

MARISA MARTINS

**ASPECTOS ESTEREOQUÍMICOS DA
INTERAÇÃO ENTRE APATITA E MOLÉCULAS
DE AMIDO E SUA INFLUÊNCIA NA FLOTAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

São Paulo
2004

2

MARISA MARTINS

**ASPECTOS ESTEREOQUÍMICOS DA
INTERAÇÃO ENTRE APATITA E MOLÉCULAS
DE AMIDO E SUA INFLUÊNCIA NA FLOTAÇÃO**

Dissertação apresentada à Escola
Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia.

Área de Concentração:
Engenharia Mineral

Orientador:
Prof. Livre-Docente
Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2004



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Relatório de Defesa

Relatório de defesa pública de Dissertação do(a) Senhor(a) Marisa Martins no Programa: Engenharia Mineral, do(a) Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Aos 23 dias do mês de março de 2004, realizou-se a Defesa da Dissertação do(a) Senhor(a) Marisa Martins, apresentada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia - Área: Engenharia Mineral, intitulada:

"Aspectos estereoquímicos da interação entre apatita e moléculas de amido e sua influência na flotação"

Após declarada aberta a sessão, o(a) Sr(a) Presidente passa a palavra aos examinadores para as devidas arguições que se desenvolvem nos termos regimentais. Em seguida, a Comissão Julgadora proclama o resultado:

Nome dos Participantes da Banca	Vínculo do Docente	Sigla da Unidade	Resultado
Laurindo de Salles Leal Filho	Presidente	EP	APROVADA
Armando Corrêa de Araújo	Titular	Docente Externo	APROVADA
Marisa Bezerra de Mello Monte	Titular	Docente Externo	APROVADA
Resultado Final: APROVADA			
Parecer da Comissão Julgadora			

Eu, Elisabete Aparecida F da Silva Ramos, Técnico Acadêmico, lavrei a presente ata, que assino juntamente com os(as) Senhores(as), São Paulo, aos 23 dias do mês de março de 2004.

Armando Corrêa de Araújo

Marisa Bezerra de Mello Monte

Laurindo de S. Leal Filho
Laurindo de Salles Leal Filho
Orientador(a)

Obs: Se o candidato for reprovado por algum dos membros, o preenchimento do parecer é obrigatório.

Nos termos do artigo 110, do RG-USP, encaminhe-se o presente relatório à CPG, para homologação.

Impresso em: 22/03/2004

93p. + anexos

Obrigada, meu Pai,
por mostrar que os momentos difíceis oferecem
oportunidades de aprendizado e crescimento.
Desculpe meus momentos de fraqueza e
dê-me forças para continuar e para
não ter medo de mudar.

Dedico este trabalho a todos aqueles que, com
carinho sincero, acolheram-me em suas vidas.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. **Laurindo de Salles Leal Filho**, pela oportunidade em realizar este trabalho e pela supervisão acadêmica prestada durante seu desenvolvimento;

À **CAPES**, pela concessão da bolsa de estudos;

Aos colegas do Laboratório de Físico Química de Interfaces, principalmente à **Ivani Villanova**, pela assistência na realização de parte dos experimentos;

Aos professores **Eduardo César Sansoni**, **Eldon Azevedo Masini**, **Fábio Ramos Dias de Andrade** pelos esclarecimentos e sugestões; **Henrique Khan**, pelas sugestões e por disponibilizar o Laboratório de Caracterização Tecnológica para a preparação da seção polida utilizada nas medidas de ângulo de contato e **Gergely Andres Julio Szabó** por disponibilizar o Laboratório de Microscopia Petrográfica do Instituto de Geociências da USP para os ensaios de microscopia ótica.

Às bibliotecárias **Maria Cristina Martinez Bonásio**, pelo auxílio na organização das referências bibliográficas; e **Silvia de La Torre**, pela prontidão na edição da ficha catalográfica;

À Dr. **Marisa Bezerra de Mello Monte**, por disponibilizar o Laboratório de Química de Superfície do CETEM/CNPq para as medidas de ângulo de contato, pela atenção com que me recebeu e pelas informações; e à **Antonietta Middea** pela ajuda na realização destas medidas;

À Levay & CO.-Environmental Services, na pessoa dos Srs. **George Levay** e **Russel Schumann**, pela gentileza em fornecer a análise de peso molecular do amido utilizado neste trabalho;

Ao Prof. Dr. **Reinaldo Marchetto** do Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do IQ-UNESP-Araraquara, por disponibilizar o Laboratório Didático de Bioquímica para a realização dos ensaios de adsorção e à técnica de laboratório **Zilda Regina de Freitas Gonçalves** pela ajuda na realização destes ensaios;

Aos professores do IQ-UNESP-Araraquara, **Oswaldo Garcia Júnior** e **Miguel Ruiz**, pelos conselhos, apoio e amizade;

Aos amigos **Eliana**, **Gabriela**, **Cristina**, **Rosa** e **Sérgio** pelo constante apoio e amizade;

Aos meus familiares e entes queridos. Principalmente aos meus pais, **Emilio** e **Maria Victória**, e aos meus irmãos **William**, **Emilio Carlos**, **Míriam**, **Márcia** e **Marília**, pelo apoio e carinho incondicionais;

A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO

Tem-se reconhecido por muito tempo que a seletividade da separação apatita/calcita por flotação (com ácidos graxos em meio alcalino) é altamente influenciada pela presença de amido, que age como um depressor seletivo para calcita neste sistema. A literatura tem fornecido evidência experimental de que a habilidade depressora do amido pode estar relacionada à compatibilidade estérica entre as posições dos cátions (sítios cálcio) que estão presentes na superfície mineral e grupos hidroxilas da estrutura molecular do reagente. Este modelo foi denominado *Fitting Number Model* (FNM) e explica a maior seletividade da adsorção amido/calcita do que amido/apatita. FNM também prediz que o amido provavelmente adsorve mais fortemente em planos frontais (010) que em planos basais (001) de cristais de apatita e o objetivo deste trabalho é verificar se tal predição pode ser confirmada.

Medidas de potencial zeta, estudos de adsorção e testes de microflotação foram realizados com partículas de apatita de Cajati-SP. Determinações de ângulo de contato foram realizadas com planos basal ou frontal de cristais de apatita da mesma mina. Os resultados mostraram que amido adsorve espontaneamente sobre apatita por adsorção específica ($\Delta G_{ads} = -48$ kJ/mol).

Resultados dos testes de microflotação (pH = 10,5 e 75 mg/L de oleato de sódio) indicaram que a recuperação de apatita é altamente influenciada pela concentração de amido (C) na solução de flotação: ele deprime apatita somente quando $C > 75$ mg/L, uma concentração muito maior que aquelas observadas em usinas brasileiras. Em $C = 150$ mg/L, a recuperação de partículas que apresentam plano frontal predominante ($R_{frontal}$) foi menor que a recuperação de partículas que apresentam plano basal predominante (R_{basal}) com um nível de significância de 62%. Nesta única situação experimental, é possível dizer que $R_{frontal} < R_{basal}$, *id est*, $(79 \pm 5)\% < (85 \pm 8)\%$. Em $C \geq 300$ mg/L, R_{basal} não pode ser considerado maior que $R_{frontal}$, *id est*, amido deprime os planos frontal e basal.

Resultados de medidas de ângulo de contato de avanço (θ_a) realizadas sob as mesmas condições experimentais adotadas em testes de microflotação mostraram que, quando $C = 0$ mg/L, o plano frontal de cristal de apatita exibe θ_a maior que aquele exibido pelo plano basal. Entretanto, em $C \geq 75$ mg/L, θ_a exibidos pelo plano frontal são sistematicamente menores que aqueles exibidos pelo plano basal. Tal evidência experimental corrobora as predições feitas pelo *Fitting Number Model*.

ABSTRACT

It has long been recognized that the selectivity of the separation apatite/calcite by froth flotation (with fatty acids at alkaline medium) is highly influenced by the presence of starch that acts as a selective depressant for calcite in this system. Literature has provided experimental evidence that the depressing ability of starch could be related to steric compatibility between the positions of cations (calcium sites) that are present on the mineral surface and hydroxyl groups on the molecular structure of the reagent. This model was called *Fitting Number Model* (FNM) and explains the more selective adsorption starch/calcite than starch/apatite. FNM also predicts that starch is likely to adsorb more strongly onto frontal planes (010) than basal planes (001) of apatite crystals and the aim of this work is to verify whether such a prediction could be confirmed.

Zeta potential measurements, adsorption studies and microflotation tests were carried out with apatite particles from Cajati – SP. Contact angle determinations were carried out with either basal or frontal planes of apatite crystals from the same mine. The results have shown that starch adsorbs spontaneously onto apatite by specific adsorption ($\Delta G_{\text{ads}} = -48 \text{ kJ/mol}$).

Results from microflotation tests (pH = 10,5 and 75 mg/L of sodium oleate) indicated that apatite recovery is highly influenced by starch concentration very much higher than those observed at Brazilian mills. At $C = 150 \text{ mg/L}$, the recovery of particles that present predominant frontal plane (R_{frontal}) was lower than the recovery of particles that present predominant basal plane (R_{basal}) at a significance level of 62%. At this single experimental situation, it is possible to say that $R_{\text{frontal}} < R_{\text{basal}}$, *id est*, $(79 \pm 5)\% < (85 \pm 8)\%$. At $C \geq 300 \text{ mg/L}$, R_{basal} could not be considered higher than R_{frontal} , *id est*, starch depresses both frontal and basal planes.

Results from measurements of advancing contact angle (θ_a) carried out under the same experimental conditions adopted at microflotation tests have shown that when $C = 0 \text{ mg/L}$, frontal plane of apatite crystal exhibits θ_a higher than that exhibited by basal plane. However, at $C \geq 75 \text{ mg/L}$, θ_a exhibited by frontal plane are systematically smaller than those exhibited by basal plane. Such a experimental evidence corroborates the predictions made by *Fitting Number Model*.

ERRATA

Na página 49, onde se lê:

“vi. O produto que flutuou em TBE e afundou em IM foi exaustivamente lavado...”

Leia-se:

“vi. O produto que afundou em TBE e flutuou em IM foi exaustivamente lavado...”

Na página 74, onde se lê:

“ Os ensaios foram realizados em pH=10,5, favorecendo a adsorção de amido em apatita e apatita...”

Leia-se:

“ Os ensaios foram realizados em pH=10,5, favorecendo a adsorção de amido em apatita e calcita...”

Na página 87, onde se lê:

“3. ... Estes resultados confirmam a baixa afinidade deste depressor pela apatita...”

Leia-se:

“3. ... Estes resultados confirmam a menor afinidade estereoquímica deste depressor pela apatita...”

Na página 89, a referência [10] correta é:

[10] FUERSTENAU, M.C.; MILLER, J.D.; KUHN, M.C. **Chemistry of flotation**. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985. cap. 2, p. 15-33: Collectors and Collector Salts.

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS

LISTA DE FIGURAS

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	04
2.1. Flotação aniônica direta da apatita.....	04
2.2. Adsorção coletor/mineral.....	09
2.2.1. Quimissorção.....	13
2.2.2. Reação de superfície.....	14
2.2.3. Precipitação em solução.....	15
2.3. Determinação da natureza da adsorção – técnicas experimentais.....	17
2.3.1. Potencial zeta.....	17
2.3.2. Isotermas de adsorção.....	18
2.3.3. Espectroscopia no infravermelho.....	21
2.4. Seletividade na separação apatita/ganga.....	23
2.4.1. Sistema apatita/óxidos.....	23
2.4.2. Sistema apatita/silicatos.....	25
2.4.3. Sistema apatita/sais semi-solúveis.....	27
2.5. Amido como agente depressor.....	28
2.6. Características cristal químicas da apatita.....	35
2.6.1. Comportamento ótico da apatita.....	38
2.7. Estereoquímica e seletividade.....	44
3. MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1. Minerais utilizados: obtenção, preparação e caracterização.....	48
3.1.1. Apatita.....	48
3.1.2. Calcita.....	49
3.2. Soluções utilizadas.....	50
3.2.1. Agente coletor.....	50

3.2.2. Agente depressor.....	50
3.2.3. Reguladores de pH.....	51
3.2.4. Agente complexante.....	51
3.2.5. Solução tampão.....	52
3.3. Medidas de potencial zeta.....	52
3.3.1. Potencial zeta <i>versus</i> pH.....	52
3.3.2. Potencial zeta <i>versus</i> concentração de amido.....	53
3.4. Ensaio de adsorção de amido em apatita.....	54
3.4.1. Determinação do comprimento de onda ótimo.....	55
3.4.2. Determinação da concentração de amido.....	55
3.5. Ensaio de microflotação.....	56
3.5.1. Determinação da concentração ótima do coletor.....	58
3.5.2. Influência do amido na recuperação de apatita e calcita.....	59
3.6. Ensaio de microscopia ótica.....	60
3.6.1. Preparação das lâminas.....	61
3.6.2. Determinação do número de partículas a serem contadas (NT).....	62
3.7. Medidas de ângulo de contato.....	63
3.7.1. Preparação da seção polida.....	64
3.7.2. Determinação do ângulo de contato.....	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
4.1. Caracterização da amostra de apatita.....	67
4.2. Medidas de potencial zeta.....	67
4.3. Ensaio de adsorção de amido em apatita.....	69
4.3.1. Comprimento de onda ótimo.....	69
4.3.2. Isotermas de adsorção.....	70
4.4. Ensaio de microflotação.....	72
4.4.1. Concentração ótima do coletor.....	72
4.4.2. Influência do amido na recuperação de apatita e calcita.....	74
4.5. Ensaio de microscopia ótica.....	76

