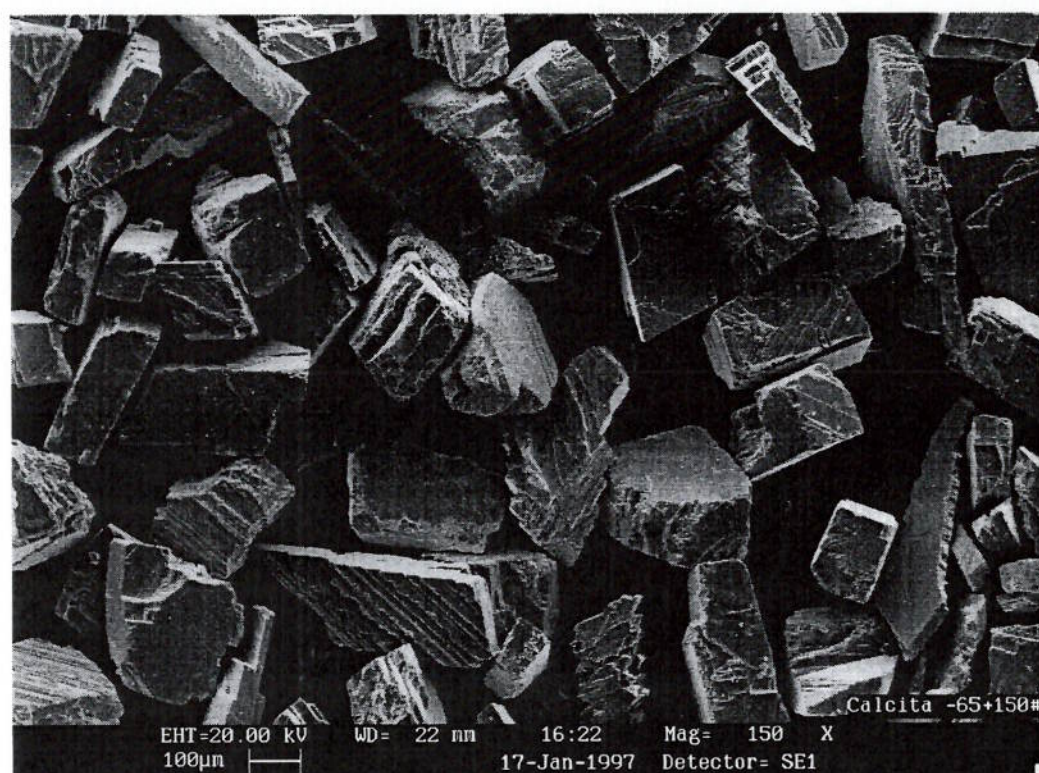


Figura 11 - Romboedro fundamental (101), (021) e (401) dos cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (-208+104 μm)(magnitude: 100 μm).

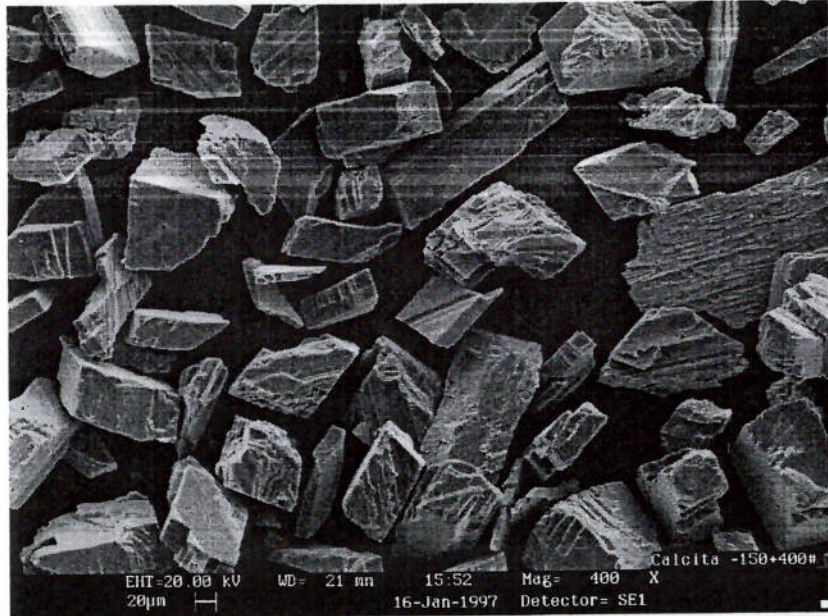


Figura 12 - Cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (-104+37 µm)(magnitude: 20µm).

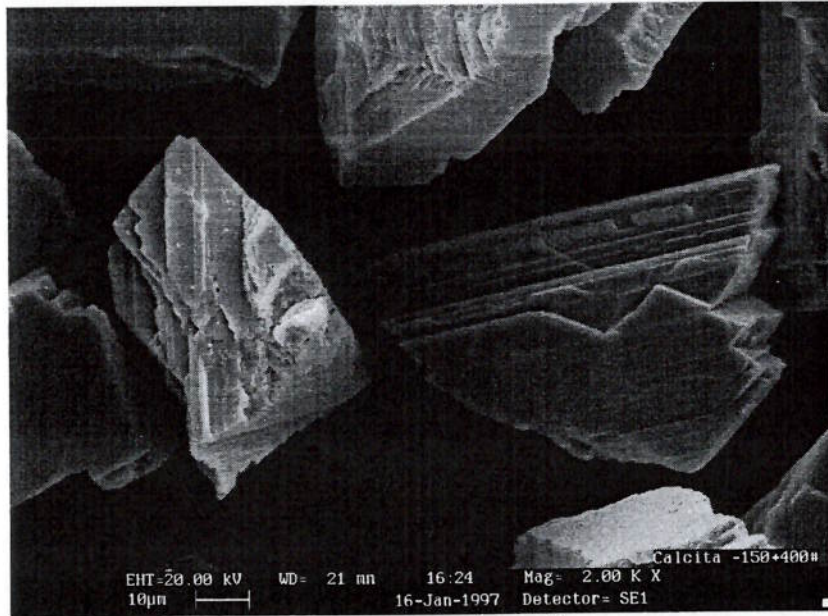


Figura 13 - Cristais de calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura. (-104+37 µm)(magnitude: 10µm).

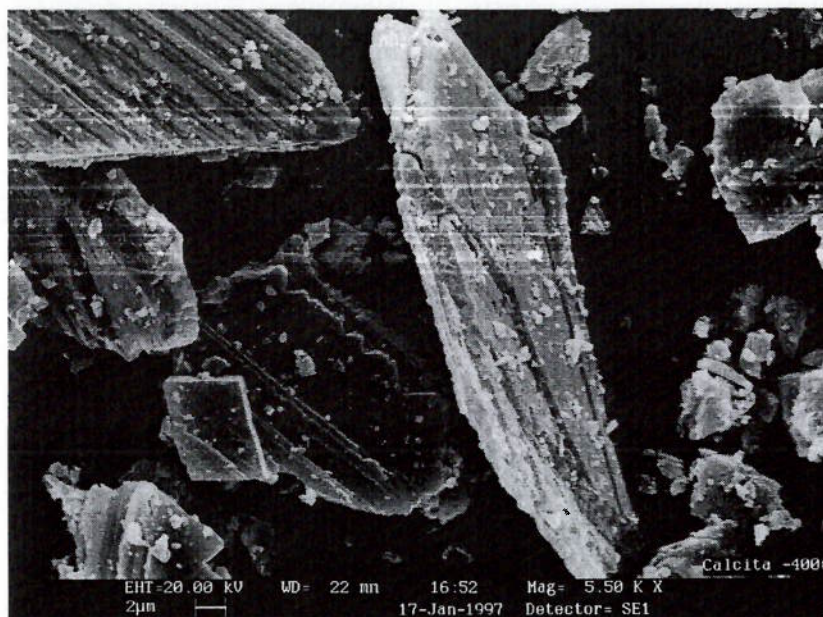


Figura 14 - Cristais de Calcita vistos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) (- 37 μm)(magnitude: 2 μm).

Esse estudo mostrou que os planos do romboedro fundamental, isto é (101), (021) e (401) aparecem como predominantes nas partículas de granulometria (-208+104 μm), bastante freqüentes na fração (-104+37 μm) e raros na fração -37 μm .

4.4. ESTUDOS DE MODELAGEM MOLECULAR COM AS ESTRUTURAS DOS POLÍMEROS ⁽⁸⁾⁽⁹⁾

Alguns parâmetros moleculares, tais como distâncias e ângulos de ligação, ângulos de torção, etc. podem ser traduzidos como funções do comportamento da energia interna de moléculas. Tal energia depende da natureza, posição e ligações entre os átomos que as compõem. O conjunto dessas informações compõe um determinado campo de força que deve se adaptar ao problema estudado. De posse de um campo de força, pode-se obter um modelo de estrutura molecular que apresenta um mínimo de energia, isto é, aquele que exhibe maior estabilidade estrutural. Tal modelo,

via de regra, pode ser adotado como representante da molécula da substância de interesse, pois os diversos tipos de interações entre os átomos componentes foram minimizados.

Para simulação das estruturas dos polímeros estudados nesta pesquisa, usou-se como ferramenta de trabalho o *software* Cerius², produzido pela MSI (*Molecular Simulations Incorporated*). As minimizações das estruturas foram executadas através do campo de força denominado *Dreiding*. Esse campo de força⁽⁶⁴⁾ é o ideal para o nosso estudo, pois é o mais indicado para utilização na simulação de estruturas de moléculas orgânicas.

Após obtenção da estrutura mais estável para cada polímero, executavam-se medições das distâncias entre os grupos polares existentes em sua estrutura, determinando-se:

- i. A frequência absoluta de cada distância particular medida na estrutura do polímero;
- ii. A frequência relativa de cada uma das frequências absolutas determinadas no item i;
- iii. A distribuição das frequências relativas.

Na simulação das estruturas dos polímeros de amido e etil-celulose, foi utilizado o módulo "Polymer Builder", enquanto que para os cristais de calcita e apatita foi utilizado o módulo "Crystal Builder".

4.4.1. Metodologia da confecção dos polímeros e cristais⁽⁹⁾

Para a simulação dos cristais de hidroxiapatita e calcita foram utilizadas estruturas já existentes no banco de dados do programa CERIU². Somente algumas modificações nas dimensões das células unitárias foram realizadas, com o módulo "Crystal Builder", de modo a que

correspondessem às amostras relativas ao estudo. Essas modificações foram de ordem tão pequena que não modificaram os resultados posteriores, em relação aos obtidos com as células do banco de dados.

Quanto a construção do polímero de etilcelulose a seguinte metodologia foi adotada:

1. obtenção da unidade básica, equivalente à celulose;
2. adição do radical etila na unidade básica, ambos usando o comando "3D-Sketcher". Neste ponto, a estrutura foi minimizada através da mecânica molecular, com o campo de forças "Dreiding", utilizando o módulo "Minimizer";
3. definição dos pontos de polimerização (head e tail) na unidade básica do monômero de celulose gerando um polímero. Para realizar tal operação, foi utilizada a pasta "Edit Monomer" do módulo "Polymer Builder";
4. com a pasta "Homopolymer Builder" do módulo "Polymer Builder", foi construída uma estrutura contendo 5 monômeros de etil-celulose, logo após foi realizada mais uma minimização estrutural, através da mecânica molecular;
5. a partir da nova seqüência de 5 monômeros, foi construída uma nova unidade básica (monômero), com o "Edit monomer" do módulo "Polymer Builder". Com essa nova unidade, gerou-se uma macromolécula com 25 unidades, cuja estrutura foi minimizada;
6. esse processo foi repetido até se obter uma macromolécula com 50 unidades.

Devido ao amido ser também um polissacarídeo, a metodologia de simulação da macromolécula do amido foi semelhante à da etilcelulose:

1. construção da unidade básica, equivalente à celulose, com o “3D Sketcher”. Neste ponto, a estrutura foi minimizada através da mecânica molecular, com o campo de forças “Dreiding”, utilizando o módulo “Minimizer”;
2. determinação dos pontos de polimerização (head e tail) na unidade básica, gerando um monômero. Para tal, foi utilizada a pasta “Edit Monomer” do módulo “Polymer Builder”;
3. com a pasta “Homopolymer Builder” do módulo “Polymer Builder”, foi construída uma estrutura de 5 monômeros e iniciou-se uma nova minimização da estrutura;
4. utilizando esta nova unidade básica de 5 monômeros, construiu-se uma macromolécula com 25 unidades, a literatura⁽⁶⁵⁾ indica que o tamanho médio da amilose é de 250 unidades de glicose, devido a complexidade em se modelar tal número de unidades, optamos por fazê-lo com um múltiplo de 250 unidades, ou seja, com 25 unidades.

O módulo “Surface Builder” foi utilizado para facilitar as medidas das distâncias entre átomos na superfície dos minerais e dos polímeros.

4.4.2. Determinação de parâmetros de compatibilidade estérica

Os parâmetros de compatibilidade estérica entre os polímeros e minerais foram executados utilizando os resultados das medições obtidas através do *software* Cerius2:

- i. Distâncias entre grupos OH existentes na estrutura dos polímeros;

- ii. Distâncias entre os sítios Ca^{2+} existentes nos planos (101), (021), (401), (012), (001) e (211) da calcita e (001) e (101) da apatita.

O desenvolvimento teórico do modelo é apresentado a seguir:

Seja a superfície de uma partícula de um mineral hipotético que apresenta sítios metálicos M^{2+} distribuídos ao longo de um plano (hkl). Como mostrado na figura 15a, aproxima-se dessa superfície um polímero cujos grupos polares OH existentes em sua estrutura molecular se dividem segundo as três possíveis distribuições de distâncias apresentadas nas figuras 15b, c e d, respectivamente.

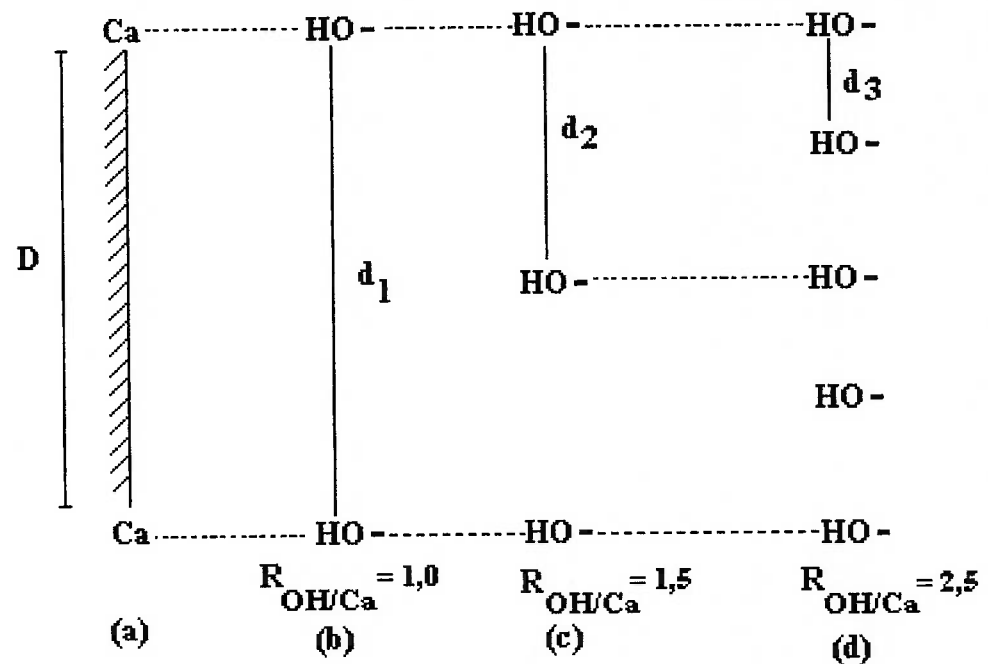


Figura 15 - Determinação da relação OH/Ca (R).

Ainda na figura 15, se chamarmos de d a distância entre os grupos polares OH existentes na estrutura do polímero e chamarmos de D a distância entre os sítios metálicos existentes na

estrutura do mineral, existirá uma compatibilidade estérica entre o polímero e o mineral sempre que D for um múltiplo de d , de acordo com a igualdade expressa na equação 1.

$$m \cdot d = D, \quad (1)$$

onde m é um número inteiro e positivo. Outro possível significado para o parâmetro m seria a ordem de combinação entre as distâncias D e d .

Neste caso, a relação $R_{OH/Ca}$ entre o número de grupos OH existentes na estrutura do polímero que apresentam distância d compatível com a distância D (característica dos sítios metálicos da superfície do mineral) poderia ser calculada pela equação 2:

$$R_{OH/Ca} = (m + 1) / 2 \quad (2)$$

Se as hidroxilas do polímero interagirem com os sítios metálicos M^{2+} de acordo com a distribuição da figura 15b, pode-se dizer que a relação $R_{OH/Ca}$ entre o número de unidades OH existentes na estrutura molecular do polímero e o número de unidades de sítios metálicos M^{2+} distribuídos ao longo do plano (hkl) é de $R_{OH/Ca} = 1$, assim como o valor será de 1,5 para a relação OH/Ca para a situação da figura 15c e 2,5, para a situação da figura 15d.