4.5.1. Quantificação da porcentagem de partículas de apatita que exibem plano basal (PB) ou plano frontal (PF) predominante por microscopia.....	76
4.5.2. Recuperação de PB e PF.....	77
4.6. Medidas de ângulo de contato.....	81
5. CONCLUSÕES.....	87
LISTA DE REFERÊNCIAS.....	89
ANEXOS	

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Agentes modificadores e suas funções.....	28
Tabela 2: Proporção de amilose e amilopectina de acordo com a fonte do amido.....	30
Tabela 3: Substituições na rede cristalina da fluorapatita.....	38
Tabela 4: Parâmetros Ft do amido e etilcelulose.....	45
Tabela 5: Condições adotadas para medidas de potencial zeta <i>versus</i> pH.....	53
Tabela 6: Condições para medidas de potencial zeta <i>versus</i> concentração de amido	53
Tabela 7: Concentrações do coletor oleato de sódio adotadas na microflotação.....	58
Tabela 8: Concentrações do amido adotadas na microflotação.....	60
Tabela 9: Relação das lâminas analisadas por microscopia ótica.....	62
Tabela 10: Condições adotadas nas medidas de ângulo de contato.....	65
Tabela 11: Composição química da apatita de Cajati-SP.....	67
Tabela 12: Valores de potencial zeta do amido em função do pH.....	68
Tabela 13: Valores de potencial zeta da apatita em função da concentração de amido.....	69
Tabela 14: Resultados dos ensaios de adsorção.....	70
Tabela 15: Flotabilidade da apatita em função da concentração do coletor.....	72
Tabela 16: Flotabilidade da apatita e da calcita em função da concentração do depressor.....	74
Tabela 17: Porcentagem de PB e PF, presentes nos produtos de flotação.....	76
Tabela 18: Estimativa do desvio padrão da porcentagem de PB e PF.....	77
Tabela 19: Recuperação de PB e PF.....	78
Tabela 20: Ângulos de avanço e retrocesso dos planos frontal e basal da apatita.....	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação do ângulo de contato entre uma bolha de ar e um sólido imerso em um líquido.....	5
Figura 2: Diagrama de distribuição de espécies do coletor oleato presentes em solução aquosa em função do pH.....	7
Figura 3: Flotabilidade de apatita em função do pH com oleato de sódio como coletor.....	8
Figura 4: Dupla camada elétrica. ϕ_M e ϕ_S correspondem aos potenciais da superfície mineral e da solução, respectivamente. ψ_β é o potencial eletrostático no PIH e ψ_d é o potencial no PEH (considerado o potencial zeta no plano de cisalhamento, ζ).....	11
Figura 5: Adsorção eletrostática do coletor aniônico.....	12
Figura 6: Modelo de coordenação oleato/fluorita.....	14
Figura 7: Isotermas de adsorção de oleato em apatita, fluorita e calcita em pH=9,5 e temperatura entre 20 e 25°C.....	16
Figura 8: Espectro infravermelho de poliestireno.....	22
Figura 9: Recuperação de magnetita, anatásio, perovsquita e apatita em função do pH na flotação com oleato de sódio 100mg/L.....	24
Figura 10: Recuperação de magnetita, anatásio, perovsquita e apatita em função do pH. Amido = 100 mg/L e oleato de sódio = 100 mg/L.....	25
Figura 11: Recuperação de silicatos e apatita em função do pH na flotação com oleato de sódio 100 mg/L.....	26
Figura 12: Modelo de adsorção química de um polímero depressor, onde X e Y representam seus grupos polares.....	29
Figura 13: Amilose e amilopectina.....	30
Figura 14: Hidratação dos sítios ligantes da apatita.....	32
Figura 15: Distribuição das espécies superficiais de apatita e densidade de	

adsorção em função do pH.....	32
Figura 16: Mecanismo de adsorção amido/apatita.....	33
Figura 17: Mecanismo de complexação entre amido e hidróxido de cálcio em solução.....	34
Figura 18: Distribuição dos átomos formadores da fluorapatita em sua rede cristalina.....	36
Figura 19: Representação da cela unitária da fluorapatita.....	37
Figura 20: Localização dos íons B (F ⁻ , OH ⁻ , Cl ⁻) na estrutura da apatita.....	37
Figura 21: Dispositivos polarizadores do microscópio petrográfico.....	39
Figura 22: Esquema do condensador.....	41
Figura 23: Figura de interferência de eixo ótico centrado.....	41
Figura 24: Formação da figura de interferência em minerais uniaxiais.....	42
Figura 25: Figura de interferência de eixo ótico não centrado.....	43
Figura 26: Figura de interferência relâmpago.....	44
Figura 27: Recuperação de calcita e apatita em função da concentração de amido (pH=10.2 e oleato = 15mg/dm ³).....	46
Figura 28: Recuperação de calcita em função da concentração de amido e etil-celulose (pH=10.2 e oleato = 15 mg/dm ³).....	47
Figura 29: Sistema de microflotação.....	57
Figura 30: Determinação do número significativo de contagem na quantificação dos planos cristalográficos da apatita.....	63
Figura 31: Seção polida contendo cristais de apatita que exibem planos basais e frontais. Os dois cristais indicados foram os adotados nas medidas de ângulo de contato.....	64
Figura 32: Absorbância da solução de amido 50 mg/L (pH = 10.5) em função do comprimento de onda.....	70
Figura 33: Isoterma de adsorção de amido em apatita linearizada pelo modelo de Freundlich. Temperatura = 28°C; pH = 10,5 e tempo de contato = 60 min.....	71

Figura 34: Isoterma de adsorção de amido em apatita linearizada pelo modelo de Langmuir. Temperatura = 28°C; pH = 10,5 e tempo de contato = 60 min.....	71
Figura 35: Flotabilidade de apatita em função da concentração de oleato (pH = 10,5).....	73
Figura 36: Flotabilidade de apatita e de calcita em função da concentração de amido (oleato = 75 mg/L, pH = 10,5).....	75
Figura 37: Recuperação de partículas de apatita que exibem planos basal ou frontal em função da concentração de amido (concentração de oleato = 75mg/L; pH = 10,5).....	78
Figura 38: Ângulos de contato apresentados pelo plano frontal da apatita em função da concentração de oleato. Concentração de amido = 0 mg/L e pH = 10,5....	82
Figura 39: Ângulos de contato apresentados pelo plano basal da apatita em função da concentração de oleato. Concentração de amido = 0 mg/L e pH = 10,5.....	82
Figura 40: Ângulos de contato apresentados pelo plano frontal da apatita em função da concentração de amido. Concentração de oleato = 75 mg/L e pH = 10,5..	83
Figura 41: Ângulos de contato apresentados pelo plano basal da apatita em função da concentração de amido. Concentração de oleato = 75 mg/L e pH = 10,5.....	83
Figura 42: Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de oleato. Amido = 0 mg/L e pH = 10,5.....	84
Figura 43: Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de amido. Oleato = 75 mg/L e pH = 10,5.....	85

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Descoberto acidentalmente em 1669 pelo alquimista alemão Brand na tentativa de se obter a pedra filosofal a partir de urina humana, o fósforo consta como o décimo elemento mais abundante na crosta terrestre [1, 2]. Desempenha importante papel na vida animal e vegetal, sendo necessário ao crescimento, manutenção e reprodução destas espécies [2].

Por ser um elemento muito reativo, o fósforo não se encontra livre na natureza, ocorrendo na forma de ortofosfatos, onde a apatita constitui o grupo mais comum dos minerais portadores de fósforo, seguido dos fosfatos de alumínio. Cerca de 80% do fosfato produzido mundialmente é utilizado na fabricação de fertilizantes minerais, 12% em detergentes, 5% em alimentação animal e o restante em variadas aplicações, como na indústria de alimentos, reagentes químicos, dentre outras [2, 3].

Grandes produtores como Estados Unidos, China, Marrocos, Tunísia e Jordânia possuem jazidas de origem sedimentar, sendo que nos Estados Unidos a concentração de fosfato é realizada por um processo bem estabelecido denominado Processo Crago. Já no Brasil, assim como na Finlândia, Rússia e África do Sul, o minério é de origem ígnea e, dependendo das associações mineralógicas, problemas de seletividade na separação apatita/ganga se apresentam e podem aumentar na ordem: óxidos < silicatos < sais semi-solúveis, necessitando de uma tecnologia de separação específica para cada caso (uma discussão mais detalhada é apresentada na seção 2.4).

No ano de 1998, o Brasil constava como o sétimo maior produtor mundial de fosfato, com uma produção de 4,4 milhões de toneladas/ano [3]. Esta posição de destaque deve-se muito ao desenvolvimento do Processo Serrana na década de sessenta, pois, além de gerar tecnologia necessária para a separação apatita/carbonatos através de

flotação aniônica direta em meio alcalino ($\text{pH} > 10$), utilizando-se ácido graxo como agente coletor e amido como agente depressor, tornando-se possível o aproveitamento de um recurso considerado não econômico na época (jazida do Morro da Mina); tal processo ainda serviu de tecnologia base para a concentração de minérios de outras jazidas brasileiras como Araxá, Tapira e Catalão [4].

Apesar de tal tecnologia representar grande avanço no aproveitamento econômico de minérios fosfáticos brasileiros, os problemas de seletividade não foram definitivamente solucionados. Assim, com a demanda crescente pelo mineral apatita, seus teores cada vez mais baixos nos minérios e refratariedade ao processo apresentada por minérios que exibem determinadas associações mineralógicas, o desenvolvimento de estudos com o intuito de melhorar a seletividade da separação apatita/ganga por flotação, ou seja, a eficiência do processo e/ou adequá-lo a cada depósito específico, tornou-se uma atividade imprescindível.

Compreender melhor os mecanismos de interação entre reagentes de flotação e superfície mineral, bem como conhecer suas estruturas, torna-se muito importante não só para escolha do sistema mais adequado, como para o desenvolvimento de reagentes mais seletivos.

Correia [5], utilizando modelagem molecular no estudo da influência das estruturas de dois depressores (amido e etilcelulose) na adsorção seletiva em calcita e apatita, desenvolveu um modelo denominado *Fitting Number Model* (FNM) que determina a compatibilidade estérica entre a estrutura de ambos minerais e espécies depressoras. Uma das indicações obtidas de tal modelo é de que o plano cristalográfico frontal (010) da apatita se mostrou mais compatível com o amido que o plano basal (001) (maiores detalhes na seção 2.7.).

O objetivo do presente trabalho é dar uma continuidade ao estudo realizado por Correia, comprovando a previsão realizada através do FNM com relação à

compatibilidade entre os planos frontal e basal da apatita e a molécula de amido. Para tal, serão realizados:

- i. Ensaios de microflotação com o coletor oleato de sódio e diferentes concentrações do amido (depressor);
- ii. Preparação de lâminas dos produtos dos ensaios de microflotação (flotado e afundado) para a posterior determinação da recuperação das partículas de apatita que exibem predominantemente plano frontal (R_{frontal}) ou basal (R_{basal}), através de microscopia ótica;
- iii. Medidas de ângulo de contato para a determinação da influência do amido no grau de hidrofobicidade dos planos frontal e basal de cristais de apatita.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Flotação aniônica direta da apatita:

Enquanto processos de separação mineral como densitária e magnética, baseiam-se em propriedades físicas das partículas; a flotação baseia-se nas propriedades químicas superficiais. A separação se dá pela diferença de afinidade por água exibida pelas superfícies das partículas do mineral útil e das de ganga e é conduzida em meio aquoso na presença de bolhas de ar. As bolhas, escoando através da suspensão aquosa (polpa) contendo as espécies minerais; colidem, aderem e transportam as partículas hidrofóbicas (partículas que repelem a água e possuem afinidade por substâncias apolares como ar atmosférico) para uma espessa camada de espuma que se forma no topo da suspensão, enquanto as partículas hidrofílicas (partículas que possuem afinidade por água) permanecem em solução, visto que colidem com as bolhas, mas não aderem às mesmas. A espuma é então removida do sistema, resultando na separação mineral. Quando se flota o mineral de interesse, o processo é denominado Flotação Direta, *mutatis mutandis*, é denominado Flotação Reversa [6].

Uma forma de se determinar o caráter hidrofóbico ou hidrofílico de um dado mineral é através de medidas de seu ângulo de contato (θ). Quando uma bolha de ar é colocada sobre uma superfície sólida plana em contato com um líquido, ela formará um certo ângulo de contato com esta superfície (figura 1). A magnitude de θ é dada pela equação Young-Dupré [7]:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad \text{Equação (1)}$$

onde γ_{SG} , γ_{SL} e γ_{LG} são as tensões interfaciais (energia livre superficial por unidade de área) das interfaces sólido/gás, sólido/líquido e líquido/gás, respectivamente. Quanto maior a magnitude do ângulo de contato, maior a hidrofobicidade do mineral, ou seja, maior a probabilidade da partícula mineral de aderir a bolhas de ar.