Se um polímero apresenta várias distâncias d ($d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$) que se apresentam na estrutura do polímero, com as freqüências relativas ($f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$), respectivamente, e se tais distâncias forem compatíveis com as distâncias $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ entre os sítios metálicos M^{2+} , da superfície de orientação (hkl) da superfície do mineral, e ainda as tais distâncias apresentarem freqüências relativas f_1, f_2, \dots, f_n , respectivamente, o parâmetro F_i ou *Fitting Number Individual* para cada situação em que a equação 1 fosse válida poderia ser calculado através da equação 3, que é a média geométrica de ambas as freqüências relativas.

$$F_i = [(f_i \cdot f_1) / R]^{1/2} \quad (3)$$

Se levarmos a expressão 2 na expressão 3, teremos a expressão 4:

$$F_i = [(f_1 \cdot f_1 \cdot 2) / (m+1)]^{1/2} \quad (4)$$

Para n possibilidades de compatibilidade entre as distâncias d e D , teremos o parâmetro F_t *Fitting Number Total* calculado através da expressão 5:

$$F_t = \sum_{i=1}^n F_i \quad (5)$$

Quanto maior for o parâmetro F_t , maior será a compatibilidade estérica entre o polímero estudado e uma determinada orientação cristalográfica (hkl) possivelmente exibida pela superfície do mineral. As figuras 16 e 17, apresentam as estruturas dos minerais apatita e calcita, das quais foram medidas as distâncias entre os íons cálcio.

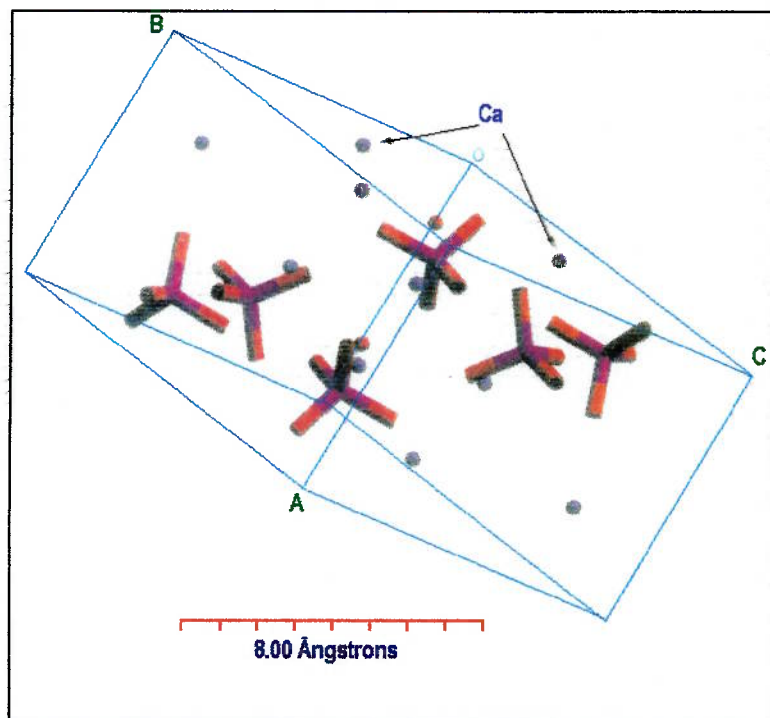


Figura 16 – Representação da estrutura do cristal de hidroxiapatita, utilizando o programa Cerius².

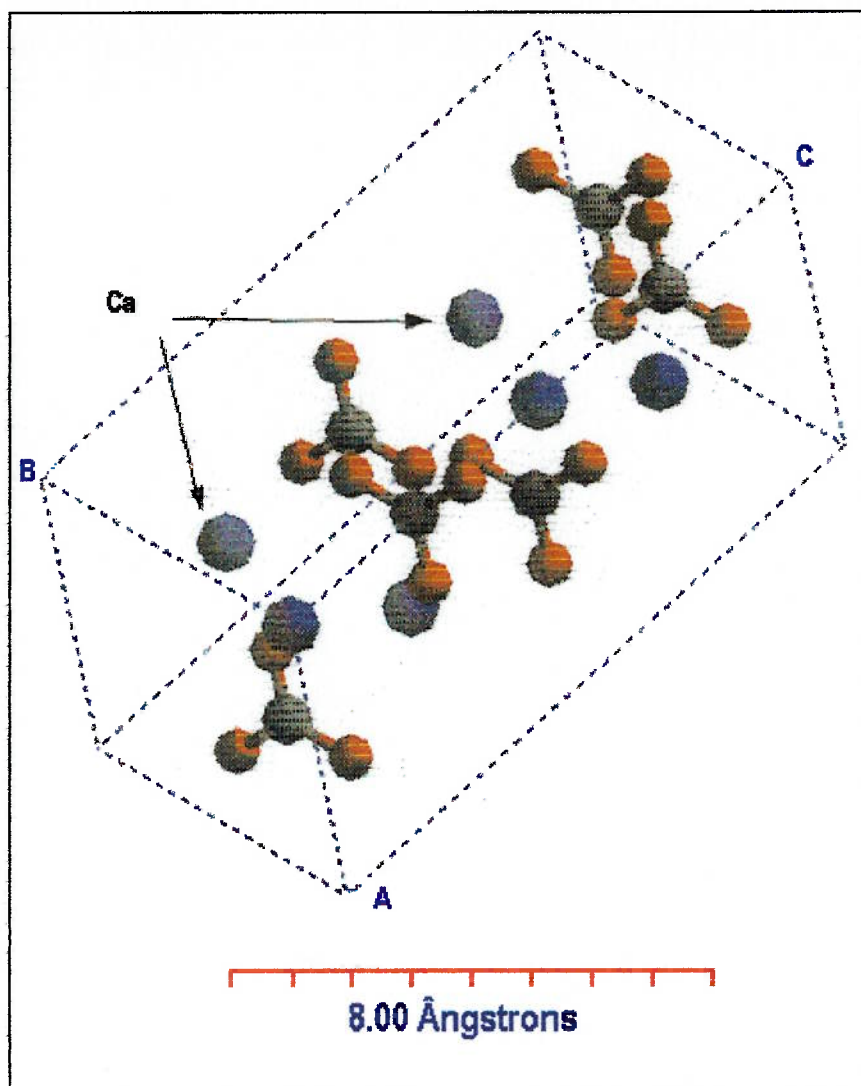


Figura 17 – Representação da estrutura do cristal de calcita, utilizando o programa Cerius².

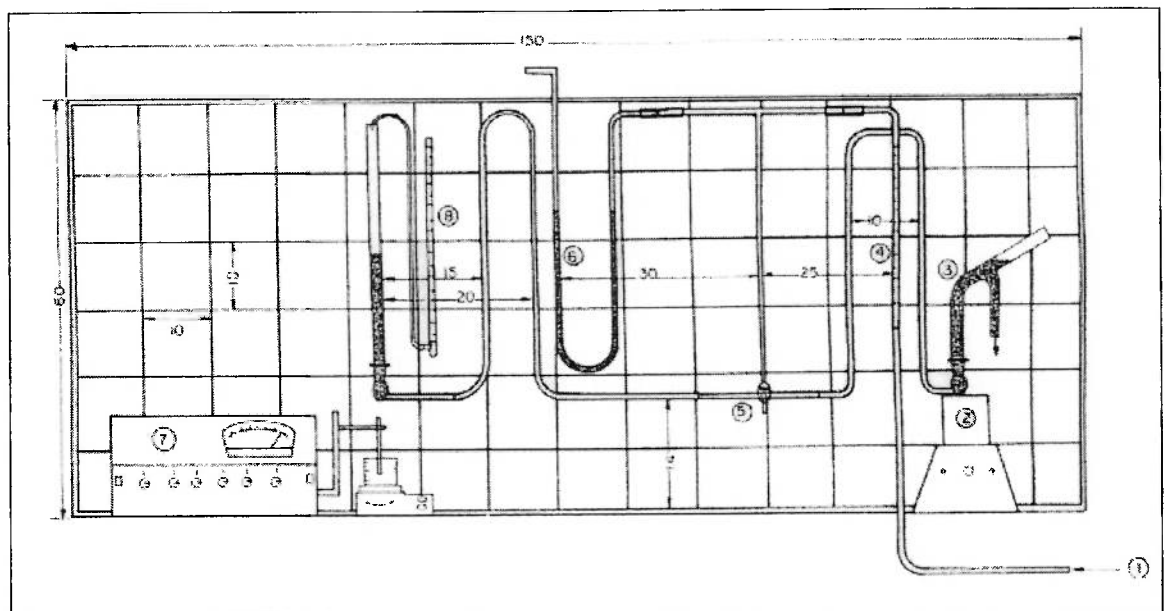
4.5. ENSAIOS DE FLOTABILIDADE EM TUBO DE HALLIMOND MODIFICADO

O objetivo dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond foi quantificar a interação entre os polímeros estudados com a calcita na presença de oleato de sódio. Tais resultados serviram também para validar as previsões feitas através dos estudos de modelagem molecular.

O tubo de Hallimond⁽⁶⁶⁾ utilizado na montagem do sistema de microflotação foi fabricado com 2,5 cm de diâmetro e é constituído por duas partes unidas por uma junta esmerilhada. A base

contém uma placa porosa, através da qual passa o ar usado na flotação, e sobre a mesma é colocado um bastão magnético que gira controlado por um agitador magnético.

No sistema apresentado na figura 18, o ar passa através de válvulas controladoras e entra no sistema com vazão previamente regulada. O medidor de fluxo e o manômetro de mercúrio indicam, respectivamente, a vazão de entrada de gás e a sua pressão de saída servindo, portanto, como referência para a realização dos ensaios. Durante o condicionamento do mineral com os reagentes, no tubo de Hallimond, o ar é direcionado para o ramo esquerdo, através de uma torneira de 3 vias, e qualquer alteração da vazão observada no medidor de fluxo pode ser quantificada através do medidor de fluxo de bolhas. Após o condicionamento, segue-se a passagem de ar através do tubo de Hallimond durante um tempo pré-determinado. Durante a flotação, as partículas minerais hidrofóbicas aderem às bolhas de ar e flutuam, sendo removidas do sistema.



- | | | |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 1 - Entrada de Ar | 4 - Medidor de Fluxo | 7 - Medidor de pH |
| 2 - Agitador Mecânico | 5 - Torneira com 3 vias | 8 - Fluxímetro de bolhas |
| 3 - Tubo Hallimond | 6 - Manômetro de mercúrio | |

Figura 18 - Circuito esquemático da microflotação em tubo de Hallimond.

Para a realização dos ensaios inicialmente eram pesados 1,0 g de calcita pura, eram preparadas soluções de oleato de sódio (coletor) e dos depressores (amido e etilcelulose). Posteriormente, era corrigido o pH da solução de coletor e de depressor, logo após era adicionada a calcita e a solução depressora dentro do tubo de Hallimond e condicionada durante 1 min., sob agitação magnética com intensidade suficiente para manter as partículas em suspensão. Em seguida, era adicionada a solução do coletor e repetia-se a seqüência da agitação magnética durante 1 minuto. Após o condicionamento das soluções coletora e depressora mais a calcita, era introduzido ar no tubo de Hallimond com uma vazão de 2,5 mL/ s e era finalmente realizada a flotação durante 1 minuto.

Para encerrar o ensaio, após a flotação media-se o pH final da suspensão, eram secos e pesados os produtos e era calculada a flotabilidade pela expressão 6.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = [mf / (mf + ma)] \times 100 \quad (6)$$

Onde: mf: massa flutuada de calcita e ma: massa afundada de calcita.

CAPITULO 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. ENSAIOS DE FLOTABILIDADE EM TUBO DE HALLIMOND

Nos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, trabalhou-se com o mineral calcita em diferentes granulometrias: $-208+104\mu\text{m}$, denominada calcita grosseira, $-104+37\mu\text{m}$ (calcita intermediária) e $-37\mu\text{m}$ (calcita fina).

Os ensaios foram realizados em duas etapas:

1. exploratórios sem reagentes (para estimativa do arraste hidrodinâmico) e na ausência de depressores e
2. ensaios com os polissacarídeos (amido e etilcelulose), utilizando-se o oleato de sódio como coletor em uma concentração de 15 mg/L em pH 10,2.

Os resultados das duas etapas dos ensaios são apresentados na tabela 4.

Tabela 4 – Resultados dos ensaios exploratórios de microflotação em tubo de Hallimond com calcita grosseira, intermediária e fina.

Granulometria	Flotabilidade s/ coletor (f_h), em %	Flotabilidade c/ coletor (f_c), em %	Flotabilidade real (f_r) ($f_r = f_c - f_h$), em %
Grosseira	2	84	82
Intermediária	5	96	91
Fina	16	91	75

Como era de se esperar, o arraste hidrodinâmico de partículas hidrofílicas (na ausência de coletor) ocorreu na seguinte ordem decrescente: calcita fina (16%) > calcita intermediária (5%) > calcita grosseira (2%).

A flotabilidade da calcita com oleato de sódio (15 mg/L e pH=10,2), na ausência de agentes depressores obedeceu à seguinte ordem decrescente (f_r) calcita intermediária (91%) > calcita grosseira (82%) > calcita fina (75%).

Na presença dos polímeros que constituem o alvo deste trabalho, quer-se que a calcita apresente a menor flotabilidade possível com oleato de sódio (15 mg/L), ou seja, próxima de zero. Quanto mais baixa a flotabilidade da calcita na presença de um determinado polímero, maior será a capacidade de ação deste como agente depressor.

5.1.1. Ensaio com amido em tubo de Hallimond

Os resultados de ensaios em tubo de Hallimond utilizando o amido como depressor do mineral calcita, para as três faixas granulométricas estudadas são apresentados na tabela 5.

Tabela- 5 Resultados referentes aos ensaios com amido em tubo de Hallimond.

Concentração (mg/l)	% Flotado		
	- 208+104 μ m	-104+37 μ m	-37 μ m
7,5	7,5	6,2	-
15,0	7,8	19,6	28,6
30,0	6,2	9,3	18,8
60,0	-		26,2

Nos ensaios realizados, o amido teve na fração -208+104 μ m da calcita, para uma concentração de 30,0 mg/L, uma flotabilidade de 6,2%, este mesmo valor foi obtido na fração -104+37 μ m, sendo que nesse caso a concentração de amido foi menor, 7,5 mg/L.

A figura 19, apresenta o desempenho da microflotação de calcita com o oleato de sódio em pH = 10,2 na presença de amido.

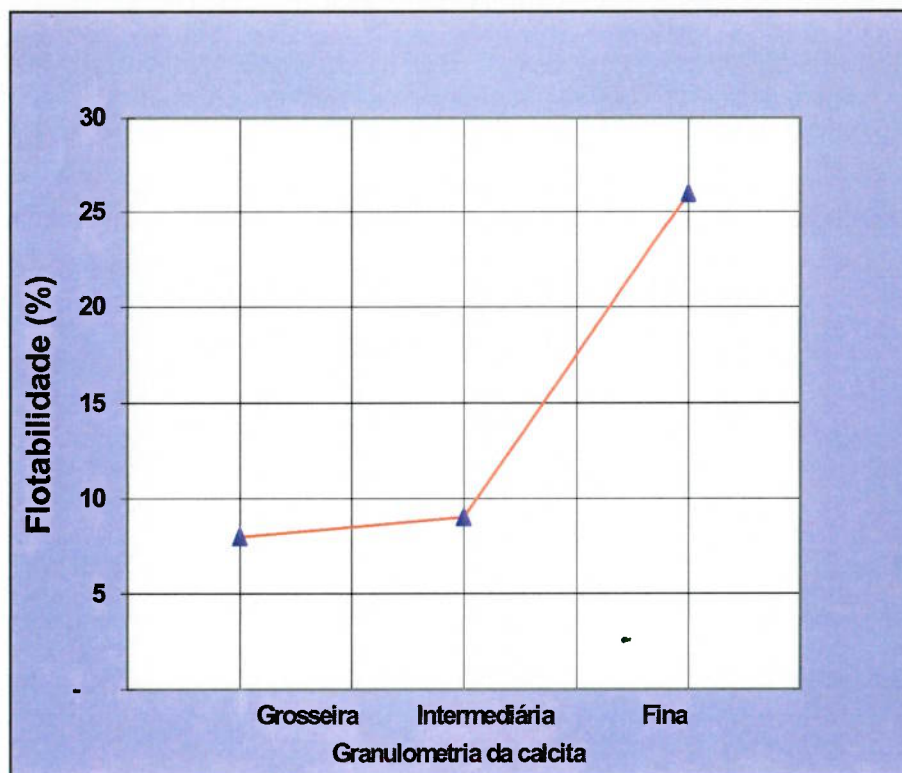


Figura 19 - Flotabilidade de calcita grosseira, intermediária e fina com oleato de sódio na presença de amido (concentração de oleato de sódio = 15 mg/L e pH = 10,2).

Podemos verificar que para a concentração de oleato de sódio de 15 mg/L em pH de 10,2 a calcita grossa apresenta uma menor flotabilidade do que a calcita de granulometria média e fina.