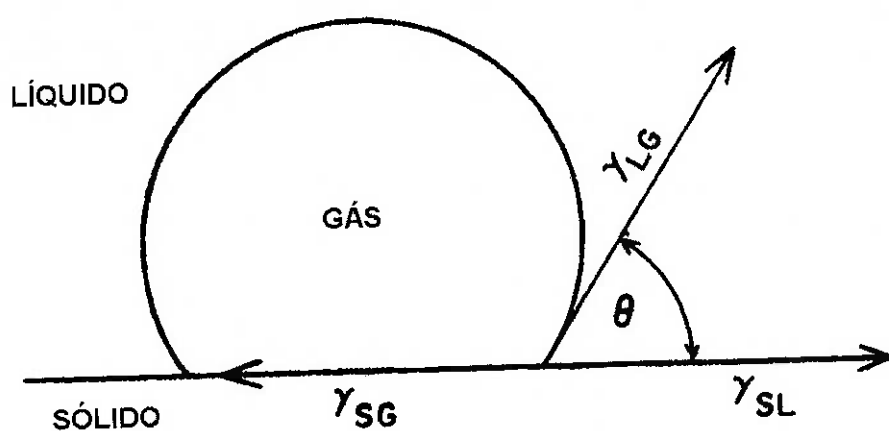


Figura 1: Representação do ângulo de contato entre uma bolha de ar e um sólido imerso em um líquido [7].

Em minérios brasileiros de fosfato, os minerais constituintes predominantes são os oximinerais: óxidos, silicatos e sais semi-solúveis. Estes minerais são caracterizados por apresentarem átomos de oxigênio em suas estruturas cristalinas, o que lhes confere uma hidrofílicidade natural devido à formação de pontes de hidrogênio entre estes átomos de oxigênio da superfície mineral e os átomos de hidrogênio das moléculas de água da polpa [8]. Assim sendo, na flotação direta da apatita, torna-se necessária a utilização de agentes coletores para a indução de hidrofobicidade.

Os coletores são reagentes constituídos de um grupo polar ligado a uma cadeia hidrocarbônica apolar. O grupo iônico é que determina a extensão de sua ionização e também seu sinal em solução, ou seja, catiônico (aminas) ou aniônico (carboxilatos,

sulfonatos, sulfatos, xantatos). É através deste grupo que o coletor interage com sítios da interface mineral/solução e lá se adsorvendo. A cadeia hidrocarbônica confere o caráter hidrofóbico ao conjunto, além de seu comprimento determinar a solubilidade do reagente no meio aquoso [9, 10].

Geralmente, a flotação de minerais do tipo sais semi-solúveis é realizada por coletores aniônicos tais como carboxilatos (ácidos carboxílicos e seus sabões) e sulfatos de alquila [11]. Estes reagentes estão propensos a sofrer dissociação, ionização ou hidrólise, dependendo do pH da solução. Os ácidos carboxílicos são fracos e apresentam $pK_a = 4,7 \pm 0,5$ [12].

O oleato de sódio — $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COONa$ — é um sal obtido a partir da saponificação do ácido oléico com NaOH. Por ser um sal proveniente de um ácido fraco, o oleato se hidrolisa em função do pH da solução, como indicado abaixo [10]:



Em $pH \cong 8$, há a presença de um complexo íon molecular ($RCOOH - RCOO^-$) na proporção 1:1 e do dímero $(RCOO)_2^-$ [10, 12]. A distribuição destas espécies em função do pH pode ser visualizada no diagrama da figura 2.

Dados da literatura [12] mostram que, empregando oleato como coletor, um máximo de flotabilidade é obtido a partir de pH 8 na flotação de apatita (figura 3). Este fenômeno estaria associado à presença do complexo íon molecular: a co-existência de espécies neutras e iônicas do coletor contribui para a formação de hemimicelas na superfície mineral, uma vez que a presença da espécie neutra diminui a repulsão entre os grupos iônicos do coletor, estabilizando a adsorção. Todavia, no pH em que a flotação de fosfatos no Brasil é conduzida, a espécie predominante é o ânion oleato.

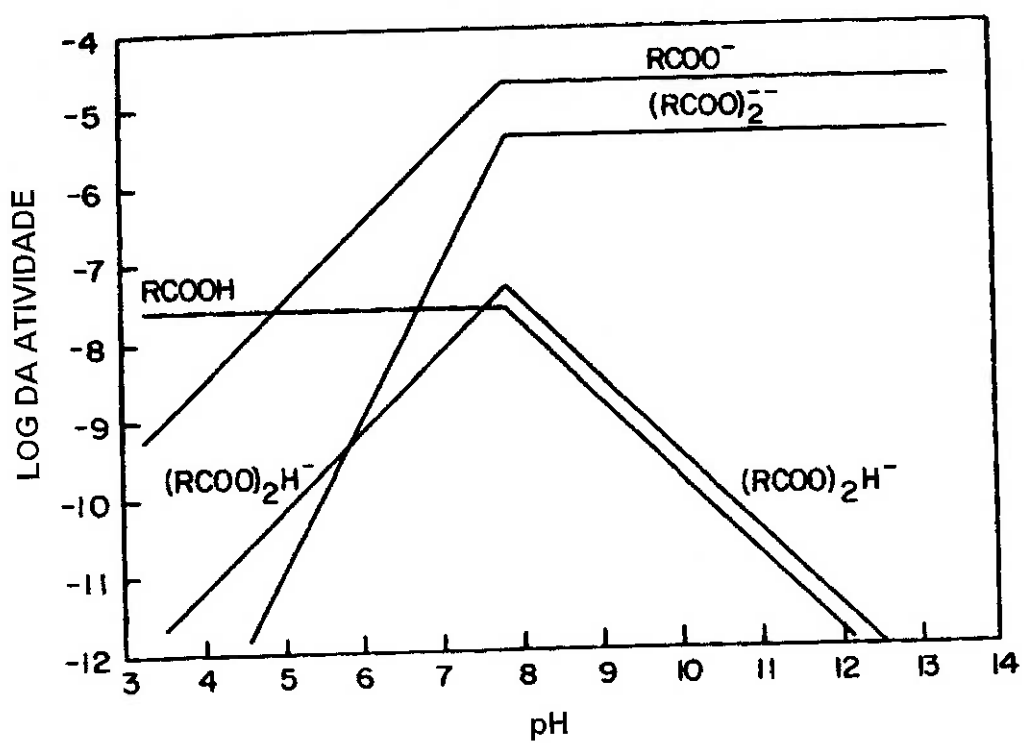


Figura 2: Diagrama de distribuição de espécies do coletor oleato presentes em solução aquosa em função do pH [10].

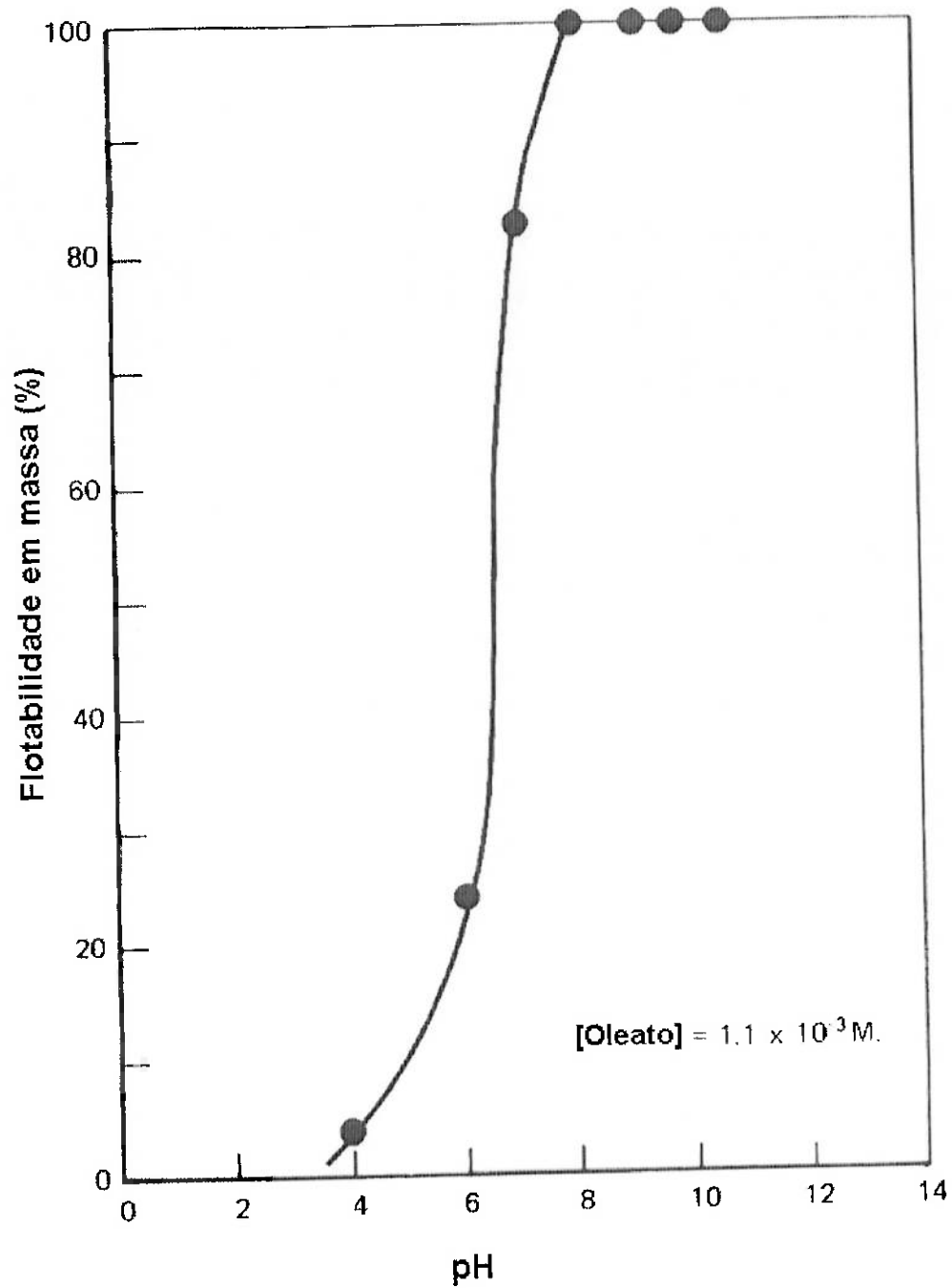


Figura 3: Flotabilidade de apatita em função do pH com oleato de sódio como coletor [12].

2.2. Adsorção coletor/mineral:

A adsorção, fenômeno que envolve o acúmulo de íons ou moléculas na região interfacial sólido/líquido, é governada por uma série de interações, envolvendo diversas variáveis do sistema como: potencial eletroquímico, solubilidade do sólido, propriedades da solução (pH, força iônica, temperatura), estrutura e propriedades químicas do adsorvato (substância que é adsorvida) e do adsorvente (substância que adsorve)[13].

A natureza elétrica da interface mineral/solução é um aspecto importante na flotação e deve ser conhecida para se compreender os mecanismos de adsorção de reagentes [14].

Durante o processo de cominuição, a formação de uma nova superfície mineral e sua interação com íons da fase aquosa (H^+ , OH^- e íons provenientes de sua rede cristalina) gera uma carga superficial [15]. Estes íons são chamados de íons determinadores de potencial (PDI) e a densidade de carga superficial (σ_0) é definida pela densidade de adsorção dos cátions e ânions determinadores de potencial. A atividade dos PDI em que $\sigma_0 = 0$ resulta o ponto de carga zero (PCZ) [14].

Segundo Dobiáš [15], a formação de carga superficial é controlada por dois mecanismos:

- i. Adsorção de dipolos na superfície mineral, seguida por parcial quimissorção de moléculas de água e dissociação do produto hidrolítico em função do pH;
- ii. Liberação preferencial de espécies iônicas da rede cristalina e re-adsorção de produtos hidrolíticos da rede.

Óxidos e alguns silicatos geralmente apresentam o primeiro mecanismo, enquanto sais semi-solúveis o segundo. Entretanto, dependendo da composição química e estrutura cristalina, os minerais podem desenvolver os dois mecanismos [15].

Para compensar a carga superficial e manter a eletroneutralidade, íons de sinal oposto à superfície (contra íons) concentram-se na interface mineral/ solução, resultando numa dupla camada elétrica.