Esse comportamento não causa surpresa, uma vez que as partículas mais grossas de calcita apresentam menor área superficial que as de granulometria mais fina. Conseqüentemente é de se esperar que uma concentração de depressor de 15 mg/L seja suficiente para reduzir a flotabilidade da calcita grossa de 84% (sem depressor) para níveis de 8% (com depressor). Por outro lado, tal concentração não é suficiente para deprimir com tamanha intensidade partículas de calcita mais fina (flotabilidade de 26% ou de 10% se for levado em conta o arraste hidrodinâmico).

O comportamento das curvas de flotabilidade de partículas de calcita com granulometria grossa, média e fina *versus* concentração de amido é ilustrada na figura 20, onde podemos observar que:

- i. A flotabilidade da calcita, independentemente da sua granulometria, é estritamente decrescente com o aumento da concentração de amido; indicando que tal depressor é efetivo tanto para as frações granulométricas mais grossas quanto para as frações mais finas;
- ii. A flotabilidade das partículas grossas difere das partículas médias apenas para concentrações mais baixas de amido (7,5 mg/L). Para concentrações mais elevadas, a tendência é de que ambas as frações granulométricas apresentem flotabilidades bastante próximas àquelas que caracterizam o arraste hidrodinâmico: 2-5%;
- iii. A flotabilidade das partículas finas é muito influenciada pelo arraste hidrodinâmico efetuado pelo fluxo ascendente das bolhas de ar. Descontando-se este efeito, podemos verificar que o amido constitui um excelente depressor para calcita fina.

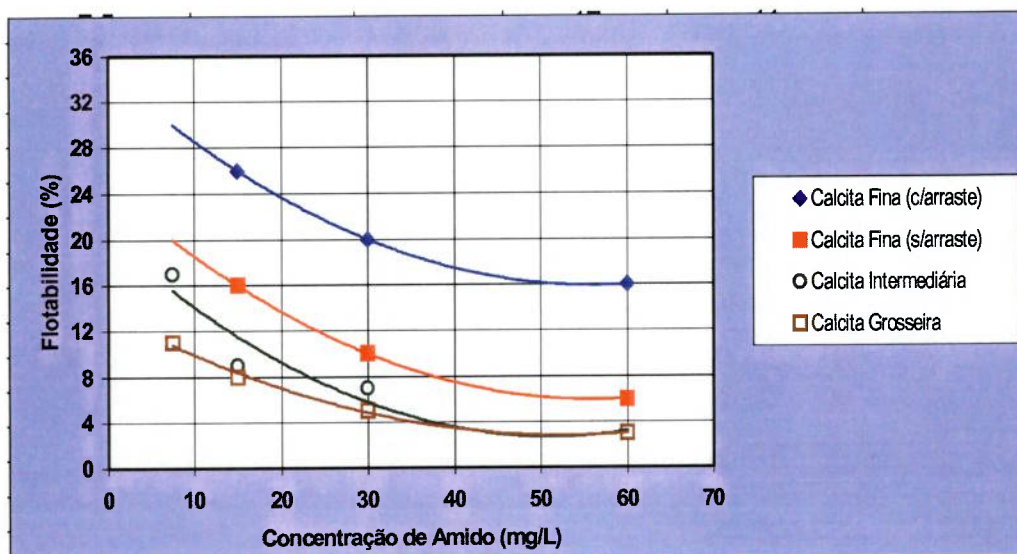


Figura 20 - Flotabilidade de calcita fina, intermediária e grosseira com oleato de sódio em função da concentração de amido. (concentração de oleato de sódio: 15 mg/L e pH : 10,2).

5.1.2. Ensaio com etilcelulose em tubo de Hallimond

Nos ensaios com a etilcelulose foram utilizadas duas amostras: EC-70 e EC-74, cuja a modificação mais proeminente entre elas era no peso molecular, enquanto a EC-70 tinha um peso molecular de 70.000 e da EC-74 era de 1.900.000.

Foram realizados ensaios nas seguintes condições: concentração de oleato: 22,5 mg/l e pH= 10,2. Em todos ensaios dessa série a variável estudada foi a concentração da etilcelulose. As tabelas 6 e 7, abaixo relacionam os resultados dos ensaios para o EC-70 e EC-74, respectivamente.

Tabela 6- Concentração de etilcelulose EC-70, em relação a porcentagem de flotabilidade.

Concentração (mg/L)	% Flotado
0,5	65,1
1,0	66,0
3,0	63,1
5,0	51,3
10,0	58,4
50,0	70,2
100,0	75,3

Tabela 7- Concentração de etilcelulose EC-74, em relação a porcentagem de flotabilidade.

Concentração (mg/L)	% Flotado
0,5	55,0
1,0	57,2
3,0	50,0
5,0	46,6
10,0	55,4

Os resultados obtidos com as amostras de etilcelulose EC-70 e EC-74, nos levou a concluir que as concentrações de 5,0 e 10,0 mg/L da etilcelulose EC-70 e a de 5,0 mg/L da EC-74 foram as que tiveram melhores resultados como depressor da calcita, devido aos seus maiores índices de flotabilidade.

As curvas de flotabilidade da calcita grossa em função da concentração para a etilcelulose (EC-70 e EC-74) são apresentadas na figura 21.

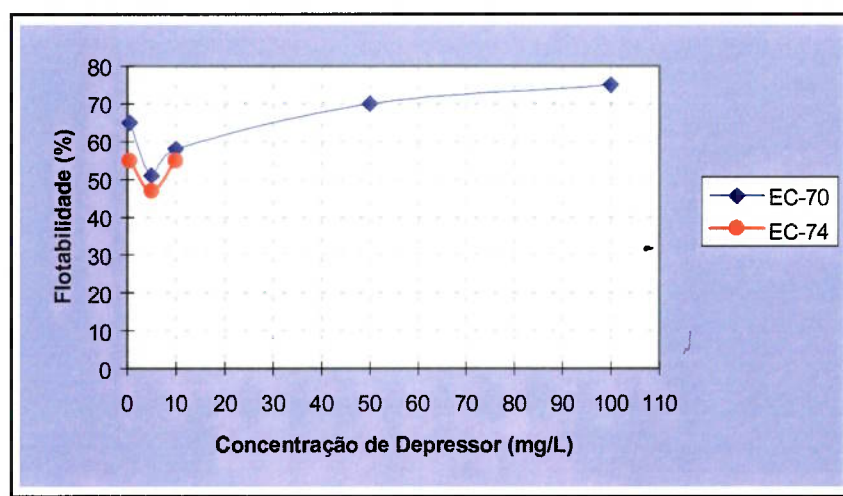


Figura 21 - Flotabilidade de calcita grossa com oleato de sódio versus concentração de etilcelulose (concentração de oleato de sódio: 15 mg/L e pH: 10,2).

5.2. RESULTADOS E DISCUSSÃO DA MODELAGEM MOLECULAR

A modelagem molecular foi utilizada com o intuito de se quantificar a afinidade estereoquímica entre os polímeros (amido e etilcelulose) enfocados neste trabalho e os minerais calcita e apatita. Para isto, foi calculado o *Fitting Number Total* (Ft) para cada um dos polímeros versus orientações cristalográficas típicas dos minerais em questão.

A compatibilidade estérica entre os polissacarídeos e os minerais foi realizada como os dados obtidos com as medidas das distâncias entre os átomos de cálcio presentes nos minerais apatita e calcita e as hidroxilas existentes na estrutura molecular do amido e da etilcelulose. As tabelas com os resultados foram confeccionadas da seguinte forma:

- i. Primeira coluna (dCa-Ca) está relacionada com as medidas entre os átomos de cálcio;
- ii. Segunda coluna (F1) são as frequências percentuais das distâncias entre os átomos de cálcio da modelagem dos minerais, em ângstroms;
- iii. Terceira coluna (m) é o número de vezes em que as distâncias entre as hidroxilas dos polissacarídeos interagem com as distâncias entre os átomos de cálcio dos minerais;
- iv. Quarta coluna (dOH-OH) é a distância entre as hidroxilas dos polissacarídeos;
- v. Quinta coluna (mxdOH-OH) é a multiplicação entre o número de ordem m e as distâncias dos OH-OH dos polímeros;
- vi. Sexta coluna (F2) é a frequência percentual das distâncias de hidroxilas dos polímeros ;
- vii. Sétima coluna (B-F) é a subtração entre as distâncias entre os cálcios dos minerais e o número referente a multiplicação entre o número de ordem m e as distâncias OH-OH dos polímeros, ou seja, $((dCa-Ca)-(mdOH-OH))$ sendo que esse número só é aceito se for menor ou igual a 0,04, em módulo;
- viii. Oitava coluna (K) é resultante da fórmula $(2*F1*F2)/(m+1)$;
- ix. Nona coluna (SQRT(K)) é a raiz quadrada da fórmula apresentada na oitava coluna.

A soma total de todas as SQRT(K) será o *Fitting Number Total*.

5.2.1. Resultados dos cálculos das distâncias entre as estruturas dos polímeros amido e etilcelulose

A figura 22, apresenta as distâncias (expressas em Å) entre as hidroxilas existentes na estrutura do amido em função da frequência relativa com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura. Nota-se que a distância OH-OH de 3,18 Å apresenta a mais alta frequência relativa: 14%, podendo, deste modo, ser considerada a mais abundante na estrutura de tal polímero. Outra distância também característica do amido foi a de 5,95 Å, que exibiu uma frequência relativa de 8,7%.

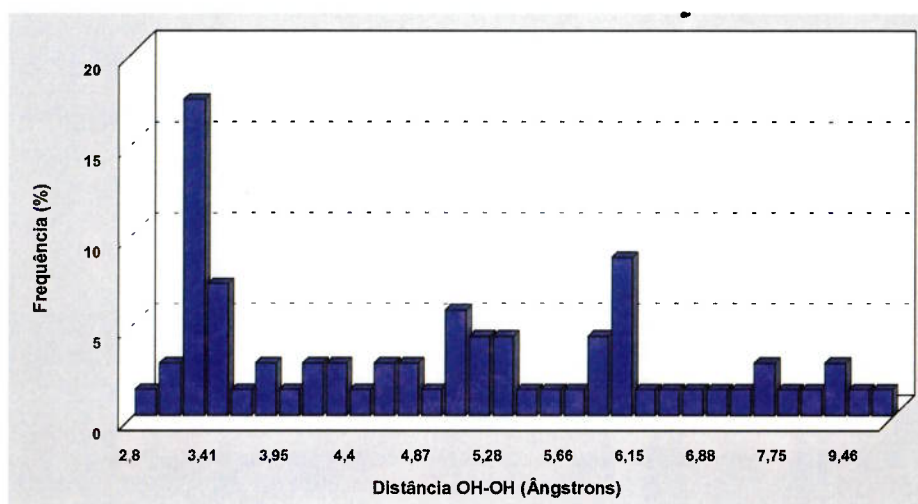


Figura 22 - Distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura do amido em função das frequências relativas com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura.

A figura 23, apresenta as distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura da etilcelulose e suas respectivas frequências. As distâncias mais frequentes observadas foram de: 3,95 Å, 4,50 Å, 5,31 Å, 6,14 Å, 6,73 Å, 7,60 Å e 10,17 Å.

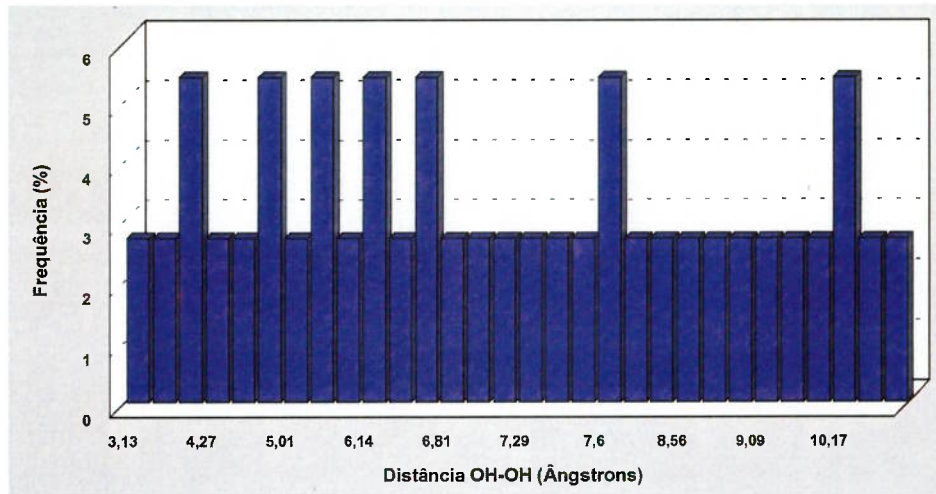


Figura 23 - Distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura da etilcelulose em função das freqüências relativas com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura.

5.2.2. Resultados dos cálculos das distâncias entre os cálcios presentes nos minerais calcita e apatita.

As figuras 24 a 29 apresentam graficamente as distâncias entre os cátions cálcio da calcita para os planos (101), (021), (001), (211), (401) e (012). Enquanto que as figuras 30 a 31 apresentam graficamente as distâncias entre os cátions cálcio da apatita para os planos (001) e (010).

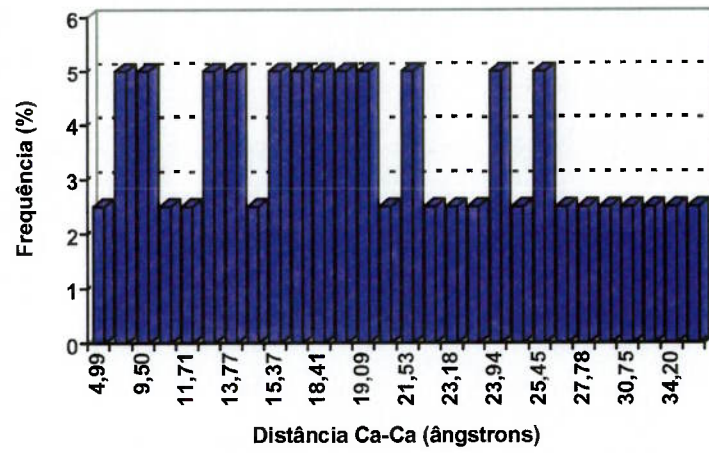


Figura 24- Resultados referentes ao Plano (101) da Calcita.