Stern, em seu modelo de dupla camada elétrica, considerou que esta era formada por uma camada compacta de íons junto à superfície do sólido, seguida de uma camada difusa que se estende para o interior da solução. Apesar de Stern ter feito distinção entre os íons adsorvidos na superfície do sólido e os da camada difusa, foi Grahame que reconheceu a existência de dois planos de íons na camada compacta e a ocorrência de adsorção específica: o plano em que os íons não hidratados adsorvem especificamente é denominado plano interno de Helmholtz (PIH) e se situa a uma distância β da superfície (figura 4); enquanto que o plano de maior aproximação dos íons hidratados adsorvidos fracamente (não-especificamente) é conhecido como plano externo de Helmholtz (PEH) e se situa a uma distância d da superfície. A camada difusa começa a partir deste plano [16,17,18]

Deste modo, a adsorção de um surfatante (*) na superfície mineral pode ser de natureza não-específica ou específica. Na adsorção não-específica, a espécie coletora atua como contra íon na dupla camada elétrica do mineral (veja figura 5) [9]. A interação é fraca, libera energia inferior a -25 kJ/mol, ou seja, é facilmente reversível e se deve somente à atração eletrostática existente entre o grupo iônico do reagente e a superfície mineral opostamente carregados [18,19]. Neste caso, a carga superficial do mineral é o principal parâmetro controlador da flotação. A espécie química adsorvida não-especificamente é denominada 'eletrólito indiferente' e é incapaz de reverter o sinal do potencial zeta (ζ) da partícula, apesar de poder diminuir ou até mesmo zerar sua magnitude [8, 9].

(*) Substância constituída de um grupo funcional polar acoplado a uma cadeia hidrocarbônica que, devido a esta conformação molecular, adsorve em interfaces.

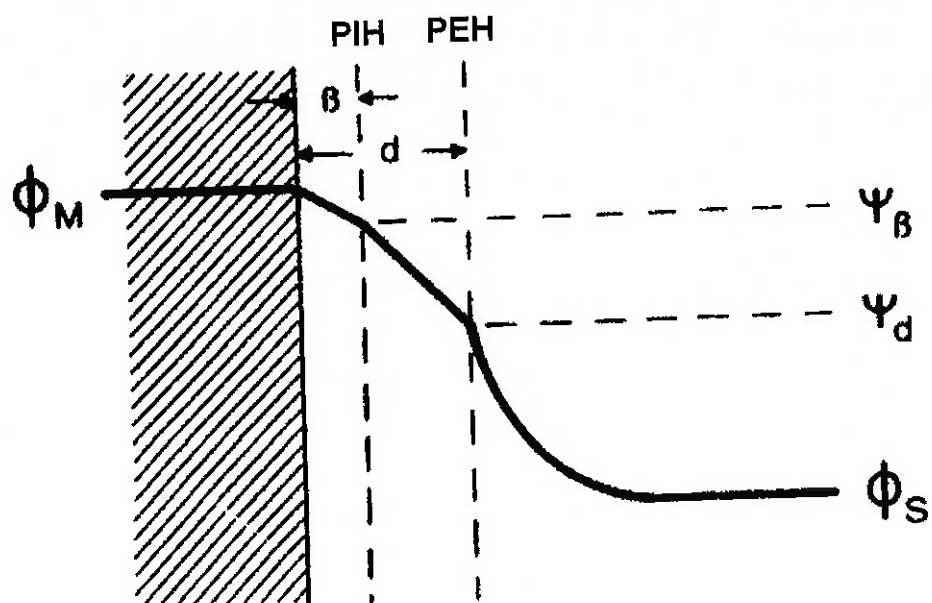


Figura 4: Dupla camada elétrica [18]. ϕ_M e ϕ_S correspondem aos potenciais da superfície mineral e da solução, respectivamente. ψ_B é o potencial eletrostático no PIH e ψ_d é o potencial no PEH (considerado o potencial zeta no plano de cisalhamento, ζ).

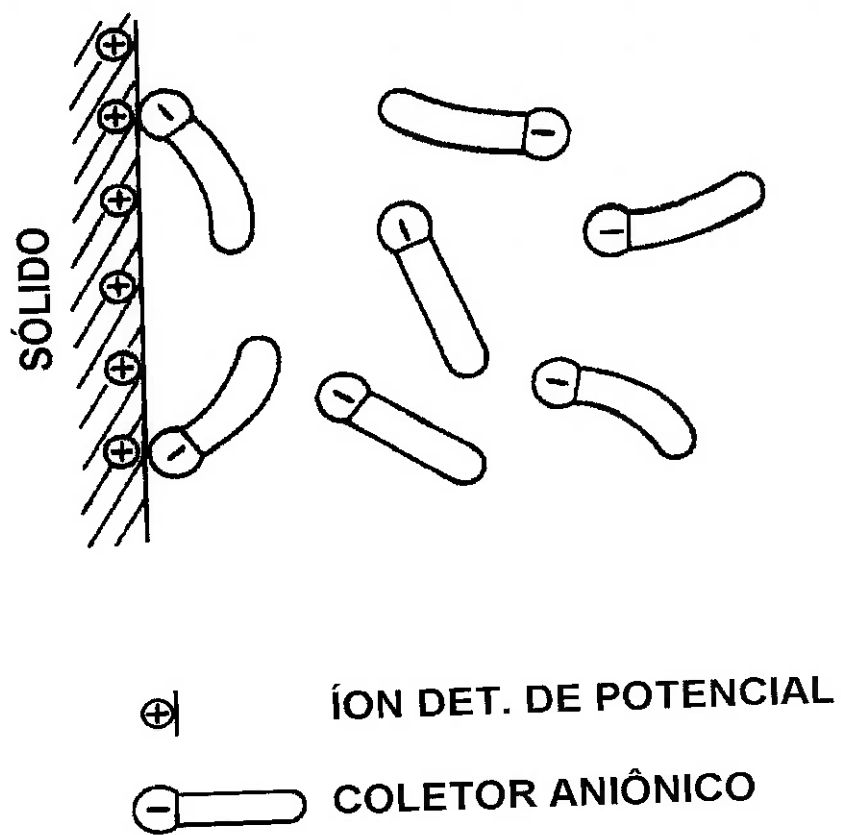


Figura 5: Adsorção eletrostática do coletor aniônico [9].

Na adsorção específica, a interação entre o íon coletor e o mineral decorre de interações químicas (quimissorção), libera energia superior a -40 kJ/mol e é de difícil reversão, pois resulta a formação de uma nova substância química, podendo ocorrer mesmo quando a superfície mineral está carregada similarmente ao íon coletor [14,18,19]. Dependendo do caráter do íon adsorvido, o sinal do potencial zeta pode ser revertido [9,18]. Critérios de solubilidade e química da solução são parâmetros controladores da flotação neste tipo de adsorção, pois determinam a formação e estabilidade da nova substância formada na interface mineral solução [7].

Três mecanismos de interação foram propostos por Finkelstein [20] para o sistema oleato de sódio/minerais da família dos sais semi-solúveis, que também podem ser aplicados para óxidos e silicatos: quimissorção, reação de superfície e precipitação na solução.

2.2.1. Quimissorção:

A quimissorção constitui uma interação entre ânions coletores e cátions superficiais da rede cristalina. Como visto anteriormente, trata-se de uma adsorção específica e, portanto, de difícil dessorção: possível apenas com lixiviação ácida. Tal interação é de grande interesse para flotação, uma vez que a adsorção do coletor se torna mais seletiva quando há uma interação coletor/mineral específica [9].

Em virtude de a quimissorção ser uma interação direta coletor/sítio interfacial, espera-se que ocorra em monocamada e, quanto mais compacta esta for, maior o caráter hidrofóbico resultante do sistema coletor/partícula mineral [11]. Neste sentido, alguns minerais do tipo sais semi-solúveis, como calcita e dolomita, não se enquadram perfeitamente neste mecanismo devido à sua alta solubilidade, ou seja, elevada troca de íons da rede cristalina com a solução, reduzindo a estabilidade da monocamada. Apatita, fluorita e barita, por serem menos solúveis, são mais susceptíveis a quimissorção.

Miller [11], em seus estudos de adsorção, propôs o seguinte modelo de coordenação entre oleato e fluorita (figura 6), baseando-se na relação de 2:1 (sítios cálcio da fluorita:carboxilato) encontrada em ensaios de adsorção.

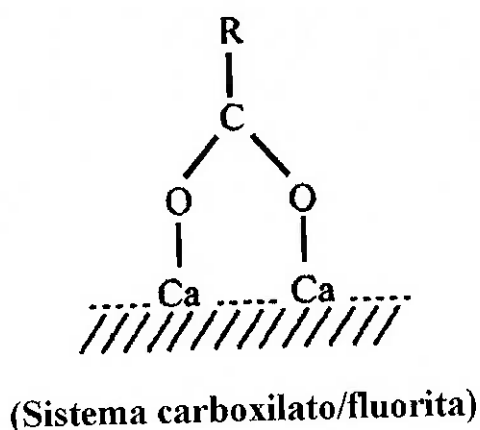


Figura 6: Modelo de coordenação oleato/fluorita [11].

2.2.2. Reação de superfície:

Em virtude da solubilidade natural que caracteriza os minerais semi-solúveis, cátions metálicos de sua rede cristalina (principalmente Ca^{2+} e Mg^{2+}) são liberados para o meio aquoso, reagindo com o coletor a uma distância muito próxima à superfície, formando um sal hidrofóbico. À medida que o limite de solubilidade deste sal é atingido, ocorre um aumento na densidade de empacotamento do precipitado superficial, inicialmente bidimensional, resultando em uma substância tridimensional; ou seja, uma "crosta" delgada que poderá recobrir a partícula mineral total ou parcialmente. Tal tipo de interação possui dessorção intermediária: o precipitado pode ser removido por água quente (100°C), mas não por ultrassom [8,11,17].

2.2.3. Precipitação em solução:

Caracteriza-se pela formação de sal coloidal, em solução, através da interação entre os ânions oleato e cátions metálicos. Tal precipitado hidrofóbico se agrega às partículas minerais presentes por aglomeração [11,17]. Deste modo, a hidrofobização das partículas minerais é controlada pelos mecanismos previstos pela teoria DLVO.

A adsorção é fraca - já que o sal coloidal agrega-se à superfície mineral por forças atrativas de van der Waals - e de fácil dessorção: remoção pode ser realizada por ultrassom e escubagem [8]. Obviamente este mecanismo é muito pouco seletivo.

A precipitação de oleato de cálcio, tanto em solução quanto na superfície, é dependente de seu produto de solubilidade ($K_{ps} = 10^{-15,6}$) e do pH da solução - somente quando o produto de solubilidade do oleato de cálcio for ultrapassado é que ocorrerá precipitação [8]. Se a razão de dissolução e difusão dos cátions Ca^{2+} provenientes do mineral para o seio da solução for mais rápida que a difusão do coletor rumo à superfície, poderá ocorrer preferencialmente precipitação em solução em vez de reação de superfície [7]. Leal Filho [8] apresenta evidências experimentais de que a forma como o coletor é adicionado ao sistema de flotação (*in natura versus* saponificado) influencia na seletividade da separação apatita/quartzo.

Torna-se importante ressaltar que os três mecanismos podem ocorrer ao mesmo tempo para um dado sistema oleato/oximineral e a predominância de um deles determinará o grau de dessorção e o grau de hidrofobicidade da partícula mineral [8].

A isoterma obtida por Miller [11] (figura 7) em seus estudos de adsorção ilustra bem a ocorrência destes três mecanismos citados acima para o sistema oleato/sais semi-solúveis. Nela, a variação da densidade de adsorção de ânions oleato na superfície dos minerais fluorita, calcita e apatita, em função da concentração de equilíbrio do coletor, mostra que:

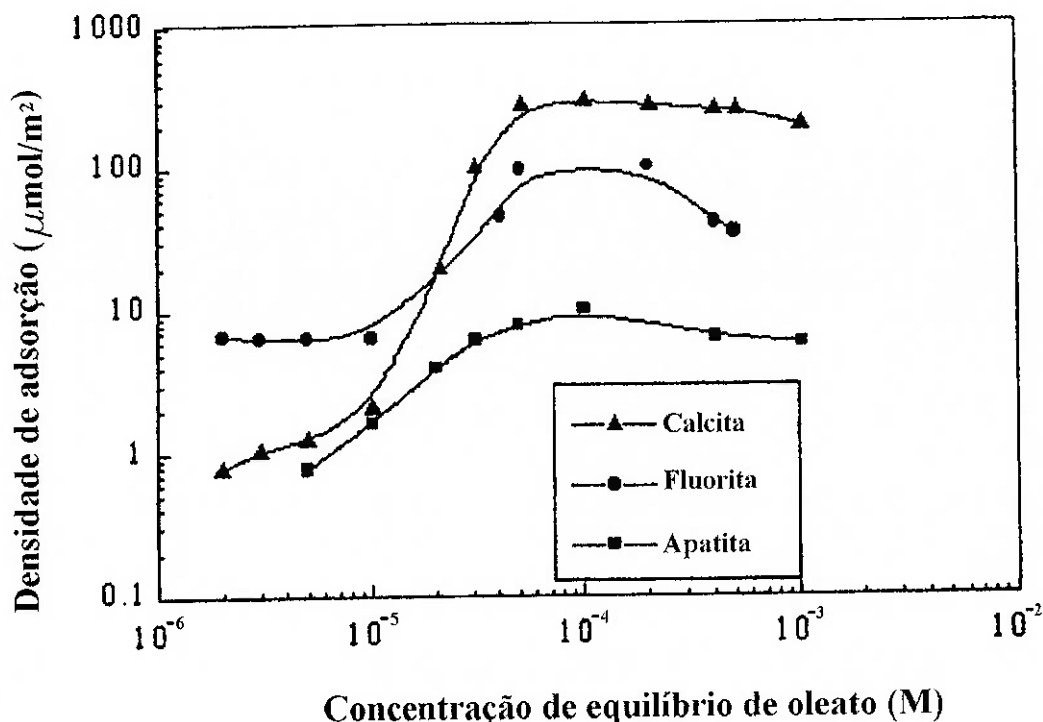


Figura 7: Isotermas de adsorção de oleato em apatita, fluorita e calcita em pH=9,5 e temperatura entre 20 e 25°C [11].