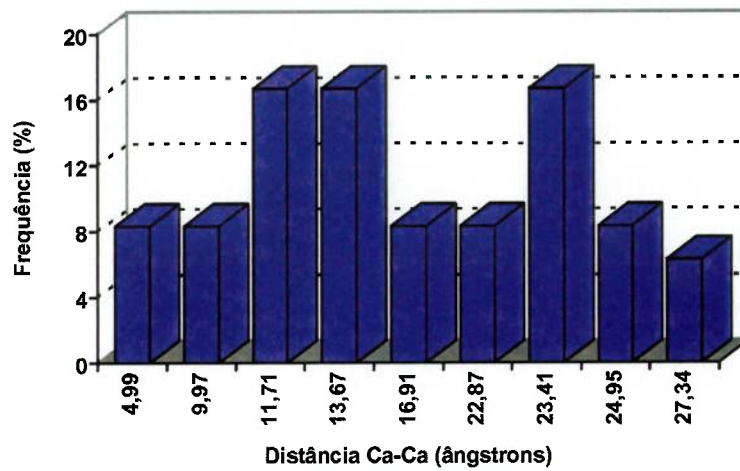


Figura 25 - Resultados referentes ao Plano (021) da Calcita

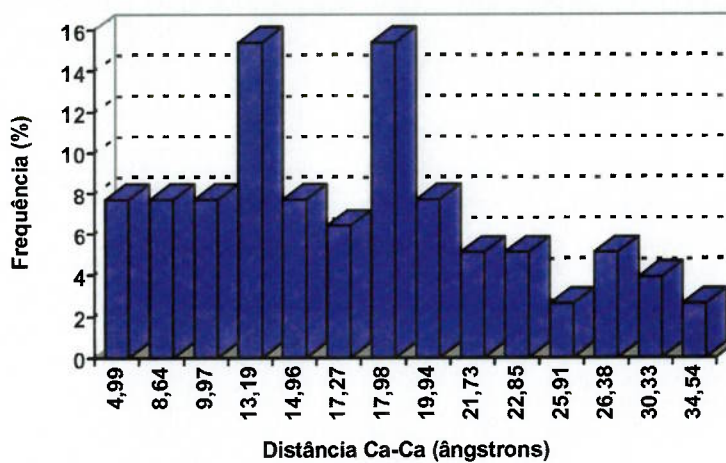


Figura 26 - Resultados referentes ao Plano (001) da Calcita

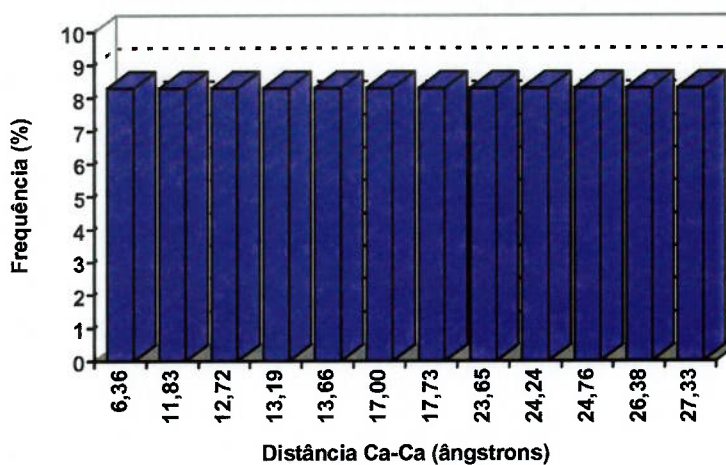


Figura 27 - Resultados referentes ao Plano (211) da Calcita

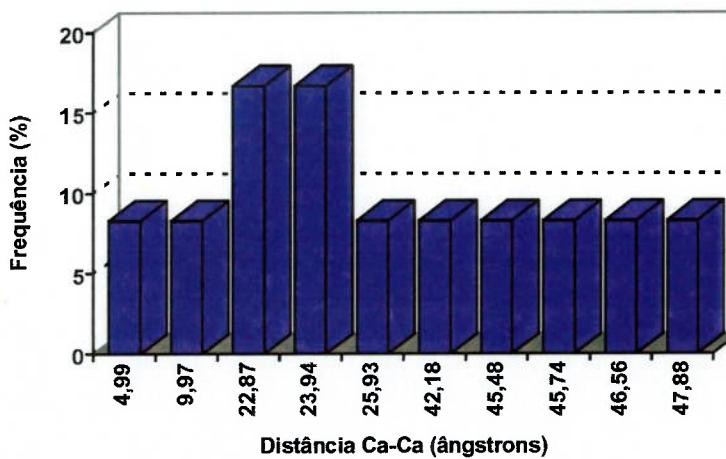


Figura 28 - Resultados referentes ao Plano (401) da Calcita

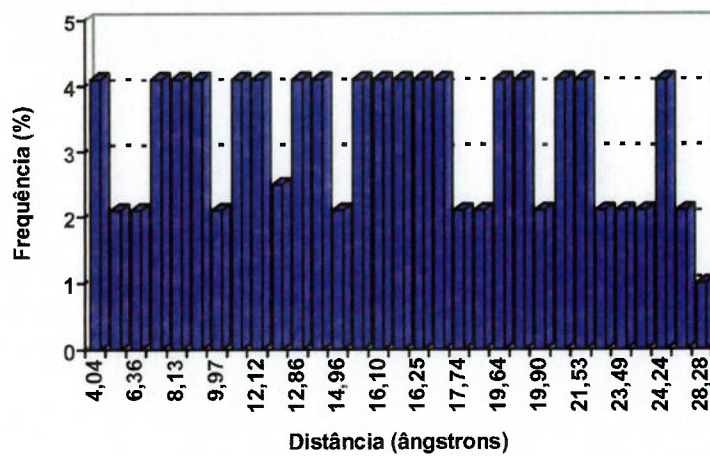


Figura 29 - Resultados referentes ao Plano (012) da Calcita

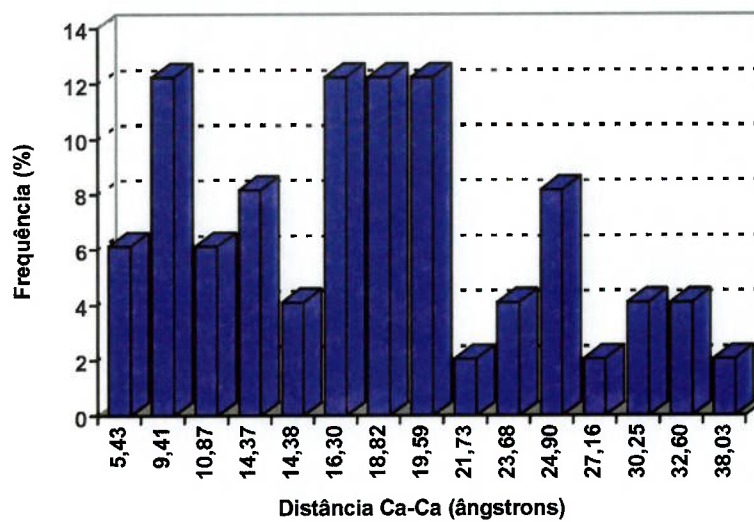


Figura 30 - Resultados referentes ao Plano (001) da Hidroxiapatita

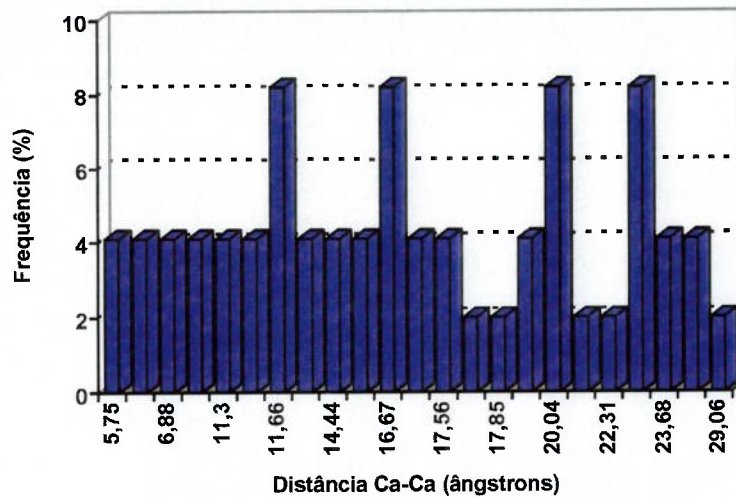


Figura 31 - Resultados referentes ao Plano (010) da Hidroxiapatita.

5.2.3. Resultados da compatibilidade estérica entre amido e o minerais calcita e apatita

As tabelas de 8 a 13, abaixo apresentam os resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a calcita para os planos (001), (211), (021), (401), (101) e (12), respectivamente. Enquanto, que as tabelas 14 e 15, apresentam os resultados da compatibilidade estérica entre o amido e apatita para os planos (001) e (010), respectivamente.

Tabela 8- Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (001).

D Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	7,7	1	4,99	4,99	5,80	0,00	44,60	6,68
8,64	7,7	1	8,66	8,66	2,90	-0,02	22,30	4,72
9,97	7,7	2	4,99	9,98	5,80	-0,01	29,73	5,45
13,19	15,4	3	4,40	13,20	1,45	-0,01	11,15	3,34
14,96	7,7	3	4,99	14,97	5,80	-0,01	22,30	4,72
17,27	6,4	3	5,76	17,28	4,35	-0,01	13,94	3,73
17,98	15,4	4	4,49	17,96	2,90	0,02	17,84	4,22
19,94	7,7	4	4,99	19,96	5,80	-0,02	17,84	4,22
21,73	5,1	0	0,00	0,00	0,00	21,73	0,00	0,00
22,85	5,1	6	3,81	22,86	2,90	-0,01	4,25	2,06
25,91	2,6	0	0,00	0,00	0,00	25,91	0,00	0,00
26,38	5,1	5	5,28	26,40	4,35	-0,02	7,44	2,73
30,33	3,9	0	0,00	0,00	0,00	30,33	0,00	0,00
34,54	2,6	6	5,76	34,56	4,35	-0,02	3,18	1,78
							Ft =	43,67

Tabela 9- Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (211).

D Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
6,36	8,3	2	3,18	6,36	17,39	0,00	96,22	9,81
11,83	8,3	4	2,95	11,80	2,90	0,03	9,63	3,10
12,72	8,3	4	3,18	12,72	17,39	0,00	57,73	7,60
13,19	8,3	3	4,40	13,20	1,45	-0,01	6,02	2,45
13,66	8,3	4	3,41	13,64	7,25	0,02	24,07	4,91
17,00	8,3	2	8,48	16,96	1,45	0,04	8,02	2,83
17,73	8,3	6	2,95	17,70	2,90	0,03	6,88	2,62
23,65	8,3	0	0,00	0,00	0,00	23,65	0,00	0,00
24,24	8,3	0	0,00	0,00	0,00	24,24	0,00	0,00
24,76	8,3	0	0,00	0,00	0,00	24,76	0,00	0,00
26,38	8,3	5	5,28	26,40	4,35	-0,02	12,04	3,47
27,33	8,3	0	0,00	0,00	0,00	27,33	0,00	0,00
							Ft =	36,79

Tabela 10- Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (021).

D Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	8,3	1	4,99	4,99	5,80	0,00	48,14	6,94
9,97	8,3	2	4,99	9,98	5,80	-0,01	32,09	5,67
11,71	16,7	0	0,00	0,00	0,00	11,71	0,00	0,00
13,67	16,7	4	3,41	13,64	7,25	0,03	48,43	6,96
16,91	8,3	0	0,00	0,00	0,00	16,91	0,00	0,00
22,87	8,3	6	3,81	22,86	2,90	0,01	6,88	2,62
23,41	16,7	5	4,68	23,40	2,90	0,01	16,14	4,02
24,95	8,3	5	4,99	24,95	5,80	0,00	16,05	4,01
27,34	6,3	0	0,00	0,00	0,00	27,34	0,00	0,00
							Ft =	30,21

Tabela 11 Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (401).

D Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	8,3	1	4,99	4,99	5,80	0,00	48,14	6,94
9,97	8,3	2	4,99	9,98	5,80	-0,01	32,09	5,67
22,87	16,7	6	3,81	22,86	2,90	0,01	13,84	3,72
23,94	16,7	0	0,00	0,00	0,00	23,94	0,00	0,00
25,93	8,3	0	0,00	0,00	0,00	25,93	0,00	0,00
42,18	8,3	6	7,03	42,18	1,45	0,00	3,44	1,85
45,48	8,3	0	0,00	0,00	0,00	45,48	0,00	0,00
45,74	8,3	12	3,81	45,72	2,90	0,02	3,70	1,92
46,56	8,3	0	0,00	0,00	0,00	46,56	0,00	0,00
47,88	8,3	0	0,00	0,00	0,00	47,88	0,00	0,00
							Ft =	20,10

Tabela 12– Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (101).

D Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	2,5	1	4,99	4,99	5,80	0,00	14,50	3,81
6,36	5,0	2	3,18	6,36	17,39	0,00	57,97	7,61
9,50	5,0	3	3,18	9,54	17,39	-0,04	43,48	6,59
9,97	2,5	2	4,99	9,98	5,80	-0,01	9,67	3,11
11,71	2,5	0	0,00	0,00	0,00	11,71	0,00	0,00
12,72	5,0	4	3,18	12,72	17,39	0,00	34,78	5,90
13,77	5,0	2	6,88	13,76	1,45	0,01	4,83	2,20
14,96	2,5	3	4,99	14,97	5,80	-0,01	7,25	2,69
15,37	5,0	0	0,00	0,00	0,00	15,37	0,00	0,00
17,73	5,0	6	2,95	17,70	2,90	0,03	4,14	2,04
18,41	5,0	3	6,15	18,45	1,45	-0,04	3,63	1,90
18,99	5,0	0	0,00	0,00	0,00	18,99	0,00	0,00
19,09	5,0	6	3,18	19,08	17,39	0,01	24,84	4,98
19,94	2,5	4	4,99	19,96	5,80	-0,02	5,80	2,41
21,53	5,0	0	0,00	0,00	0,00	21,53	0,00	0,00
23,12	2,5	0	0,00	0,00	0,00	23,12	0,00	0,00
23,18	2,5	0	0,00	0,00	0,00	23,18	0,00	0,00
23,41	2,5	5	4,68	23,40	2,90	0,01	2,42	1,55
23,94	5,0	0	0,00	0,00	0,00	23,94	0,00	0,00
24,76	2,5	0	0,00	0,00	0,00	24,76	0,00	0,00
25,45	5,0	8	3,18	25,44	17,39	0,01	19,32	4,40
27,54	2,5	4	6,88	27,52	1,45	0,02	1,45	1,20
27,78	2,5	0	0,00	0,00	0,00	27,78	0,00	0,00
28,49	2,5	0	0,00	0,00	0,00	28,49	0,00	0,00
30,75	2,5	5	6,15	30,75	1,45	0,00	1,21	1,10
32,56	2,5	0	0,00	0,00	0,00	32,56	0,00	0,00
34,20	2,5	0	0,00	0,00	0,00	34,20	0,00	0,00
37,99	2,5	0	0,00	0,00	0,00	37,99	0,00	0,00
							Ft =	51,50

Tabela 13 Compatibilidade Estérica entre Amido e a Calcita no Plano (012).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,04	4,1	0	0,00	0,00	0,00	4,04	0,00	0,00
4,99	2,1	1	4,99	4,99	5,80	0,00	12,18	3,49
6,36	2,1	2	3,18	6,36	17,39	0,00	24,35	4,93
8,08	4,1	0	0,00	0,00	0,00	8,08	0,00	0,00
8,13	4,1	0	0,00	0,00	0,00	8,13	0,00	0,00
9,86	4,1	0	0,00	0,00	0,00	9,86	0,00	0,00
9,97	2,1	2	4,99	9,98	5,80	-0,01	8,12	2,85
11,83	4,1	4	2,95	11,80	2,90	0,03	4,76	2,18
12,12	4,1	0	0,00	0,00	0,00	12,12	0,00	0,00
12,72	2,5	4	3,18	12,72	17,39	0,00	17,39	4,17
12,86	4,1	3	4,29	12,87	2,90	-0,01	5,95	2,44
13,67	4,1	4	3,41	13,64	7,25	0,03	11,89	3,45
14,96	2,1	3	4,99	14,97	5,80	-0,01	6,09	2,47
15,70	4,1	0	0,00	0,00	0,00	15,70	0,00	0,00
16,10	4,1	0	0,00	0,00	0,00	16,10	0,00	0,00
16,16	4,1	3	5,40	16,20	1,45	-0,04	2,97	1,72
16,25	4,1	0	0,00	0,00	0,00	16,25	0,00	0,00
17,57	4,1	4	4,40	17,60	1,45	-0,03	2,38	1,54
17,74	2,1	6	2,95	17,70	2,90	0,04	1,74	1,32
19,08	2,1	6	3,18	19,08	17,39	0,00	10,43	3,23
19,64	4,1	7	2,80	19,60	1,45	0,04	1,49	1,22
19,73	4,1	5	3,95	19,75	1,45	-0,02	1,98	1,41
19,90	2,1	0	0,00	0,00	0,00	19,90	0,00	0,00
20,20	4,1	0	0,00	0,00	0,00	20,20	0,00	0,00
21,53	4,1	0	0,00	0,00	0,00	21,53	0,00	0,00
22,41	2,1	8	2,80	22,40	1,45	0,01	0,68	0,82
23,49	2,1	0	0,00	0,00	0,00	23,49	0,00	0,00
23,61	2,1	8	2,95	23,60	2,90	0,01	1,35	1,16
24,24	4,1	0	0,00	0,00	0,00	24,24	0,00	0,00
25,52	2,1	0	0,00	0,00	0,00	25,52	0,00	0,00
28,28	1,0	5	5,66	28,30	1,45	-0,02	0,48	0,70
							Ft =	39,10

Tabela 14 - Compatibilidade Estérica entre Amido e a Apatita no Plano (001).

d Ca-Ca	F1	m	D OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
5,43	6,12	1	5,40	5,40	1,45	0,03	8,87	2,98
9,41	12,24	0	0,00	0,00	0,00	9,41	0,00	0,00
10,87	6,12	3	3,63	10,89	1,45	-0,02	4,44	2,11
14,37	8,16	0	0,00	0,00	0,00	14,37	0,00	0,00
14,38	4,08	0	0,00	0,00	0,00	14,38	0,00	0,00
16,30	12,24	0	0,00	0,00	0,00	16,30	0,00	0,00
18,82	12,24	0	0,00	0,00	0,00	18,82	0,00	0,00
19,59	12,24	7	2,80	19,60	1,45	-0,01	4,44	2,11
21,73	2,04	0	0,00	0,00	0,00	21,73	0,00	0,00
23,68	4,08	6	3,95	23,70	1,45	-0,02	1,69	1,30
24,90	8,16	0	0,00	0,00	0,00	24,90	0,00	0,00
27,16	2,04	0	0,00	0,00	0,00	27,16	0,00	0,00
30,25	4,08	0	0,00	0,00	0,00	30,25	0,00	0,00
32,60	4,08	0	0,00	0,00	0,00	32,60	0,00	0,00
38,03	2,04	0	0,00	0,00	0,00	38,03	0,00	0,00
Ft=								8,49

Tabela 15 - Compatibilidade Estérica entre Amido e a Apatita no Plano (010).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
5,75	4,1	1	5,76	5,76	4,35	-0,01	17,84	4,22
5,91	4,1	1	5,95	5,95	8,70	-0,04	35,67	5,97
6,88	4,1	1	6,88	6,88	1,45	0,00	5,95	2,44
9,41	4,1	0	0,00	0,00	0,00	9,41	0,00	0,00
11,30	4,1	2	5,66	11,32	1,45	-0,02	3,96	1,99
11,38	4,1	0	0,00	0,00	0,00	11,38	0,00	0,00
11,66	8,2	0	0,00	0,00	0,00	11,66	0,00	0,00
13,76	4,1	2	6,88	13,76	1,45	0,00	3,96	1,99
14,44	4,1	0	0,00	0,00	0,00	14,44	0,00	0,00
14,62	4,1	3	4,87	14,61	1,45	0,01	2,97	1,72
16,67	8,2	0	0,00	0,00	0,00	16,67	0,00	0,00
17,41	4,1	0	0,00	0,00	0,00	17,41	0,00	0,00
17,56	4,1	4	4,40	17,60	1,45	-0,04	2,38	1,54
17,80	2,0	0	0,00	0,00	0,00	17,80	0,00	0,00
17,85	2,0	3	5,95	17,85	8,70	0,00	8,70	2,95
18,82	4,1	0	0,00	0,00	0,00	18,82	0,00	0,00
20,04	8,2	0	0,00	0,00	0,00	20,04	0,00	0,00
22,19	2,0	0	0,00	0,00	0,00	22,19	0,00	0,00
22,31	2,0	0	0,00	0,00	0,00	22,31	0,00	0,00
23,31	8,2	0	0,00	0,00	0,00	23,31	0,00	0,00
23,68	4,1	6	3,95	23,70	1,45	-0,02	1,70	1,30
25,60	4,1	0	0,00	0,00	0,00	25,60	0,00	0,00
29,06	2,0	4	7,26	29,04	2,90	0,02	2,32	1,52
Ft=								25,66

5.2.4. Resultados da compatibilidade estérica entre etilcelulose e os minerais calcita e apatita.

Os resultados para a compatibilidade estérica entre etilcelulose e o mineral calcita estão apresentados nas tabelas de 16 a 21. Enquanto, que para a compatibilidade estérica entre a etilcelulose e a apatita estão nas tabelas 22 e 23.

Tabela 16 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (001).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	7,7	1	5,01	5,01	2,70	-0,02	20,76	4,56
8,64	7,7	0	0,00	0,00	0,00	8,64	0,00	0,00
9,97	7,7	0	0,00	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00
13,19	15,4	3	4,39	13,17	2,70	0,02	20,76	4,56
14,96	7,7	0	0,00	0,00	0,00	14,96	0,00	0,00
17,27	6,4	0	0,00	0,00	0,00	17,27	0,00	0,00
17,98	15,4	4	4,50	18,00	5,40	-0,02	33,22	5,76
19,94	7,7	0	0,00	0,00	0,00	19,94	0,00	0,00
21,73	5,1	0	0,00	0,00	0,00	21,73	0,00	0,00
22,85	5,1	0	0,00	0,00	0,00	22,85	0,00	0,00
25,91	2,6	0	0,00	0,00	0,00	25,91	0,00	0,00
26,38	5,1	3	8,80	26,40	2,70	-0,02	6,93	2,63
30,33	3,9	0	0,00	0,00	0,00	30,33	0,00	0,00
34,54	2,6	0	0,00	0,00	0,00	34,54	0,00	0,00
							Ft =	17,51

Tabela 17 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (211).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
6,36	8,3	0	0,00	0,00	0,00	6,36	0,00	0,00
11,83	8,3	3	3,95	11,85	5,40	-0,02	22,41	4,73
12,72	8,3	0	0,00	0,00	0,00	12,72	0,00	0,00
13,19	8,3	3	4,39	13,17	2,70	0,02	11,21	3,35
13,66	8,3	0	0,00	0,00	0,00	13,66	0,00	0,00
17,00	8,3	3	5,67	17,01	2,70	-0,01	11,21	3,35
17,73	8,3	0	0,00	0,00	0,00	17,73	0,00	0,00
23,65	8,3	3	7,88	23,64	2,70	0,01	11,21	3,35
24,24	8,3	0	0,00	0,00	0,00	24,24	0,00	0,00
24,76	8,3	0	0,00	0,00	0,00	24,76	0,00	0,00
26,38	8,3	3	8,80	26,40	2,70	-0,02	11,21	3,35
27,33	8,3	0	0,00	0,00	0,00	27,33	0,00	0,00
							Ft =	18,12

Tabela 18- Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (021).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	8,3	1	5,01	5,01	2,70	-0,02	22,41	4,73
9,97	8,3	0	0,00	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00
11,71	16,7	0	0,00	0,00	0,00	11,71	0,00	0,00
13,67	16,7	0	0,00	0,00	0,00	13,67	0,00	0,00
16,91	8,3	0	0,00	0,00	0,00	16,91	0,00	0,00
22,87	8,3	0	0,00	0,00	0,00	22,87	0,00	0,00
23,41	16,7	0	0,00	0,00	0,00	23,41	0,00	0,00
24,95	8,3	0	0,00	0,00	0,00	24,95	0,00	0,00
27,34	6,3	0	0,00	0,00	0,00	27,34	0,00	0,00
							Ft =	4,73

Tabela 19 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (401).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	8,3	1	5,01	5,01	2,70	-0,02	22,41	4,73
9,97	8,3	0	4,99	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00
22,87	16,7	0	3,81	0,00	0,00	22,87	0,00	0,00
23,94	16,7	3	7,98	23,94	2,70	0,00	22,55	4,75
25,93	8,3	0	0,00	0,00	0,00	25,93	0,00	0,00
42,18	8,3	0	0,00	0,00	0,00	42,18	0,00	0,00
45,48	8,3	5	9,09	45,45	2,70	0,03	7,47	2,73
45,74	8,3	0	0,00	0,00	0,00	45,74	0,00	0,00
46,56	8,3	0	0,00	0,00	0,00	46,56	0,00	0,00
47,88	8,3	6	7,98	47,88	2,70	0,00	6,40	2,53
							Ft =	12,22

Tabela 20 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (101).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,99	2,5	1	5,01	5,01	2,70	-0,02	6,75	2,60
6,36	5,0	0	0,00	0,00	0,00	6,36	0,00	0,00
9,50	5,0	0	0,00	0,00	0,00	9,50	0,00	0,00
9,97	2,5	0	0,00	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00
11,71	2,5	0	0,00	0,00	0,00	11,71	0,00	0,00
12,72	5,0	0	0,00	0,00	0,00	12,72	0,00	0,00
13,77	5,0	0	0,00	0,00	0,00	13,77	0,00	0,00
14,96	2,5	0	0,00	0,00	0,00	14,96	0,00	0,00
15,37	5,0	0	0,00	0,00	0,00	15,37	0,00	0,00
17,73	5,0	0	0,00	0,00	0,00	17,73	0,00	0,00
18,41	5,0	3	6,14	18,42	5,40	-0,01	13,50	3,67
18,99	5,0	0	0,00	0,00	0,00	18,99	0,00	0,00
19,09	5,0	0	0,00	0,00	0,00	19,09	0,00	0,00
19,94	2,5	0	0,00	0,00	0,00	19,94	0,00	0,00
21,53	5,0	0	0,00	0,00	0,00	21,53	0,00	0,00
23,12	2,5	0	0,00	0,00	0,00	23,12	0,00	0,00
23,18	2,5	0	0,00	0,00	0,00	23,18	0,00	0,00
23,41	2,5	0	0,00	0,00	0,00	23,41	0,00	0,00
23,94	5,0	3	7,98	23,94	2,70	0,00	6,75	2,60
24,76	2,5	3	8,80	26,40	2,70	-1,64	3,38	1,84
25,45	5,0	0	0,00	0,00	0,00	25,45	0,00	0,00
27,54	2,5	0	0,00	0,00	0,00	27,54	0,00	0,00
27,78	2,5	0	0,00	0,00	0,00	27,78	0,00	0,00
28,49	2,5	0	0,00	0,00	0,00	28,49	0,00	0,00
30,75	2,5	7	4,39	30,73	2,70	0,02	1,69	1,30
32,56	2,5	0	0,00	0,00	0,00	32,56	0,00	0,00
34,20	2,5	4	8,56	34,24	2,70	-0,04	2,70	1,64
37,99	2,5	0	0,00	0,00	0,00	37,99	0,00	0,00
							Ft =	13,65

Tabela 21 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Calcita no Plano (012).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
4,04	4,1	0	0,00	0,00	0,00	4,04	0,00	0,00
4,99	2,1	1	5,01	5,01	2,70	-0,02	5,67	2,38
6,36	2,1	0	0,00	0,00	0,00	6,36	0,00	0,00
8,08	4,1	0	0,00	0,00	0,00	8,08	0,00	0,00
8,13	4,1	0	0,00	0,00	0,00	8,13	0,00	0,00
9,86	4,1	0	0,00	0,00	0,00	9,86	0,00	0,00
9,97	2,1	0	0,00	0,00	0,00	9,97	0,00	0,00
11,83	4,1	3	3,95	11,85	5,40	-0,02	11,07	3,33
12,12	4,1	0	0,00	0,00	0,00	12,12	0,00	0,00
12,72	2,5	0	0,00	0,00	0,00	12,72	0,00	0,00
12,86	4,1	0	0,00	0,00	0,00	12,86	0,00	0,00
13,67	4,1	0	0,00	0,00	0,00	13,67	0,00	0,00
14,96	2,1	0	0,00	0,00	0,00	14,96	0,00	0,00
15,70	4,1	0	0,00	0,00	0,00	15,70	0,00	0,00
16,10	4,1	0	0,00	0,00	0,00	16,10	0,00	0,00
16,16	4,1	0	0,00	0,00	0,00	16,16	0,00	0,00
16,25	4,1	0	0,00	0,00	0,00	16,25	0,00	0,00
17,57	4,1	2	8,80	17,60	2,70	-0,03	7,38	2,72
17,74	2,1	0	0,00	0,00	0,00	17,74	0,00	0,00
19,08	2,1	0	0,00	0,00	0,00	19,08	0,00	0,00
19,64	4,1	0	0,00	0,00	0,00	19,64	0,00	0,00
19,73	4,1	5	3,95	19,75	5,40	-0,02	7,38	2,72
19,90	2,1	0	0,00	0,00	0,00	19,90	0,00	0,00
20,20	4,1	3	6,73	20,19	5,40	0,01	11,07	3,33
21,53	4,1	0	0,00	0,00	0,00	21,53	0,00	0,00
22,41	2,1	0	0,00	0,00	0,00	22,41	0,00	0,00
23,49	2,1	0	0,00	0,00	0,00	23,49	0,00	0,00
23,61	2,1	3	7,88	23,64	2,70	-0,03	2,84	1,68
24,24	4,1	0	0,00	0,00	0,00	24,24	0,00	0,00
25,52	2,1	0	0,00	0,00	0,00	25,52	0,00	0,00
28,28	1,0	3	9,43	28,29	2,70	-0,01	1,35	1,16
							Ft =	17,31

Tabela 22 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Apatita no plano (001).

d Ca-Ca	F1	m	D OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K (*)	SQRT (K)
5,43	6,12	0	0,00	0,00	0,00	5,43	0,00	0,00
9,41	12,24	1	9,43	9,43	2,70	-0,02	33,05	5,75
10,87	6,12	0	0,00	0,00	0,00	10,87	0,00	0,00
14,37	8,16	0	0,00	0,00	0,00	14,37	0,00	0,00
14,38	4,08	0	0,00	0,00	0,00	14,38	0,00	0,00
16,30	12,24	0	0,00	0,00	0,00	16,30	0,00	0,00
18,82	12,24	2	9,43	18,86	2,70	-0,04	22,03	4,69
19,59	12,24	0	0,00	0,00	0,00	19,59	0,00	0,00
21,73	2,04	0	0,00	0,00	0,00	21,73	0,00	0,00
23,68	4,08	6	3,95	23,70	5,40	-0,02	6,29	2,51
24,90	8,16	0	0,00	0,00	0,00	24,90	0,00	0,00
27,16	2,04	0	0,00	0,00	0,00	27,16	0,00	0,00
30,25	4,08	0	0,00	0,00	0,00	30,25	0,00	0,00
32,60	4,08	0	0,00	0,00	0,00	32,60	0,00	0,00
38,03	2,04	5	7,60	38,00	5,40	0,03	3,67	1,92
							Ft =	14,87

Tabela 23 - Compatibilidade Estérica entre Etilcelulose e a Apatita no plano (010).

d Ca-Ca	F1	m	d OH-OH	m x dOH-OH	F2	B-F	K	SQRT (K)
5,75	4,1	0	0,00	0,00	0,00	5,75	0,00	0,00
5,91	4,1	0	5,95	0,00	0,00	5,91	0,00	0,00
6,88	4,1	0	6,88	0,00	0,00	6,88	0,00	0,00
9,41	4,1	1	9,43	9,43	2,70	-0,02	11,07	3,33
11,30	4,1	2	5,67	11,34	2,70	-0,04	7,38	2,72
11,38	4,1	2	5,67	11,34	2,70	0,04	7,38	2,72
11,66	8,2	0	0,00	0,00	0,00	11,66	0,00	0,00
13,76	4,1	0	0,00	0,00	0,00	13,76	0,00	0,00
14,44	4,1	0	0,00	0,00	0,00	14,44	0,00	0,00
14,62	4,1	2	7,29	14,58	2,70	0,04	7,38	2,72
16,67	8,2	0	0,00	0,00	0,00	16,67	0,00	0,00
17,41	4,1	0	0,00	0,00	0,00	17,41	0,00	0,00
17,56	4,1	4	4,39	17,56	2,70	0,00	4,43	2,10
17,80	2,0	0	0,00	0,00	0,00	17,80	0,00	0,00
17,85	2,0	0	0,00	0,00	0,00	17,85	0,00	0,00
18,82	4,1	2	9,43	18,86	2,70	-0,04	7,38	2,72
20,04	8,2	4	5,01	20,04	2,70	0,00	8,86	2,98
22,19	2,0	0	0,00	0,00	0,00	22,19	0,00	0,00
22,31	2,0	0	0,00	0,00	0,00	22,31	0,00	0,00
23,31	8,2	0	0,00	0,00	0,00	23,31	0,00	0,00
23,68	4,1	6	3,95	23,70	5,40	-0,02	6,33	2,52
25,60	4,1	6	4,27	25,62	2,70	-0,02	3,16	1,78
29,06	2,0	0	0,00	0,00	0,00	29,06	0,00	0,00
							Ft =	23,57

5.2.5. Discussão dos resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a etilcelulose com os minerais calcita e apatita.

Para facilitar a discussão dos resultados elaboramos um quadro resumo de todas as orientações cristalográficas da apatita e da calcita em função do *Fitting Number* do amido e da etilcelulose. Este quadro está apresentado na tabela 24.

Tabela 24 – Quadro resumo dos parâmetros Ft do amido e da etilcelulose.

Orientações Cristalográficas	Ft Amido	Ft Etilcelulose
Apatita (001)	8,5	15
Apatita (010)	26	24
Calcita (101)	51,5	14
Calcita (021)	30	4,7
Calcita (401)	20	12
Calcita (012)	39	17
Calcita (001)	44	18
Calcita (211)	37	18

Pela tabela 24, observamos que o amido apresenta maior afinidade estereoquímica (Ft) que a etilcelulose para todas as orientações cristalográficas da calcita; o amido e a etilcelulose apresentam afinidade semelhante pela orientação cristalográfica do plano (010) da apatita a etilcelulose apresenta maior afinidade estereoquímica do que o amido pela orientação (001) da apatita.)