- i. Em baixa concentração de oleato ($< 5 \cdot 10^{-5}$ M) a precipitação de oleato de cálcio não é favorecida e o mecanismo de adsorção predominante é quimissorção. A compatibilidade estérica entre mineral e coletor é que governa a densidade de adsorção. Neste sentido, fluorita é o mineral que sofre maior adsorção dos íons oleato, seguida pelos minerais calcita e apatita;
- ii. Em concentrações mais altas do oleato ($> 1 \cdot 10^{-4}$ M), os mecanismos de precipitação superficial e precipitação em solução seguida de aglomeração assumem papel predominante. Assim, a solubilidade dos minerais é que controla a densidade de adsorção e calcita ($pK_{ps} = 8,4$) passa a sofrer maior

adsorção do coletor, seguida pelos minerais fluorita ($pK_{ps} = 10,3$) e apatita ($pK_{ps} = 118$).

2.3. Determinação da natureza da adsorção – técnicas experimentais:

Diversos estudos encontrados na literatura [21, 22, 23] vêm utilizando medidas de potencial zeta e isotermas de adsorção como ferramentas para se elucidar a natureza da adsorção coletor/mineral, assim como depressor/mineral. Uma vez que quimissorção gera novas substâncias químicas na interface mineral/solução, técnicas de espectroscopia no infravermelho também vêm sendo utilizadas com sucesso.

2.3.1. Potencial zeta:

O conhecimento do potencial zeta (ζ) – definido como a diferença de potencial entre o plano de cisalhamento (próximo ao plano externo de Helmholtz) e o seio da solução quando a fase sólida está se movendo com relação à fase líquida – é importante para a interpretação do processo de adsorção [15].

O potencial zeta pode ser obtido de medidas eletrocinéticas, sendo que a técnica mais utilizada é a eletroforese: aplicando-se um campo elétrico a suspensões de partículas finamente divididas em um meio líquido, as partículas se movem em uma direção determinada por sua carga (carga superficial mais a carga da porção fixa da dupla camada). Assim, o potencial zeta ξ pode ser obtido da mobilidade eletroforética μ , por meio da equação de Smoluchowski, que é válida para partículas mais grossas imersas em meio aquoso que exiba alta força iônica [14]:

$$\mu = \varepsilon \zeta / 4\pi\eta \quad \text{Equação (3)}$$

onde ε e η são os valores da constante dielétrica e viscosidade do líquido, respectivamente, e $\pi = 3,1416$.

O potencial zeta de partículas pode ser determinado, automaticamente, pelo equipamento Zetasizer 3000 da Malvern, que mede a mobilidade das partículas por espalhamento laser e a converte em potencial zeta pela equação 4, utilizando o fator de correção adequado ao diâmetro das partículas e à força iônica da suspensão [24].

$$\zeta = [(2\mu\eta) / (3\varepsilon)] \times F \quad \text{Equação (4)}$$

sendo F um fator de correção.

Variações no sinal ou magnitude do potencial zeta experimentadas por partículas minerais na presença de reagentes de flotação indicam a ocorrência de interação mineral/reagente, lembrando que uma interação de natureza não-específica é incapaz de reverter o sinal do potencial zeta, enquanto que uma de natureza específica é capaz.

2.3.2. Isotermas de adsorção:

Assim como a determinação de potencial zeta, isotermas de adsorção também são utilizadas para avaliar a natureza da adsorção mineral/reagentes de flotação. As isotermas de adsorção são representações gráficas da influência da concentração do adsorvato no processo de adsorção, a uma temperatura constante.

A) Isoterma de Freundlich:

A isoterma de Freundlich correlaciona a quantidade do material adsorvido com sua concentração em solução pela seguinte equação empírica [25]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{Equação (5)}$$

onde q_e é a massa do adsorvato por unidade de massa do adsorvente no equilíbrio, C_e é a concentração de equilíbrio do adsorvato em solução, K_F e n são constantes. Este modelo

é aplicado para quimissorção (interação específica) e não assume equivalência energética dos sítios de adsorção (supõe um decréscimo logarítmico da entalpia de adsorção com o aumento do grau de cobertura do sólido).

Através do gráfico $\log q_e$ versus $\log C_e$, os valores de K e n podem ser obtidos do coeficiente angular e da intersecção da reta com o eixo das ordenadas, respectivamente.

$$\log q_e = \log K_F + 1/n \log C_e \quad \text{Equação (6)}$$

B) Isoterma de Langmuir:

A isoterma de Langmuir é baseada nas seguintes hipóteses [19, 26]:

- i. A adsorção se faz em monocamada, ou seja, a quantidade da espécie adsorvida não cresce indefinidamente com a concentração;
- ii. Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros (possuem mesma afinidade pelo coletor) e a superfície é uniforme;
- iii. A interação entre adsorvato deve ser suficientemente forte para impedir o deslocamento de moléculas adsorvidas ao longo da superfície;
- iv. Interações laterais entre as moléculas de adsorvato são negligenciadas.

O processo de adsorção é assumido como uma reação química [16]:



onde A é o adsorvato, S é um sítio de adsorção vazio e AS é um sítio ocupado pelo adsorvato. A constante de equilíbrio é descrita como:

$$K = \frac{\theta}{(1-\theta)C_e} \quad \text{Equação (8)}$$

onde θ é a fração molar de sítios ocupados e $(1-\theta)$ é a fração molar de sítios livres. Assumindo q_m como a quantidade adsorvida quando a interface está totalmente coberta por uma monocamada e q_e como a adsorção à concentração C_e :

$$\theta = q_e / q_m \quad \text{Equação (9)}$$

substituindo θ na equação 8 pela equação 9, teremos uma das versões da isoterma de Langmuir:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Kq_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{Equação (10)}$$

Um gráfico de C_e/q_e em função de C_e será linear e os valores de q_m e K poderão ser obtidos do coeficiente angular e da intersecção da reta com o eixo das ordenadas.

A partir do valor de K , a mudança de energia livre para o processo de adsorção (ΔG_{ads}) pode ser calculado através da equação 11 [25]:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K \quad \text{Equação (11)}$$

A determinação da entalpia de adsorção (ΔH_{ads}) é muito útil para distinguir entre adsorção física e adsorção química. Valores menos negativos que -25 kJ/mol indicam interação não-específica, pois este tipo de adsorção envolve baixas energias de interação (forças eletrostáticas e de van der Waals). Já interação específica (quimissorção), por envolver um forte grau de interação, apresenta valores de entalpia mais negativos do que cerca de -40 kJ/mol [19].

A entalpia de adsorção pode ser determinada através da equação:

$$\ln K = \ln K' - \frac{\Delta H_{\text{ads}}}{RT} \quad \text{Equação (12)}$$

onde T é a temperatura em Kelvin, R é a constante universal dos gases e K' é uma constante de adsorção (L/mol). O valor de ΔH_{ads} é obtido pelo coeficiente angular do gráfico de $\ln K$ em função de $1/T$. Assim, ensaios de adsorção em diferentes temperaturas devem ser executados para a construção deste gráfico [25].

Tendo em mãos os valores de ΔG_{ads} e ΔH_{ads} , o valor de entropia pode ser determinado pela equação:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad \text{Equação (13)}$$

2.3.3. Espectroscopia no infravermelho:

Espectroscopia no infravermelho tem sido uma técnica valiosa para a determinação das interações entre minerais e reagentes. Uma vez que permite obter informações sobre a estrutura molecular e ligações químicas, tem sido usada para fazer um estudo da natureza do complexo superficial formado na quimissorção.

Todas as moléculas são compostas por átomos unidos por ligações químicas. A estrutura das moléculas não é rígida e o movimento de seus átomos é constituído de duas componentes: vibrações de estiramento e de dobramento. Por possuírem frequência de mesma grandeza (de 10^{12} a 10^{14} Hz), as vibrações atômicas das moléculas interagem com a radiação infravermelha, aumentando sua amplitude. Entretanto, uma vez que os níveis de energia vibracionais de uma molécula são quantizados, só será absorvido

aquele feixe infravermelho que possuir a frequência exata requerida para elevar o nível de uma determinada ligação. Assim, quando uma amostra é irradiada por um feixe infravermelho, cuja frequência seja mudada continuamente, a molécula absorverá determinadas frequências requeridas para estirar ou dobrar suas diferentes ligações, enfraquecendo a intensidade do feixe. O registro gráfico da intensidade da radiação infravermelha transmitida em função do número ou comprimento de onda dará uma curva que mostra bandas de absorção e é conhecida como espectro infravermelho (figura 8), utilizado na determinação da estrutura e das ligações químicas da amostra [27].

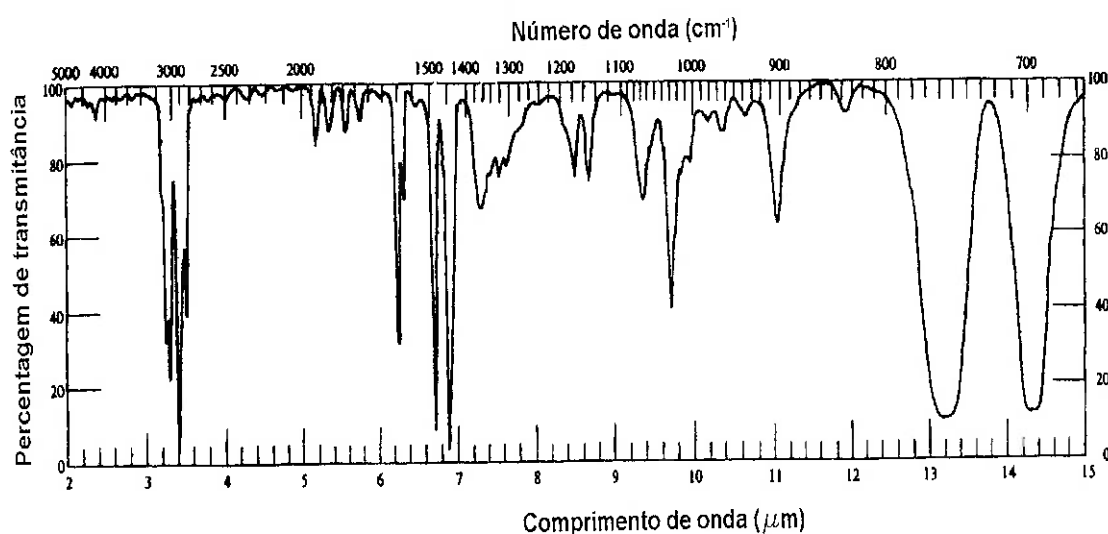


Figura 8: Espectro infravermelho de poliestireno [27].

2.4. Seletividade na separação apatita/ganga:

No processo de concentração dos minérios de fosfato do Brasil, apatita necessita ser separada de minerais de ganga que também são oximinerais. Problemas de seletividade na separação apatita/ganga podem aumentar na ordem: óxidos < silicatos < sais semi-solúveis.

Óxidos (como perovsquita, magnetita, anatásio) e silicatos (como micas, diopsídio, quartzo) estão presentes como minerais de ganga predominantemente em minérios de Minas Gerais e Goiás, enquanto carbonatos (sais semi-solúveis) estão presentes principalmente no minério de Cajati - SP [8]. Barita, outro sal semi-solúvel, é um mineral de ganga característico dos minérios de Araxá - MG, Catalão - GO e Serrote - SP.

2.4.1. Sistema apatita/óxidos:

A seletividade da separação apatita *versus* óxidos por flotação com oleato de sódio foi estudada por Leal Filho [28]. De acordo com aquilo que se ilustra na figura 9, pode-se observar que:

- i. Apatita e perovsquita, portadores de sítios metálicos Ca^{2+} , apresentam desempenho muito semelhante em toda a faixa de pH testada, indicando sério problema de seletividade;
- ii. Anatásio e magnetita, portadores de Ti^{4+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} , apresentam alta recuperação somente em $\text{pH} \leq 10,5$. Devido ao fato da flotação de fosfato no Brasil ocorrer predominantemente nesta faixa de pH ($9,5 \leq \text{pH} \leq 11,5$), problemas de seletividade também são esperados.