Quando um polímero apresenta um alto *Fitting Number* (Ft) com relação a uma determinada orientação (hkl) típica de um determinado mineral, isto significa dizer que tal polímero poderia ter “a priori” uma maior facilidade em se acomodar na referida interface mineral_(hkl)/solução. Por outro lado, o parâmetro Ft é oriundo de uma situação idealizada através de um modelo computacional que precisa ser validado a partir de ensaios experimentais, razão pela qual executaram-se ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

CAPITULO 6

CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir:

1. Amido e etilcelulose têm em comum a presença de grupos polares OH em sua estrutura molecular. Por outro lado, a magnitude das distâncias OH-OH e sua respectiva frequência de ocorrência constituem uma característica diferenciadora entre esses polímeros;
2. Apatita e calcita são minerais que apresentam um cátion comum (Ca^{2+}) em sua rede cristalina. Por outro lado, a magnitude das distâncias Ca-Ca e sua frequência de ocorrência variam em função da orientação cristalográfica em que foram executadas as medidas;
3. Partículas de apatita apresentam duas orientações cristalográficas predominantes: o plano de partição basal (001) e planos frontais paralelos a (010) ou (100). As distâncias Ca-Ca e sua frequência de ocorrência em cada plano podem ser utilizadas para representar o mineral no modelo defendido nesta tese;
4. Partículas de calcita apresentam várias orientações cristalográficas predominantes, destacando-se os planos de clivagem [(101), (021), (401)], os planos de geminação [(012), (211)] e ainda o plano de menor dureza (001). As distâncias Ca-Ca e sua

freqüência de ocorrência em cada plano podem ser utilizadas para representar o mineral no modelo defendido nesta tese;

5. Com base na freqüência e magnitude das distâncias OH-OH presentes na estrutura dos polímeros versus freqüência e magnitude das distâncias Ca-Ca presentes ao longo dos planos cristalográficos representativos dos minerais; foi possível desenvolver um modelo capaz de avaliar a compatibilidade estérica entre polímeros e minerais. Tal compatibilidade foi quantificada através do parâmetro "Fitting Number", representado por Ft;

6. Para cada orientação cristalográfica particular que representa um mineral versus um certo polímero, foi possível calcular um valor para Ft que variava de 0 a 100. Quanto maior Ft, maior será a compatibilidade estérica entre tal polímero e o referido plano cristalográfico representativo do mineral;

7. O modelo mostrou que a etil celulose exibe maior afinidade estereoquímica (Ft=15) que o amido (Ft=8,5) para a orientação cristalográfica (001) da apatita. Isto significa que ambos os polímeros sofrem dificuldade para adsorver em partículas de apatita que apresentam predominantemente esse plano. Por outro lado, ambos os polímeros exibem valores de Ft próximos a 25 para a orientação cristalográfica (010) da apatita. Isto significa que partículas desse mineral que apresentam planos frontais predominantes tenderão a sofrer maior adsorção pelas moléculas desses depressores;

8. No que diz respeito à calcita, todas as orientações cristalográficas estudadas mostraram valores de F_t para o amido muito superiores que para a etil celulose. Isto significa que o amido é mais indicado que a celulose para deprimir calcita;
9. Comparando valores de F_t do amido para calcita versus apatita, verificou-se que o amido é indicado como depressor mais seletivo para calcita do que para apatita;
10. Ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado validaram o modelo proposto nesta tese, corroborando a maior afinidade estereoquímica do amido pela calcita.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science** , Vol. 31, no.4, p.557-565, 1969.
2. SMITH, M. Reagent Usage in Mineral Processing. **Mining Magazine**, 472-481, Junho 1988.
3. LEAL FILHO, L.S. Contribuição ao Estudo de Depressores para a Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. **Tese de Mestrado**. Belo Horizonte, 236pp., 1988.
4. LEAL FILHO, L.S. Aspectos Relevantes na Separação Apatita/Minerais de Ganga Via Processo Serrana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. **Tese de Doutorado**. São Paulo, 321pp., 1991.
5. BRANDÃO, P.R.G; PINTO. C.A.F.; DUARTE, A.C.A. A Flotação Seletiva Fluorita-Calcita com Sabões de Ácidos Graxos. Anais do **XVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, vol.1, Processamento Mineral, Pp. 225-238, 1995.
6. BALDOLF , H. ; SHUBERT, H. Correlations Between Structure and Adsorption for Organic Depressants. In: **Flotation in Fine Particles Processing**, Chapter 34, Vol.1 Ed. Somasundaran, SME/ AIME, New York, pp.767-785,1980.
7. KHOSLA, N.K.; BISWAS, A. K. Mineral-Collector-Constituent Interactions. **Colloids and Surfaces**, 9, pp. 219-235, 1984.
8. SUCKLING, C.J.; SUCKLING, K.E ; SUCKLING, C.W. **Chemistry Through Models**. Cambridge University Press, Cambridge, 321p., 1978.
9. MOLECULAR SIMULATIONS, INC. **User Manual Cerius2**, Version 1.0, 1994.
10. DUDENHOV, S.V.; SHUBOV, L.Y.; GLASUNOV, L.A. Y OTROS. **Fundamentos de la teoría y la práctica de empleo de reactivos de flotación**. Traducido del ruso por D.Okúlik, Traducción al español Editorial MIR, 404p.,1980.
11. LOVELL, V.M. Principles of Flotation. Chapter 5 – Industrial Flotation Reagents, p.85-89 Edited R. P. King, **South African Institute of Mining and Metallurgy**, 1982.
12. LEJA, J. Flotation Surfactants. In: **Surface Chemistry of Froth Flotation**, Plenum Press, New York, pp. 319-328, 1982.
13. HANNA, S. ; SOMASUNDARAN, P. Flotation of Salt-Type Minerals. In: FUERSTENAU, M. C. Flotation - A. M. Gaudin Memorial vol.1, SME/AIME, New York, pp. 197-272, 1962.

14. NAGARAJ, D.R; ROTHENBERG, A.S.; LIPP, D.W ; PANZER, H.P. Low Molecular Weight Polyacrylamide-based Polymers as Modifiers in Phosphate Beneficiation. *International Journal of Mineral Processing*, 20, pp.291-308,1987.
15. WHISTLER, R.L.; PASCHAL, E. F. Starch: Chemistry and Technology, vol.1, Academic Press, New York, 1965.
16. WEISSENBORN, P. K. Behaviour of amylopectin and amylose components of starch in the selective flocculation of ultrafine iron ore. *International Journal of Mineral Processing*, 47, 197-211, 1996.
17. REIS, R. L. R. Propriedades e Aplicação do Gritz de Milho na Flotação Catiônica Reversa de Minérios Itabiríticos. Tese de Mestrado. UFMG, Depto. de Engenharia Metalúrgica, Belo Horizonte, 1987.
18. SERRANA S/A DE MINERAÇÃO. Medidas de Mobilidade Eletroforética/ Potencial Zeta de Moléculas de Amidos e Poliacrilamidas. (Ensaio em Zetâmetro na SABESP). In: **Novos Depressores para o Processo Serrana**. Serrana S/A de Mineração, Depto. de Tecnologia Mineral – Relatório Interno, Jacupiranga, 1986.
19. CORREIA, J.C.G.; LEAL FILHO, L.S. ; SEIDL, P. Desenvolvimento de Novos Depressores para o Processo Fosfórico via Estudos de Modelagem Molecular. Relatório de Pesquisa RT-40/97. CETEM/CNPq. Rio de Janeiro, 1997.
20. SCHULTZ, N.F. ; COOKE, S. R. B. Froth Flotation of Iron Ores, *Industrial & Engineering Chemistry Researches*, vol.45, pp. 2767-2772, 1953.
21. BALAJEE, S. R. ; IWASAKI, I. Adsorption Mechanisms of Starches in Flotation and Flocculation of Iron Ores. *Trans. AIME*, Vol 244, pp. 401-406, 1969.
22. PARTRIDGE, A. C. ; SMITH, G. W. Flotation and Adsorption Characteristics of Hematite - Dodecylamine - Starch System. *Can. Met. Quarterly*, vol. 10, no. 3, pp. 229-234, 1970.
23. KHOSLA, N.K. Studies on Adsorption of Some Naturally Occuring Macromolecules in Mineral Processing Systems. Tese de Doutorado submetida ao Departamento de Eng. Metalúrgica do Instituto Indiano de Tecnologia de Kanpur, 1983.
24. STEINER, H. J. Elektrokinetic Measurements Related to Flotation Research an Explanation of the Role of Interfacial Process in Flotation. *Radex-Rurdschau*, no. 6, pp. 733-758, 1965.
25. HANNA, H. S. Adsorption of Tannin on Spar Minerals, 3rd. Arab Chem. Conference, Cairo, 1972.
26. RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Complexation mechanism of dextrin with metal hydroxides. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.200, p. 1-6, 1998.

27. RAJU, B. G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 193, p. 215-22, 1997.
28. ARAUJO, A.C.; POLING, G.W. Estudo da Floculação de Apatitas com Amidos. Anais do **XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, pp. 215-233, 1987.
29. QI LIU. The role of mineral surface composition and hydrophobicity in polysaccharide/mineral interactions. 188p. Thesis (Doctoral) - University of British Columbia. Vancouver, 1988.
30. HANNA, H. S. Adsorption of Some Starches on Particles of Spar Minerals. In: **Recent Advances in Science and Technology of Materials**, vol.1. Edited by Bishay, A., Plenum Press, New York, , pp. 365-373, 1973.
31. DANA, J. D.; HURLBUT Jr. C.S. **Manual de Mineralogia** , Vol. 1, Editora Ao Livro Técnico e Editora da USP. Rio de Janeiro, 554pps. 1969.
32. MANSER, R. M. **Handbook of silicate flotation**. Stevenage, Warren Spring, Laboratory, Cap. 3, p. 127-153, 1973.
33. PARKS, G. A. Adsorption in the Marine Environment. In: **Chemical Oceanography**, editado por Riley, J.P. e Skirrow, G., Academic Press, London, New York, S. Francisco, 1975.
34. ASSIS, S. M.; VIANA, S. H. M.; SILVA, J. M. Calcitas, dolomitas e apatitas. Algumas características inerentes versus microflotação. In: XII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia, Rio de Janeiro, v. 1, p. 265-80, 1987.
35. PINTO, C. L. L.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxi-minerals. **Minerals Engineering**, v.5, n. 3/5, p. 469-78, 1992.
36. LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P. The influence of Corn Starch on the separation of apatite from gangue minerals via froth flotation (Serrana process). In: Engineering Foundation Conference on Beneficiation of Phosphate: Theory and Practice., Palm Coast, 1993. **Beneficiation of phosphate: theory and practice: presented papers**. Littleton, Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Part 2, cap. 15, p.147-55. 1993.
37. LEAL FILHO, L. S.; CHAVES, A. P. A influência do amido de milho na eficiência da separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. Departamento de Engenharia de Minas, BT/PMI/015, São Paulo, 17p. , 1992.
38. ASSIS, S.M. ET ALLI. Contribuição à interpretação das características de fluatibilidade do sistema apatita/calcita. Anais do **XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, pp. 87 - 101, 1985.

39. SILVA, J. M. ET ALII. Constituição de apatitas brasileiras e hidrofobicidade na presença de oleato de sódio. Anais do **XI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Hidrometalurgia**, pp. 77 - 86, 1985.
40. REEDER, J.R. Crystal Chemistry of the Rhomboedral Carbonates. In: Reviews in mineralogy. Chelsea, **Mineralogical Society of America**, V.11, cap. 1, p. 1-10, 1983.
41. WYCKOFF, R.W.G. The Crystal Structures of Some Carbonates of the Calcite Group. **The American Journal of Science**, v.49, p.354-60, 1920.
42. KLOCKMANN, F.; RAMDOHR, P. **Tratado de mineralogia**, versão del alemán por el Dr. Francisco Pardillo, Editorial Gustavo Gili S.A., Barcelona, Espanha, 736 pps., 1961.
43. BRAGG, L.W. The analysis of crystals by the x-ray espectrumeter. **Proceedings of the Royal Society of London**, v.89, p.468-89, 1914.
44. FILGUEIRAS, M.R.T. Produção de Materiais Cerâmicos Bioativos e sua Caracterização como Biomaterial para Implante Ósseo. Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE. 1993.
45. SLANSKY, M. Geology of Sedimentary Phosphates. Anchor Brendon, North Oxford Academic, Cap.2, p.19-33: **Mineralogy of Sedimentary Phosphates**. 1980.
46. LEGEROS, R.Z. et al. Formation and stability of apatites: effects of some cationic substituents. In: **International Congress on Phosphorus Compounds**, 2. , Boston, 1980. Proceedings . Paris, Institut Mondial du Phosphate, P.89-103, 1980.
47. MONTEL, G. et alli. Relations de la physico-chimie des apatites et leur comportement, dans les milieux biologiques et les differents traitements industriels. In: **Congrés des Composés Phosphorés**, 1., Rabat, S.n.t. p. 321-42, 1977.
48. KAY, M.I.; YOUNG, R.A.; POSNER, A.S. Crystal Structure of Hydroxyapatite. **Nature**, 204, 1050-1052, 1964.
49. POSNER, A.S.; PERLOFF, A.; DIORIO, A.F. Refinement of the Hydroxyapatite Structure. *Acta Cryst.*, 11, 308-309, 1958.
50. BETEJTIN, A. **Curso de Mineralogia**, 3ª. Ed. Moscou, Mir, 461p., 1977.
51. COX, P. Materials Made to Order. **Chemistry in Britain**, March, pp. 44-46, 1997.
52. FERNÁNDEZ, BERTA ; RÍOS, M.A. Parametrization of a Force Field for Studying some Beta-Lactams. **Journal of Computational Chemistry**, Vol. 15, No.4, pp. 455-465, 1994.
53. VILLAMAGNA, F.; WHITEHEAD, M.A ; CHATTOPADYAY, A K. A molecular modelling approach to the analysis of present and design of future surfactants for water-in-oil emulsions. **Journal of Molecular Structure (Teochem)**, 343, pp.77-103, 1995.

54. LII, J.H.; GALLION, S.; BENDER, C.; WIKSTRÖM, H.; ALLINGER, N.L. Molecular Mechanics (MM2) Calculations on Peptides and on the Protein Crambin Using the Cyber 205. **Journal of Computational Chemistry**, Vol. 10, No.4, pp. 503-513, 1989.
55. ALLINGER, N.L. ; SPRAGUE, J. T. Conformational Analysis - LXXXIV. A Study of the Structures and Energies of Some Alkenes and Cycloalkenes by the Force Field Method. **Journal of the American Chemical Society**, pp. 5734-5747, August 9, 1972.
56. ALLINGER, N.L. ; CHANG, S. H. M. Conformational Analysis – CXXIII. Carboxylic Acids and Esters in Force Field Calculations. **Tetrahedron**. Vol. 33, pp.1561-1567. Pergamon Press, 1977.
57. ALLINGER, N.L.; HIRSCH, J.A ; MILLER, M.A ; TYMINSKI, I. J. Conformational Analysis – LXV. The Calculation by the Westheimer Method of the Structures and Energies of a Variety of Organic Molecules Containing Nitrogen, Oxygen and Halogen. **Journal of the American Chemical Society**, pp.337-343, January 15, 1969.
58. ALLINGER, N.L. Conformational Analysis. 130. MM2. A Hydrocarbon Force Field utilizing V1 and V2 Torsional Terms. **Journal of the American Chemical Society**, pp. 8127-8133, December 7, 1977.
59. BATTAGLIA, S.; CIRIACHI, M. e MARABINI, A. M. Computer Modelling of Crystal Surfaces Applied to Mineral Treatment Processes. **Transactions of Institution Mining and Metallurgy** (Section C: Mineral Processing Extractive Metallurgy), 101, C45, 1992.
60. **Guidebook on MOLECULAR MODELLING IN DRUG DESIGN**. Edited por N.Claude Cohen. Ciba-Geigy Limited, Basel, Suíça. Academic Press Inc. 361pp. 1996.
61. MASON, B.; BERRY, L.G. **Elements of Mineralogy**, W. H. Freeman and Company, San Francisco, U.S.A., 550 pps., 1968.
62. KIRSCH, H. **APPLIED MINERALOGY for engineers, technologists and students**, translated by K.A .Jones, Science Paperbacks, 233 pps., 1968.
63. LANHARO, S.L.R. Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de Alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1994.
64. MOLECULAR SIMULATIONS Inc. **Force Field – based Simulations, General Theory & Methodology**, 1997.
65. ALLINGER, N.L. et al **QUÍMICA ORGÂNICA**. Carboidratos. Cap. 25, pp. 638-639, Ed. Guanabara Dois, 2ª Edição, 1978.
66. TEIXEIRA, O. C. G. Contribuição ao Estudo da Separação da Scheelita, Fluorita e Apatita por Flotação. Tese de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986.