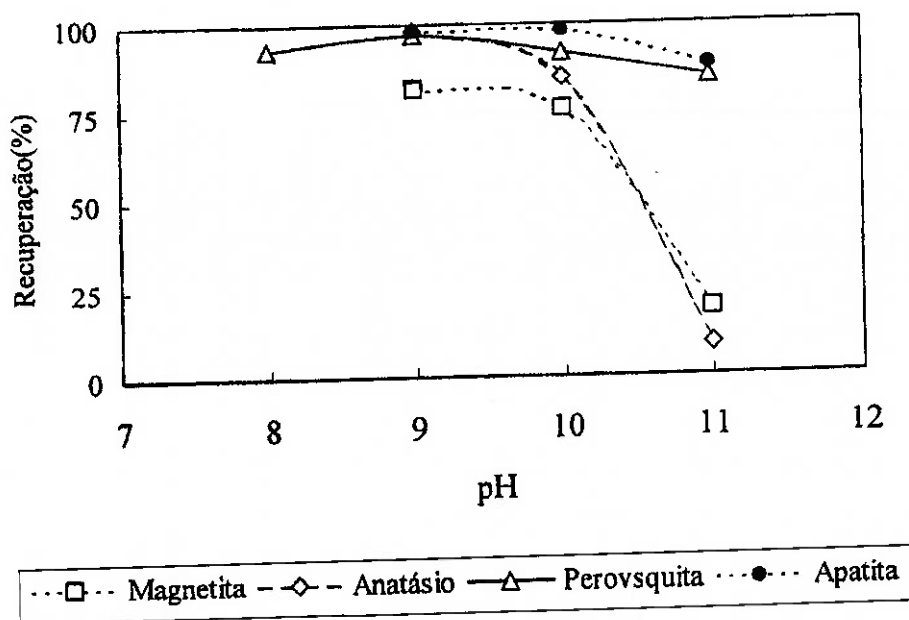


Figura 9: Recuperação de magnetita, anatásio, perovsquita e apatita em função do pH na flotação com oleato de sódio 100mg/L [28].

Embora os óxidos interajam com o coletor oleato, competindo com a apatita, a separação apatita/óxidos não é problemática devido ao fato desses minerais serem facilmente deprimidos por amido, principalmente em $\text{pH} > 10$ (figura 10).

Uma exceção é o mineral perovsquita, que não sofre uma depressão apreciável. Presume-se que, assim como a apatita, este mineral não apresente compatibilidade estérica com o amido [28].

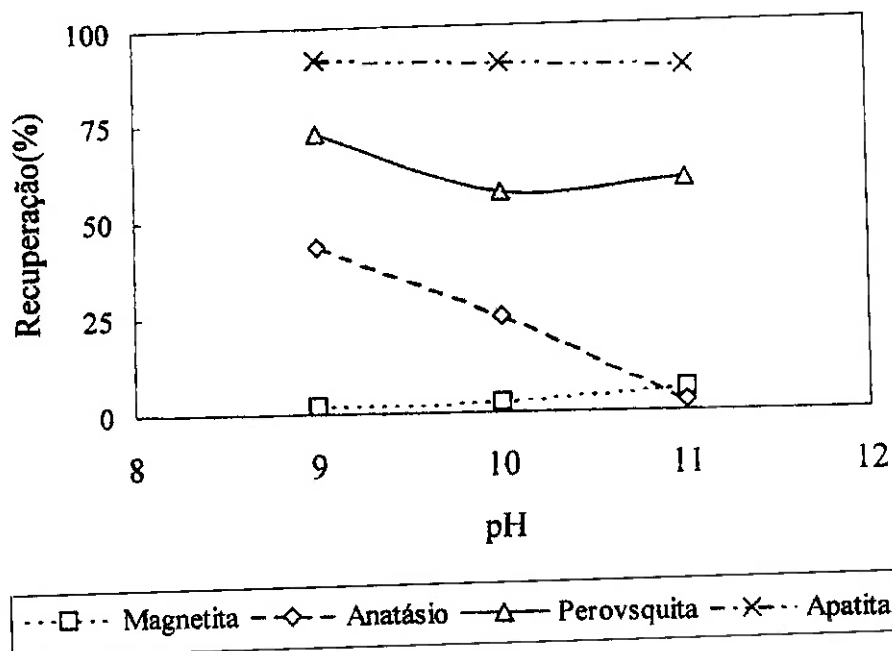


Figura 10: Recuperação de magnetita, anatásio, perovskita e apatita em função do pH. Amido = 100 mg/L e oleato de sódio = 100 mg/L [28].

Além disso, torna-se importante acrescentar que a separação magnética de alto campo/gradiente constitui uma importante etapa complementar para a separação dos minerais portadores de ferro como magnetita e hematita.

2.4.2. Sistema apatita/silicatos:

O comportamento de flotação com oleato de sódio *versus* pH para os minerais apatita e silicatos típicos de minérios brasileiros de fosfato foi estudado por Leal Filho [28] e apresentado na figura 11, onde podemos dividir os minerais de ganga da família dos silicatos em dois grupos:

- i. Minerais que apresentam abundância de sítios metálicos em sua superfície, como ortosilicatos (schorlomita) e piroxênios (diopsídio) são capazes de interagirem com o coletor e competirem com apatita;
- ii. Minerais da família dos filosilicatos (micas) ou tectosilicatos (quartzo) apresentam superfícies mais ricas em SiO^- e muito pobres em cátions metálicos. Devido a isto, não interagem com o coletor, apresentando baixa recuperação.

Como visto na figura 11, a cristaloquímica dos silicatos influencia sua interação com oleato de sódio. Tal fenômeno é discutido com detalhe nas referências [28, 29,30].

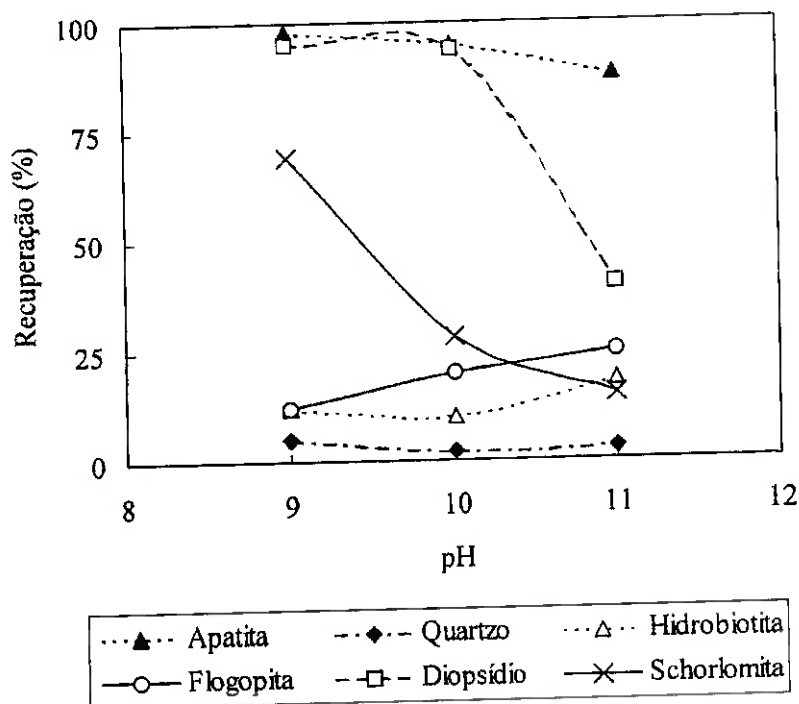


Figura 11: Recuperação de silicatos e apatita em função do pH na flotação com oleato de sódio 100 mg/L [28].

Por outro lado, a literatura [8, 28] apresenta evidências experimentais inequívocas de que a presença de íons na polpa (como Ca^{2+} e Mg^{2+}) promovem a ativação destes minerais: Em pH alcalino, estes cátions apresentam-se na forma de hidróxi-complexos CaOH^+ e MgOH^+ que interagem com a superfície das micas e quartzo, tornando-os capazes e interagirem com o coletor oleato. Neste caso, o amido se mostra ineficiente em deprimir a ganga silicática e se faz necessário o uso de agentes que complexam os íons ativadores em solução ou a utilização de coletores mais tolerantes à presença destes íons metálicos. Um exemplo deste tipo de coletor é o Berol 867, produzido pela Akzo Nobel e utilizado com sucesso há 14 anos na flotação do fosfato de Cajati-SP [4].

2.4.3. Sistema apatita/sais semi-solúveis:

No sistema apatita/sais semi-solúveis, é importante destacar duas situações típicas de minérios de fosfato brasileiros: apatita/barita e apatita/carbonatos.

O mineral barita é um sal semi-solúvel portador de cátions Ba^{2+} em sua rede cristalina. Assim, os sítios bário o tornam capaz de interagir especificamente com o coletor aniônico oleato de sódio e competir com a apatita pelas bolhas de ar, diluindo o concentrado apatítico. O controle deste contaminante é feito pela flotação prévia da barita no processo de beneficiamento, uma vez que sua depressão com amido não é satisfatória. O coletor utilizado nesta flotação prévia é o cetil estearil sulfato de sódio [31].

O sistema apatita/carbonatos é o que apresenta maiores problemas de seletividade, pois [32]:

- i. Tanto apatita quanto carbonatos (calcita, dolomita) possuem íons cálcio como sítios ativos da superfície, resultando em uma interação de mesmo nível com oleato;

- ii. A maior solubilidade dos minerais calcita e dolomita gera íons em solução (Ca^{2+} e Mg^{2+}) que, além de promoverem a precipitação do íon coletor, ainda modificam propriedades interfaciais da apatita, afetando sua flotabilidade.

A solução destes problemas seria o uso de coletores mais seletivos ou agentes modificadores. A tabela 1 traz uma relação de agentes modificadores e suas funções em um sistema de flotação para apatita [4].

Tabela 1: Agentes modificadores e suas funções [4].

AGENTES MODIFICADORES		
Classificação	Função	Substâncias
Reguladores de pH	Controlar variáveis como carga superficial, solubilidade, reações de hidrólise, etc.	Soda cáustica, carbonato e bicarbonato de sódio, silicato de sódio.
Moduladores da composição iônica da polpa	Complexam ou precipitam íons presentes na polpa, evitando a interação destes com a superfície mineral e/ou com reagentes.	Carbonato e bicarbonato de sódio, gás carbônico, EDTA, zeólitas.
Depressores	Adsorvem seletivamente sobre a superfície dos minerais de ganga, tornando-os hidrofílicos.	Polissacarídeos, polifenóis, silicato de sódio.

2.5. Amido como agente depressor:

Depressores são introduzidos no sistema de flotação para promoverem separação seletiva, reagindo com os sítios superficiais de minerais que não se deseja flotar e impedindo os coletores de reagirem com estes minerais pela formação de espécies

hidrofílicas superficiais. Baldauf e Schubert [21] apontam como pré-requisitos para adsorção específica e seletiva de um agente depressor:

- i. Presença de vários grupos polares ativos na molécula depressora e
- ii. Formação de ligações químicas desses grupos polares com a superfície mineral (figura 12).

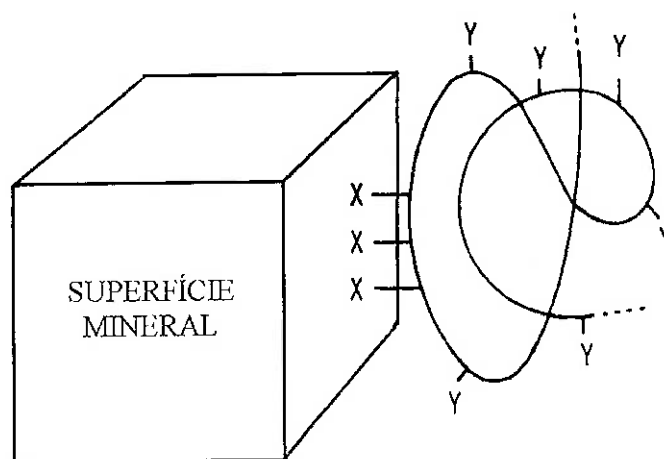


Figura 12: Modelo de adsorção química de um polímero depressor, onde X e Y representam seus grupos polares [33].

Amido é utilizado como agente depressor desde 1931, quando Lange o patenteou como depressor seletivo na separação de fosfato/quartzo [22]. É um polissacarídeo constituído por duas frações poliméricas (figura 13) [34]:

Amilose: é um polímero linear onde os monômeros D-glicose estão unidos por ligações glicosídicas α (1 \rightarrow 4);

Amilopectina: altamente ramificada, os monômeros D-glicose estão unidos por ligações α (1 \rightarrow 4) e nos pontos de ramificação as ligações glicosídicas são do tipo α (1 \rightarrow 6).

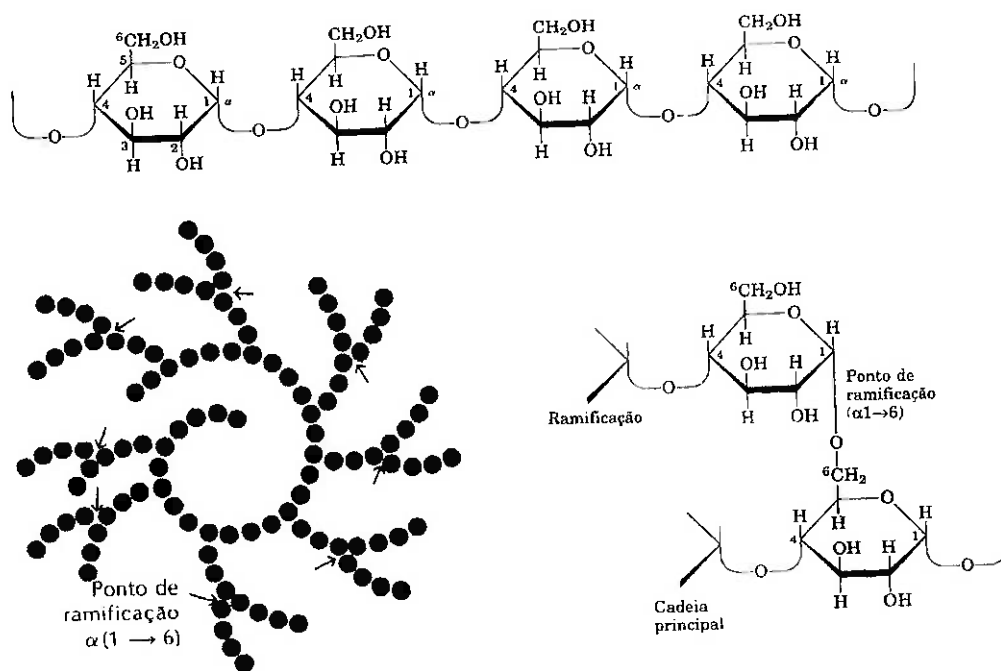


Figura 13: Amilose e amilopectina [34].

A percentagem de cada fração pode variar de acordo com a fonte do amido:

Tabela 2: Proporção de amilose e amilopectina de acordo com a fonte do amido.

Fonte	Amilose (%)	Amilopectina (%)
Milho ceroso (waxy)	0-3	97-100
Mandioca	17	83
Arroz	17	83
Batata	20	80
Trigo	25	75
Milho	27	73

As moléculas de amido possuem muitos grupos hidroxilas expostos, responsáveis por seu caráter hidrófilo. Em solução aquosa, estes grupos $-OH$ apresentam ionização ($pK \sim 12$), gerando carga negativa em sua estrutura molecular em pH alcalino [5].

Estudos realizados por Leal Filho [32] indicam que o amido apresenta melhor desempenho quando comparado aos modificadores orgânicos: carboxi-metilcelulose, goma guar e tanino, na flotação aniônica direta do carbonatito de Jacupiranga com ácido graxo como coletor. Dentre as espécies de amido testadas – ceroso, padrão e gritz – o ceroso se mostrou mais efetivo.

Correia [5], através de modelagem molecular, demonstrou que o amido é mais efetivo que etilcelulose para deprimir calcita, devido a uma maior compatibilidade estérica (seção 2.7).

A interação entre o amido e a superfície mineral é alvo de intensos estudos e, no decorrer dos anos, novas conclusões enriqueceram e até mesmo derrubaram conclusões antigas. Na adsorção de amido em minerais portadores de cálcio como sítio ativo superficial, vários autores [22, 35, 36] apontam a quimissorção como principal mecanismo de interação, além de contribuições menos relevantes como pontes de hidrogênio e interação eletrostática.

Em solução aquosa, a primeira reação de superfície que ocorre na apatita é a hidratação de sítios ligantes (figura 14). A protonação e desprotonação dos sítios hidratados é que induzirá a acidez e alcalinidade da superfície e, portanto, o pH desempenha papel chave na complexação superficial [37].

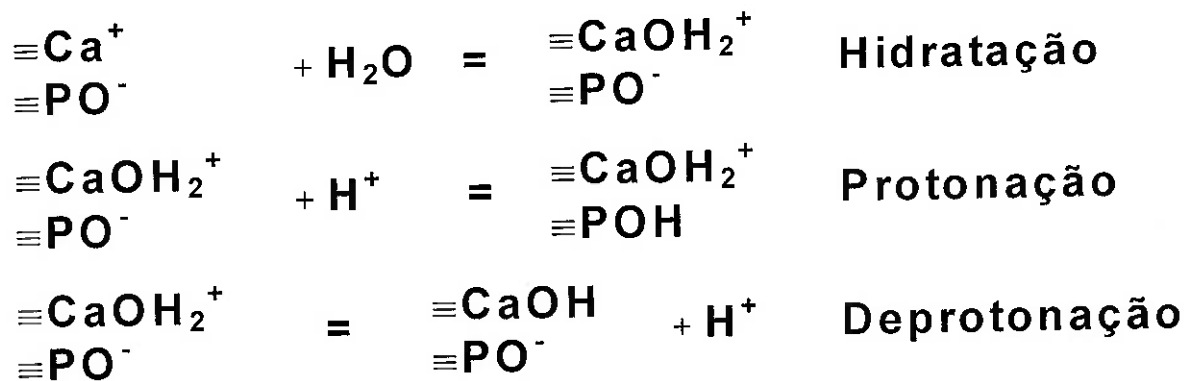


Figura 14: Hidratação dos sítios ligantes da apatita [37].

Em seus estudos, Raju [22] demonstraram que a densidade de adsorção de dextrina (polissacarídeo da mesma natureza do amido) em apatita é dependente do pH e que máxima adsorção ocorre em pH em que a superfície mineral está hidroxilada (figura 15), ou seja, a dextrina não interage com cátions metálicos e sim com hidróxidos metálicos.

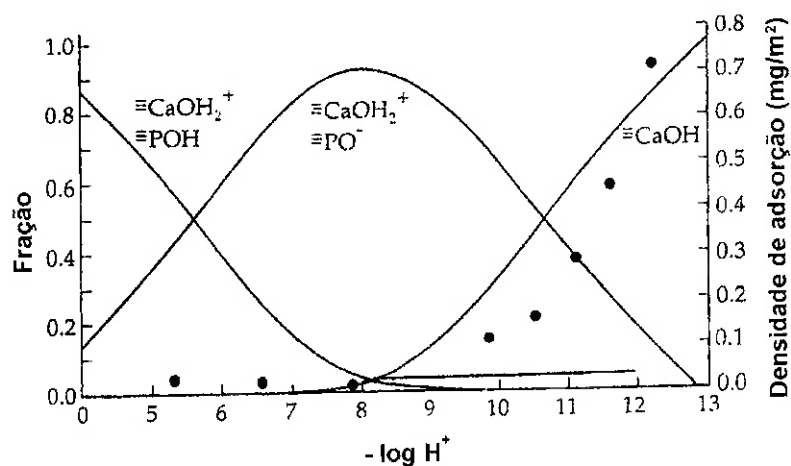


Figura 15: Distribuição das espécies superficiais de apatita e densidade de adsorção em função do pH [22].

Um mecanismo de complexação química (figura 16) foi proposto, baseando-se nas seguintes observações:

- i. Dextrina interage com hidróxidos metálicos, mas não com cátions metálicos;
- ii. Dextrina interage com sítios hidroxil metálicos em pH abaixo de seu pH de ionização, indicando um mecanismo do tipo OH/MOH – onde OH representa os grupos hidroxilas da dextrina e MOH o hidróxido metálico. Neste caso, os sítios hidroxil metálicos ionizam os grupos hidroxila da dextrina, facilitando o ataque em sítios eletrofilicos.
- iii. Medidas de pH durante a reação de complexação indicam que este não variou, reforçando o mecanismo proposto.

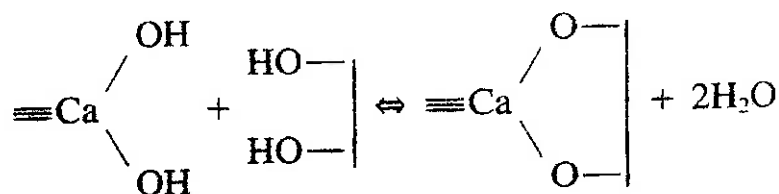


Figura 16: Mecanismo de adsorção amido/apatita [22].

Cada unidade D-glicose possui três grupos hidroxilas em sua estrutura, como esquematizado na figura 7. Embora complexação envolvendo apenas dois grupos hidroxilas situados nas posições C2 e C3 tenha sido estudada por pesquisadores, Raju [35] realizaram um estudo de complexação de dextrina envolvendo também o terceiro grupo hidroxila situado na posição C6. Complexos com estequiometria de 2:3 (dextrina : íon metálico divalente), implicando a participação do terceiro grupo hidroxila, foram identificados. Um mecanismo de complexação entre dextrina e hidróxido de cálcio foi proposto (figura 17).

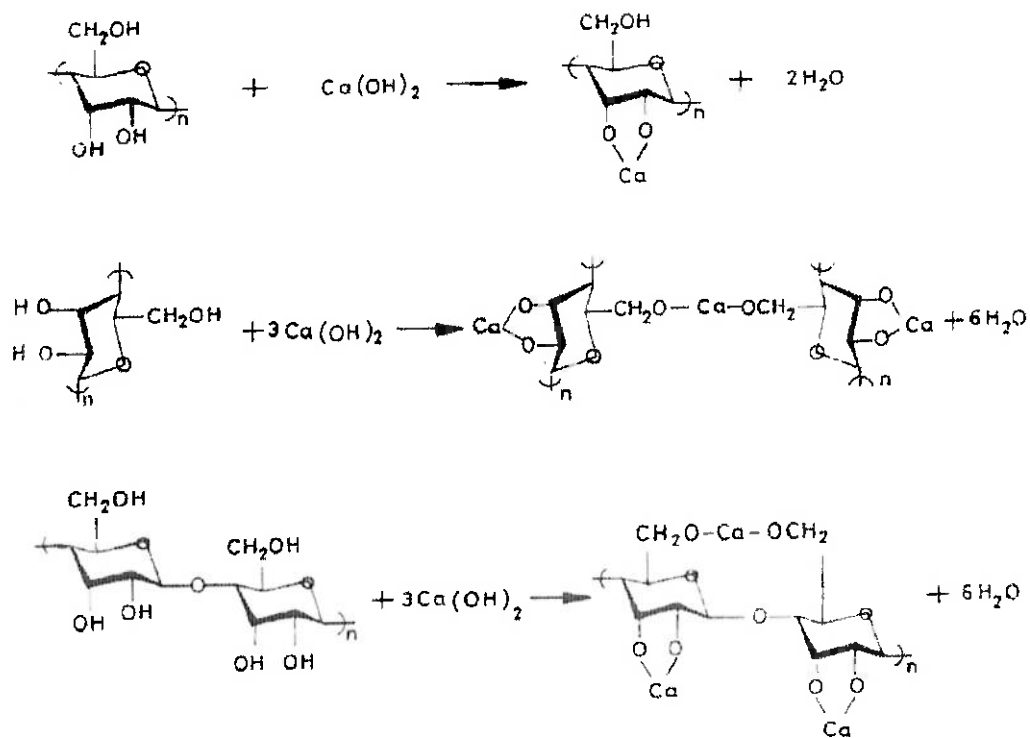


Figura 17: Mecanismo de complexação entre amido e hidróxido de cálcio em solução [35].

Torna-se importante lembrar que, em um sistema de flotação, reagentes hidrofílicos e hidrofóbicos estão juntos em solução e competem pelos sítios ativos das superfícies minerais. Em seus estudos de adsorção entre amido, constituintes do amido e calcita, Khosla e Biswas [23] concluíram que:

- Amilopectina compete com o coletor por sítios da superfície, diminuindo a adsorção deste;

- ii. Amilose co-adsorve com o coletor, ficando as espécies coletoras aprisionadas dentro da estrutura helicoidal;
- iii. Amido e coletor adsorvem na interface mineral/solução, entretanto o efeito depressor ocorre pelo fato das moléculas de amido serem maiores, dominando as do coletor.

2.6. Características cristaloquímicas da apatita:

Como já citado, o fósforo não se encontra como elemento livre na natureza devido sua alta reatividade. Ocorre em minerais sob a forma de íon ortofosfato (PO_4^{3-}), estrutura mais estável deste elemento nas condições normais de oxidação da superfície terrestre [2]. Existe uma grande variedade de minerais fosfatados – aproximadamente 300 – entretanto, o grupo das apatitas é o que compreende os mais abundantes [38].

As apatitas pertencem ao sistema hexagonal e apresentam fórmula química geral $\text{M}_5(\text{AO}_4)_3\text{B}$, onde M é geralmente um cátion divalente, enquanto AO_4 e B são ânions tri e monovalentes, respectivamente [39].

A fluorapatita, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$, representa o mineral mais importante deste grupo e a distribuição de seus átomos constituintes na estrutura cristalina pode ser visualizada na figura 18. Nota-se a presença de dois tipos de íons cálcio – Ca_I e Ca_{II} – diferindo em suas posições na rede cristalina. O plano de projeção da figura é perpendicular à direção cristalográfica (001). Os íons Ca_I estão situados em eixos ternários Z, perpendiculares a este plano, nas cotas $Z = 0$ e $Z = 1/2$ (assumindo o plano de projeção em $Z = 0$) e cada um destes íons coordena-se com 9 átomos de oxigênio. Átomos de fósforo ocorrem em planos de simetria existentes nas cotas $Z = 1/4$ e $Z = 3/4$ e ligam as colunas $\text{Ca}_I - \text{O}$ através da formação de tetraedros PO_4^{3-} com 4 átomos de oxigênio de colunas vizinhas. Desta forma, como pode ser observado na figura, estes elementos formam os contornos de hexágonos regulares, sendo os vértices ocupados por Ca_I .