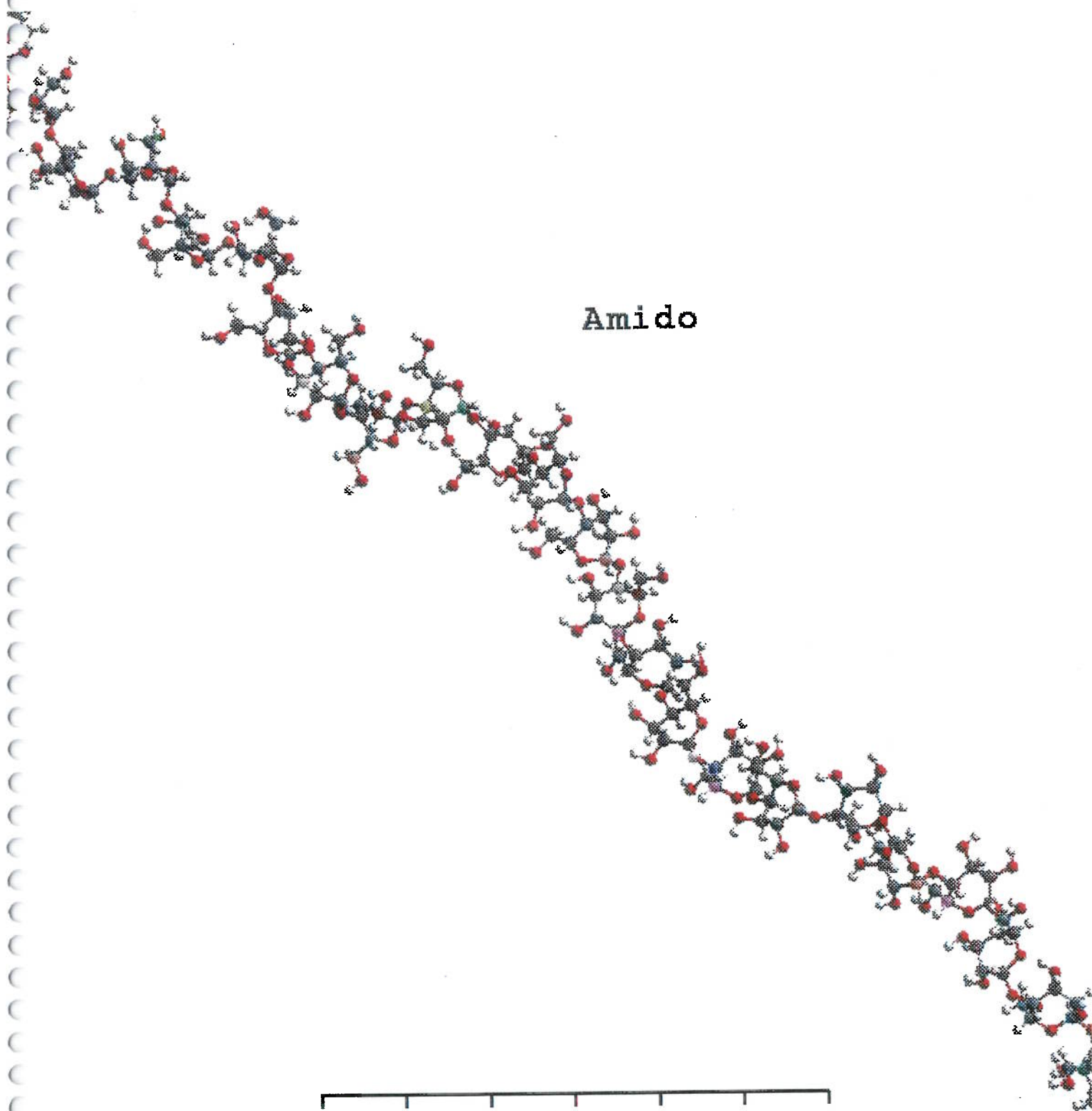
ANEXOS

ANEXO I

**DISTÂNCIAS ENTRE OS GRUPOS HIDROXILAS EXISTENTES NA ESTRUTURA DO
AMIDO E DA ETILCELULOSE**

AMIDO

Distância OH-OH (A)	Frequência (N)	Frequência (%)
2,80	1	1,45
2,95 +/- 0,01	2	2,90
3,18 +/- 0,03	12	17,39
3,41 +/- 0,03	5	7,25
3,63	1	1,45
3,81 +/- 0,01	2	2,90
3,95	1	1,45
4,14	2	2,90
4,29 +/- 0,04	2	2,90
4,40	1	1,45
4,49 +/- 0,04	2	2,90
4,68 +/- 0,03	2	2,90
4,87	1	1,45
4,99 +/- 0,03	4	5,80
5,14 +/- 0,04	3	4,35
5,28 +/- 0,04	3	4,35
5,40	1	1,45
5,49	1	1,45
5,66	1	1,45
5,76 +/- 0,04	3	4,35
5,95 +/- 0,04	6	8,70
6,15	1	1,45
6,35	1	1,45
6,71	1	1,45
6,88	1	1,45
7,03	1	1,45
7,26	2	2,90
7,75	1	1,45
8,48	1	1,45
8,66 +/- 0,01	2	2,90
9,46	1	1,45
10,44	1	1,45
	69	100,00



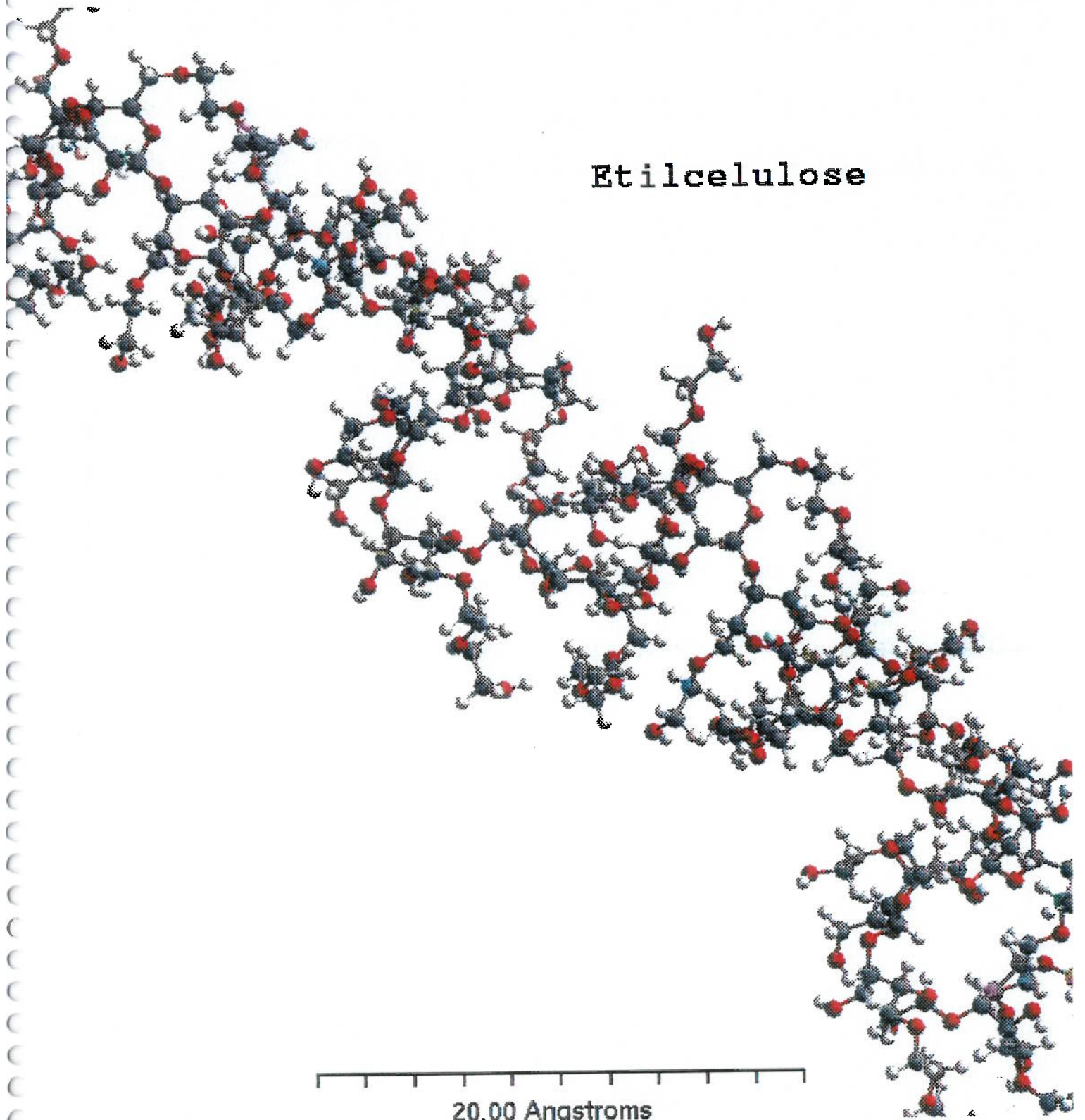
Amido

30.00 Anstroms

ETILCELULOSE

Distância OH-OH (A)	Frequência (N)	Frequência (%)
3,13	1	2,7
3,68	1	2,7
3,95 +/- 0,04	2	5,4
4,27	1	2,7
4,39	1	2,7
4,50	2	5,4
5,01	1	2,7
5,31	2	5,4
5,67	1	2,7
6,14 +/- 0,03	2	5,4
6,46	1	2,7
6,73	2	5,4
6,81	1	2,7
6,97	1	2,7
7,16	1	2,7
7,29	1	2,7
7,37	1	2,7
7,53	1	2,7
7,60	2	5,4
7,88	1	2,7
7,98	1	2,7
8,56	1	2,7
8,61	1	2,7
8,80	1	2,7
9,09	1	2,7
9,43	1	2,7
9,72	1	2,7
10,17	2	5,4
10,59	1	2,7
13,11	1	2,7
	37	100,0

Etilcelulose



ANEXO I I

**DISTÂNCIAS ENTRE OS CÁTIOS CÁLCIO PARA OS PLANOS (001) E (010) DA
HIDROXIAPATITA E PARA OS PLANOS (101), (021), (001), (211), (401) E
(012) DA CALCITA**

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (001) da hidroxiapatita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
5,43	6,12
9,41	12,24
10,87	6,12
14,37	8,16
14,38	4,08
16,30	12,24
18,82	12,24
19,59	12,24
21,73	2,04
23,68	4,08
24,90	8,16
27,16	2,04
30,25	4,08
32,60	4,08
38,03	2,04

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (010) da hidroxiapatita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
5,75	4,1
5,91	4,1
6,88	4,1
9,41	4,1
11,30	4,1
11,38	4,1
11,66	8,2
13,76	4,1
14,44	4,1
14,62	4,1
16,67	8,2
17,41	4,1
17,56	4,1
17,80	2,0
17,85	2,0
18,82	4,1
20,04	8,2
22,19	2,0
22,31	2,0
23,31	8,2
23,68	4,1
25,60	4,1
29,06	2,0

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (101) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
4,99	2,5
6,36	5,0
9,50	5,0
9,97	2,5
11,71	2,5
12,72	5,0
13,77	5,0
14,96	2,5
15,37	5,0
17,73	5,0
18,41	5,0
18,99	5,0
19,09	5,0
19,94	2,5
21,53	5,0
23,12	2,5
23,18	2,5
23,41	2,5
23,94	5,0
24,76	2,5
25,45	5,0
27,54	2,5
27,78	2,5
28,49	2,5
30,75	2,5
32,56	2,5
34,20	2,5
37,99	2,5

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (021) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
4,99	8,3
9,97	8,3
11,71	16,7
13,67	16,7
16,91	8,3
22,87	8,3
23,41	16,7
24,95	8,3
27,34	6,3

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (001) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
4,99	7,7
8,64	7,7
9,97	7,7
13,19	15,4
14,96	7,7
17,27	6,4
17,98	15,4
19,94	7,7
21,73	5,1
22,85	5,1
25,91	2,6
26,38	5,1
30,33	3,9
34,54	2,6

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (211) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
6,36	8,3
11,83	8,3
12,72	8,3
13,19	8,3
13,66	8,3
17,00	8,3
17,73	8,3
23,65	8,3
24,24	8,3
24,76	8,3
26,38	8,3
27,33	8,3

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (401) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
4,99	8,3
9,97	8,3
22,87	16,7
23,94	16,7
25,93	8,3
42,18	8,3
45,48	8,3
45,74	8,3
46,56	8,3
47,88	8,3

Resultados da distâncias entre os cátions cálcio para o plano (012) da calcita

Distância Ca-Ca (Å)	Frequência (%)
4,04	4,1
4,99	2,1
6,36	2,1
8,08	4,1
8,13	4,1
9,86	4,1
9,97	2,1
11,83	4,1
12,12	4,1
12,72	2,5
12,86	4,1
13,67	4,1
14,96	2,1
15,70	4,1
16,10	4,1
16,16	4,1
16,25	4,1
17,57	4,1
17,74	2,1
19,08	2,1
19,64	4,1
19,73	4,1
19,90	2,1
20,20	4,1
21,53	4,1
22,41	2,1
23,49	2,1
23,61	2,1
24,24	4,1
25,52	2,1
28,28	1,0

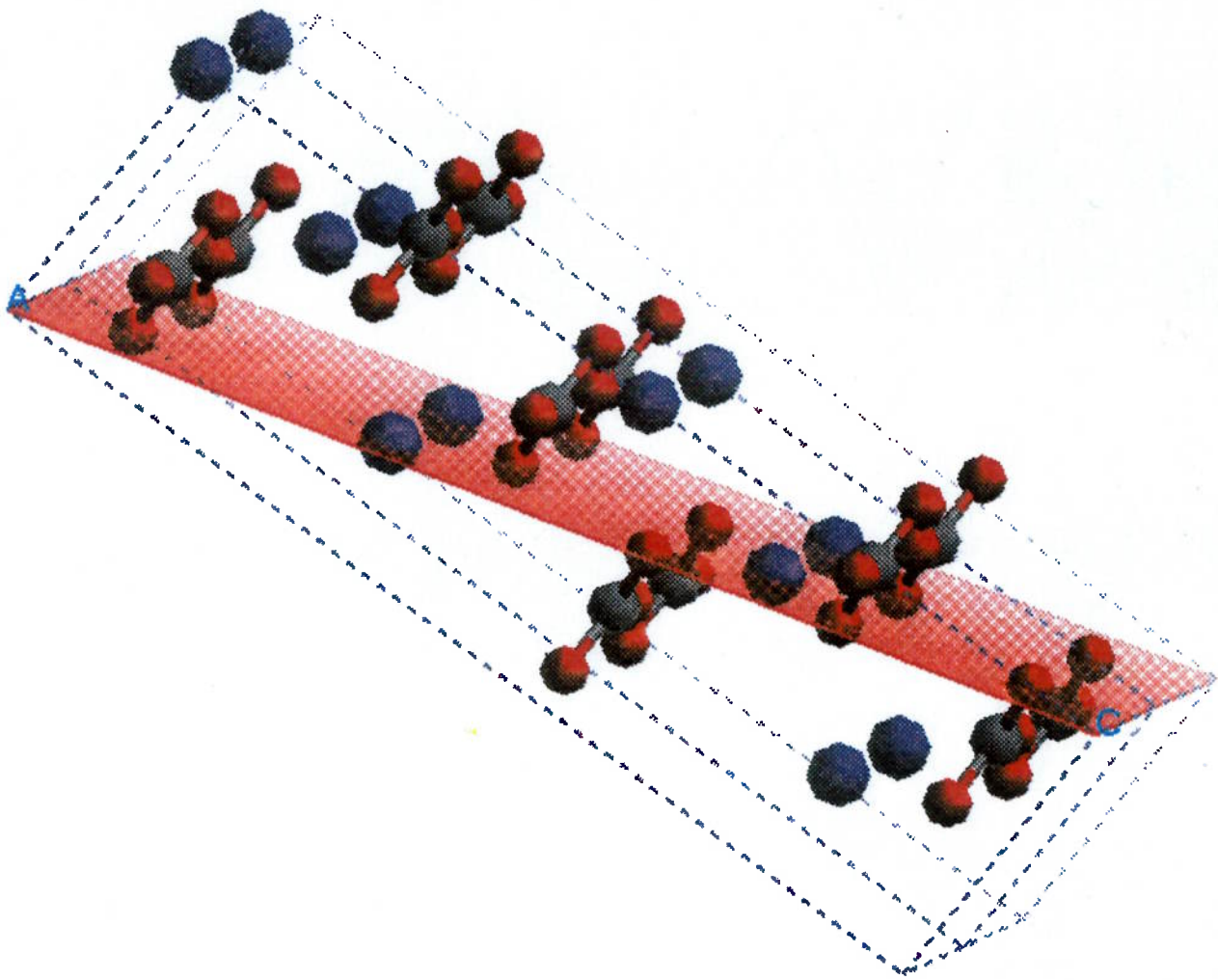
ANEXO III

**METODOLOGIA DAS MEDIÇÕES DAS DISTÂNCIAS ENTRE OS CÁTIOS CÁLCIO
PARA OS PLANOS (101), (021) E (401) DO ROMBOEDRO FUNDAMENTAL DA
CALCITA**

CALCITA

Time: 14:59:10

(101)



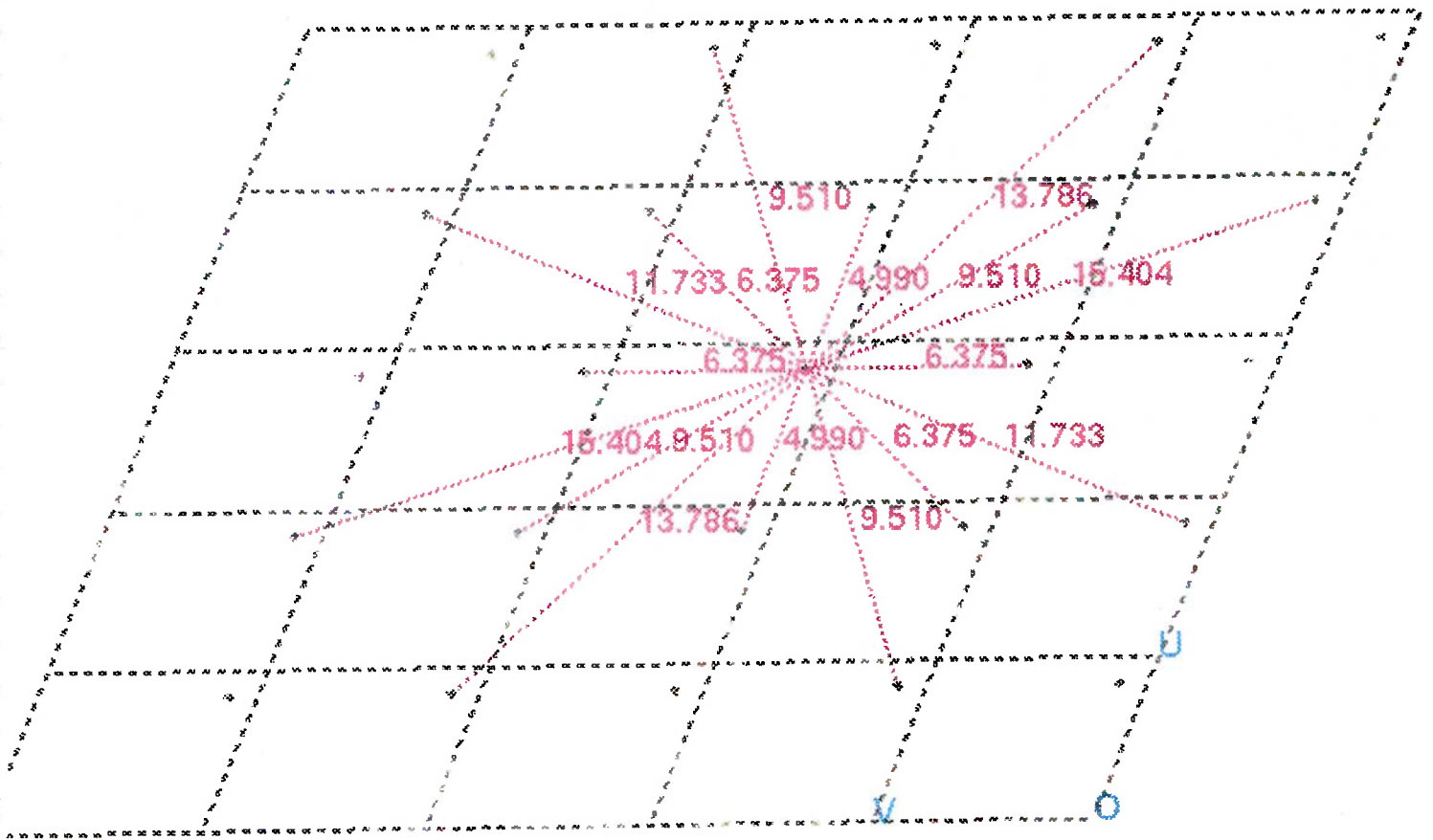
calcite
Model 1



CALCITA-dist

Time: 15:40:25

(101)



Surface
Model 2



Calcita (101)

DISTANCE MEASUREMENTS

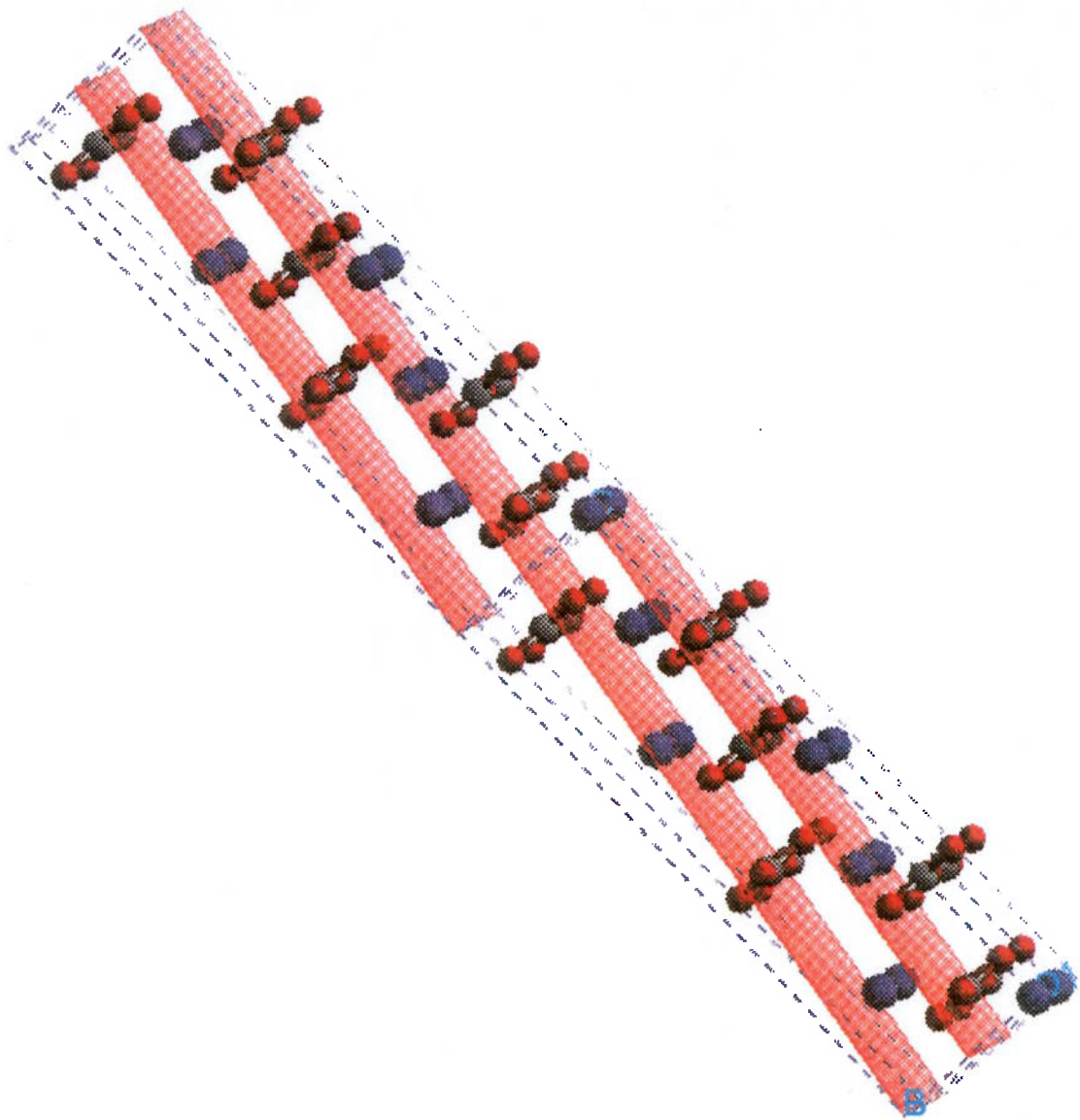
~~~~~

| Atom 1    | Atom 2    | Distance/Angstrom |
|-----------|-----------|-------------------|
| 1 [0,3,0] | 1 [2,2,0] | 13.7856           |
| 1 [1,4,0] | 1 [2,2,0] | 15.4035           |
| 1 [2,2,0] | 1 [4,3,0] | 9.5101            |
| 1 [2,2,0] | 1 [4,1,0] | 13.7856           |
| 1 [0,1,0] | 1 [2,2,0] | 9.5101            |
| 1 [1,0,0] | 1 [2,2,0] | 11.7332           |
| 1 [2,2,0] | 1 [3,0,0] | 15.4035           |
| 1 [2,2,0] | 1 [3,4,0] | 11.7332           |
| 1 [2,2,0] | 1 [2,3,0] | 6.3751            |
| 1 [1,3,0] | 1 [2,2,0] | 9.5101            |
| 1 [1,2,0] | 1 [2,2,0] | 4.9900            |
| 1 [1,1,0] | 1 [2,2,0] | 6.3751            |
| 1 [2,1,0] | 1 [2,2,0] | 6.3751            |
| 1 [2,2,0] | 1 [3,1,0] | 9.5101            |
| 1 [2,2,0] | 1 [3,2,0] | 4.9900            |
| 1 [2,2,0] | 1 [3,3,0] | 6.3751            |

CALCITA

Time: 14:48:10

(021)



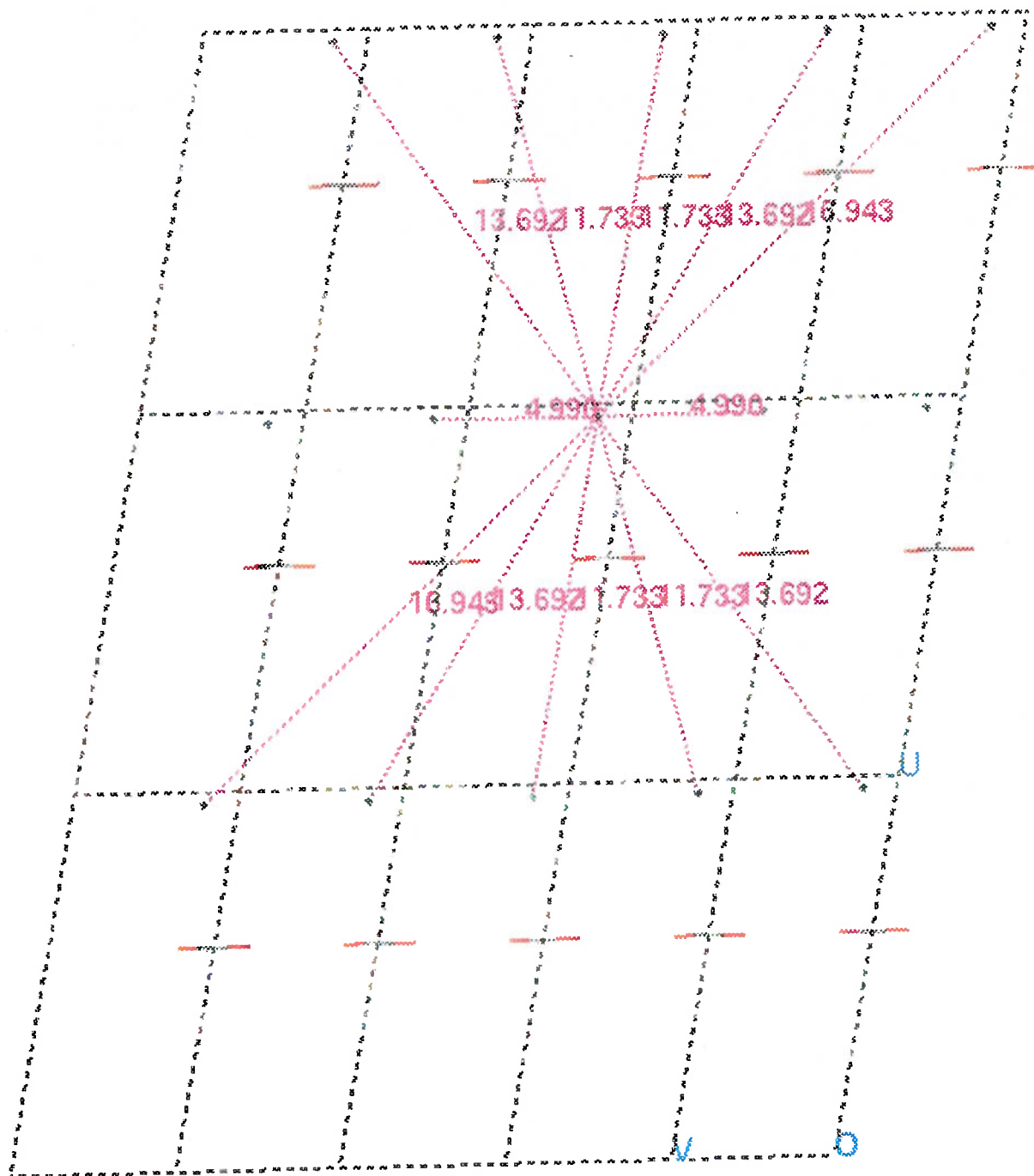
calcite  
Model 1



CALCITA-dist

Time: 16:37:15

(021)



Surface  
Model 2

15.00 Angstroms



Calcita (021)

DISTANCE MEASUREMENTS

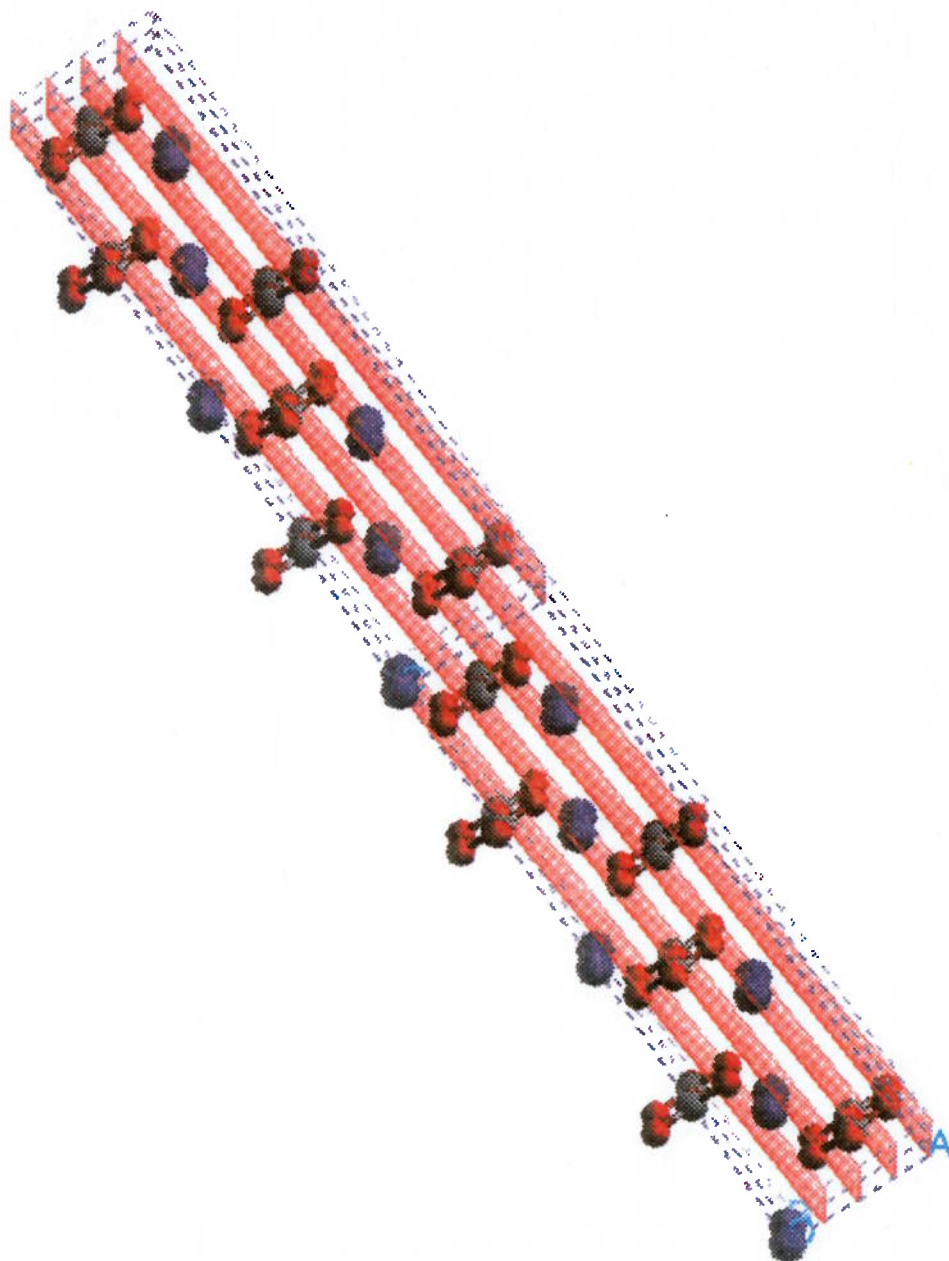
~~~~~

Atom 1	Atom 2	Distance/Angstrom
1 [1,2,0]	1 [2,1,0]	13.6919
1 [1,2,0]	1 [2,0,0]	16.9431
1 [1,1,0]	1 [1,2,0]	4.9900
1 [0,0,0]	1 [1,2,0]	13.6919
1 [0,1,0]	1 [1,2,0]	11.7332
1 [0,2,0]	1 [1,2,0]	11.7332
1 [0,3,0]	1 [1,2,0]	13.6919
1 [0,4,0]	1 [1,2,0]	16.9431
1 [1,2,0]	1 [1,3,0]	4.9900
1 [1,2,0]	1 [2,4,0]	13.6919
1 [1,2,0]	1 [2,3,0]	11.7332
1 [1,2,0]	1 [2,2,0]	11.7332

CALCITA

Time: 14:50:59

(401)



calcite
Model 1

Calcita (401)

DISTANCE MEASUREMENTS

~~~~~

| Atom 1    | Atom 2    | Distance/Angstrom |
|-----------|-----------|-------------------|
| 6 [2,1,0] | 6 [4,2,0] | 23.9911           |
| 6 [2,1,0] | 6 [3,2,0] | 22.9297           |
| 6 [1,2,0] | 6 [2,1,0] | 23.9911           |
| 6 [0,2,0] | 6 [2,1,0] | 25.9841           |
| 6 [2,1,0] | 6 [4,0,0] | 25.9841           |
| 6 [2,1,0] | 6 [3,0,0] | 23.9911           |
| 6 [0,0,0] | 6 [2,1,0] | 23.9911           |
| 6 [1,0,0] | 6 [2,1,0] | 22.9297           |
| 6 [2,1,0] | 6 [3,1,0] | 4.9900            |
| 6 [2,1,0] | 6 [2,2,0] | 22.9297           |
| 6 [1,1,0] | 6 [2,1,0] | 4.9900            |
| 6 [2,0,0] | 6 [2,1,0] | 22.9297           |