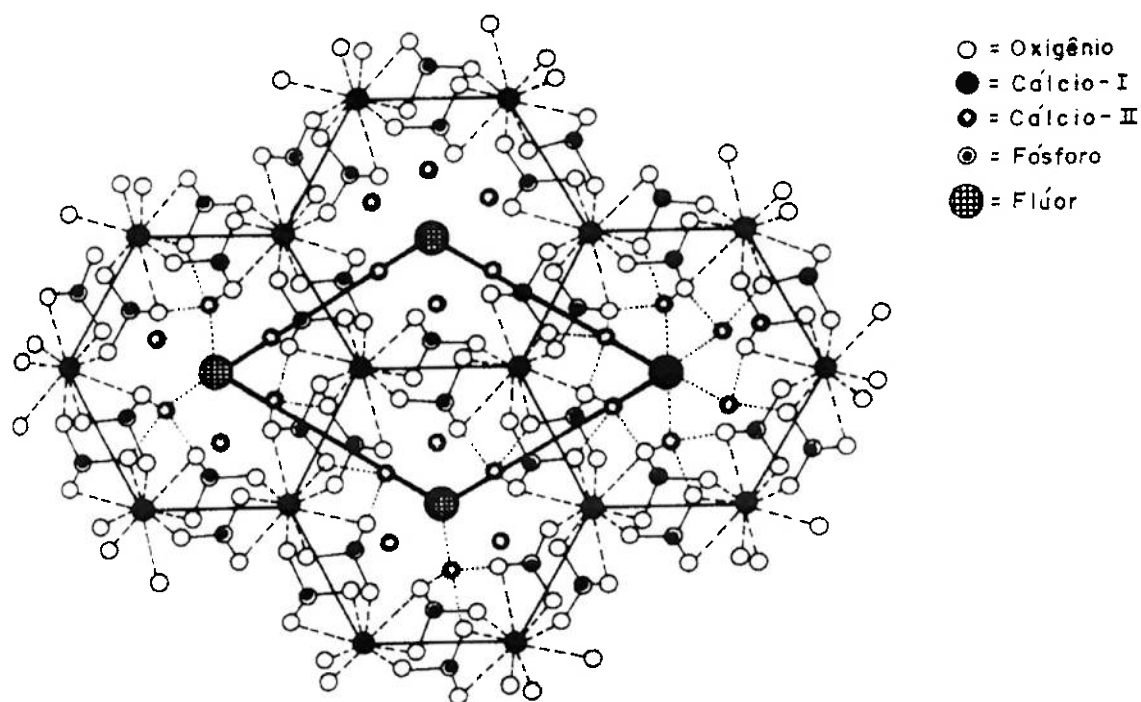


Figura 18: Distribuição dos átomos formadores da fluorapatita em sua rede cristalina [4].

Os íons F^- situam-se em eixos senários localizados no centro destes hexágonos. Os íons Ca_{II} ocorrem em planos perpendiculares a estes eixos senários, situados nas mesmas cotas dos íons flúor, ou seja, $Z = 1/4$ e $Z = 3/4$ e constituem os vértices de um triângulo equilátero. A cela unitária da fluorapatita constitui um prisma regular de base rombóide com os parâmetros de cela $a = 9,37 \text{ \AA}$ e $c = 6,88 \text{ \AA}$ (figura 19) [4].

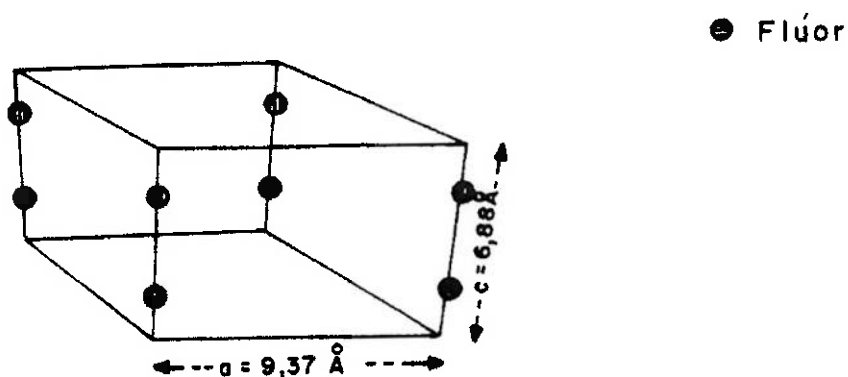


Figura 19: Representação da cela unitária da fluorapatita [4]

A substituição parcial do F^- , na fluorapatita, por Cl^- ou OH^- pode gerar as variedades cloroapatita e hidroxiapatita, respectivamente. As principais diferenças estruturais entre as três espécies ocorrem devido as diferentes localizações dos íons F^- , Cl^- e OH^- ao longo do eixo senário, como pode ser observado na figura 20 [40].

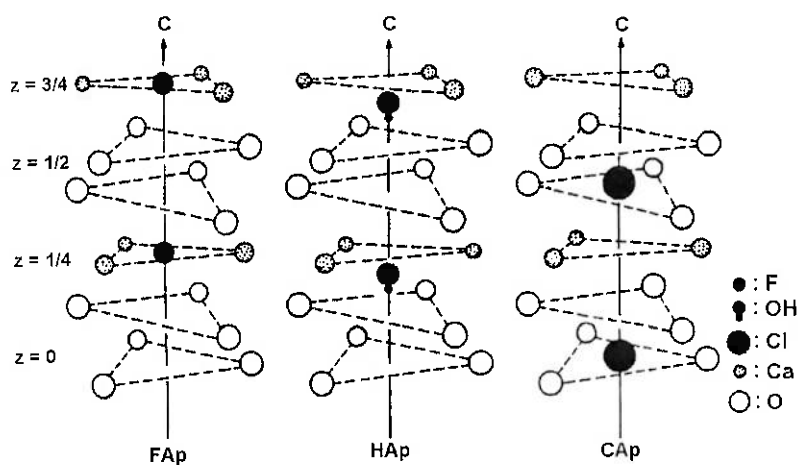


Figura 20: Localização dos íons B (F^- , OH^- , Cl^-) na estrutura da apatita [40].

Uma variedade de outras substituições menores é possível na complexa estrutura cristalina da apatita – ver tabela 3 - e muitos destes elementos traços são importantes no tratamento de solos com fertilizantes fosfatados [2].

Tabela 3: Substituições na rede cristalina da fluorapatita [40].

Posição	Fluorapatita	Substituições
M	Ca	Pb, Cd, Sr, Ni, Eu, Al, Y, La, Ce, Na, K.
A	P	As, V, Cr, Si, C, Al, S, Re.
B	F	OH, Cl, Br, I, O, N, CO ₃ , H ₂ O, □ (vacância).

Algumas substituições podem causar alterações nas propriedades superficiais do mineral, por gerar mudanças na rede cristalina e/ou composição química, fazendo com que respostas ao processo variem de depósito a depósito e até mesmo dentro de um mesmo depósito, o que pode resultar em perda de seletividade.

2.6.1. Comportamento ótico da apatita:

Por pertencer ao sistema hexagonal, a fluorapatita é um mineral anisotrópico uniaxial. Quando um raio de luz atravessa um mineral anisotrópico transparente, este sofre o fenômeno de dupla refração, ou seja, ele se refrata originando dois raios – ordinário e extraordinário - que vibram em planos perpendiculares entre si, propagam com velocidades diferentes e possuem distintos índices de refração. Nos minerais uniaxiais, entretanto, ocorre uma direção (denominada eixo ótico e paralela ao eixo cristalográfico c) na qual o mineral se comporta isotropicamente; isto é, não se verifica o fenômeno de dupla refração e todos os raios que propagam paralelamente a esta direção têm a mesma velocidade [41].

Todo microscópio petrográfico possui dois dispositivos polarizantes: o polarizador e o analisador (figura 21). O polarizador está situado entre a fonte de luz e o porta-amostra (platina). Ao atravessá-lo, a luz se torna plano polarizada e vibra ao longo de uma direção somente (p. ex. leste-oeste). O analisador está posicionado de forma que pode analisar o feixe de luz depois deste ter passado pela amostra. Ao atravessá-lo, a luz transmitida pela amostra vibra ao longo de uma direção perpendicular àquela do polarizador (p. ex. norte-sul) [42]. Quando polarizador e analisador estão inseridos juntos no circuito óptico do microscópio, diz-se que a amostra é analisada sob nicóis cruzados.

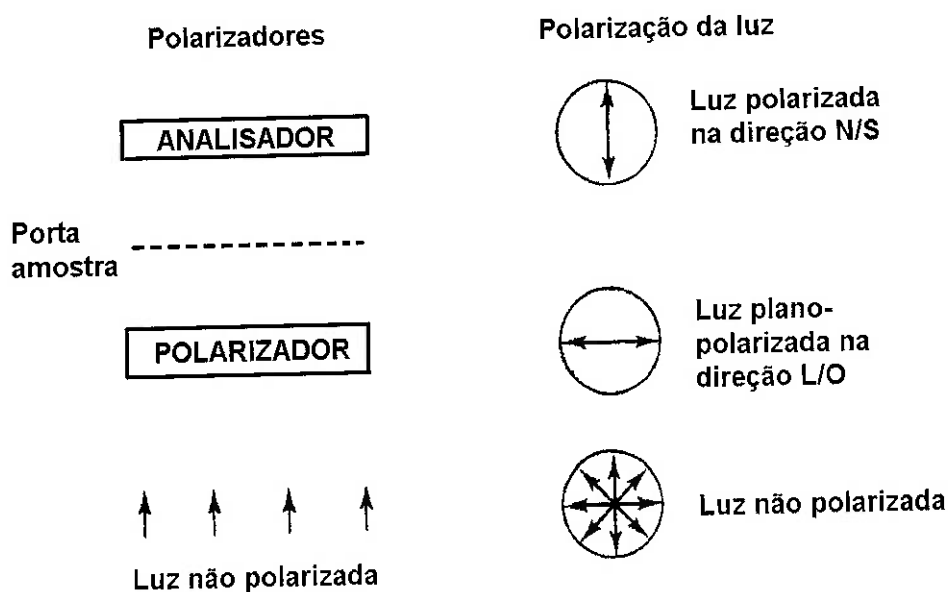


Figura 21: Dispositivos polarizadores do microscópio petrográfico [42].

A seção basal de um mineral uniaxial analisada sob nicóis cruzados não afetará a polarização da luz, nem mesmo em uma rotação de 360° da amostra, pois esta viajará através do mineral paralelamente ao eixo ótico. Nenhuma luz atingirá as lentes oculares, pois a que passa pelo polarizador é totalmente eliminada pelo analisador. Assim, a seção permanecerá extinta em uma completa rotação da platina [41,42].

Em qualquer outra seção (frontal ou oblíquo), o feixe de luz sofrerá dupla refração e resultará em dois raios polarizados que vibram perpendicularmente entre si. Somente os componentes norte-sul destes raios atravessarão o analisador e a amostra estará iluminada. Quando as direções de vibração dos dois raios coincidem com as dos dispositivos, a luz que consegue atravessar o polarizador é eliminada pelo analisador e o mineral apresenta extinção. Quando as direções de vibração formam ângulo de 45° com as dos dispositivos, a luminosidade da amostra é máxima [41,42].

Além dos polarizadores, o microscópio petrográfico apresenta outro dispositivo denominado condensador móvel, que pode ser inserido ou afastado de sua posição diretamente abaixo da amostra. É por meio da utilização deste dispositivo que se obtém figuras de interferência do mineral analisado, tornando-se possível a determinação de suas orientações cristalográficas [43].

O condensador é uma lente altamente convergente que concentra os raios de luz que passam pelo polarizador, fazendo com que eles atravessem a amostra de forma divergente (figura 22). Deste modo, os raios percorrem espessuras diferentes no mineral (mesmo que este apresente uma espessura uniforme) e o efeito gerado pela amostra sobre estes raios dependerá da relação com o eixo ótico e da direção destes. Tais efeitos podem ser visualizados através de figuras de interferência, que são imagens telescópicas da fonte de luz convergente, que passou através da amostra situada entre nicóis cruzados, ampliadas pelo uso de uma lente Amici-Bertrand [43].

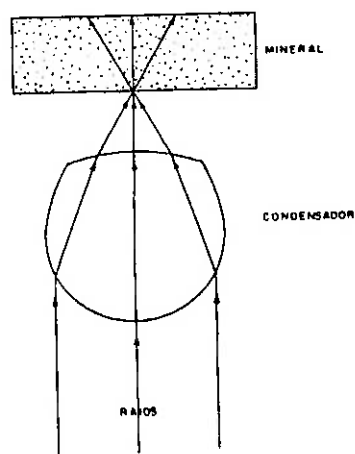


Figura 22: Esquema do condensador [41].

A) Figura de eixo óptico centrado:

Partículas de apatita que apresentam plano basal predominante (PB), ou seja, possuem eixo óptico perpendicular à platina, originam figura de interferência do tipo eixo óptico centrado (figura 23).

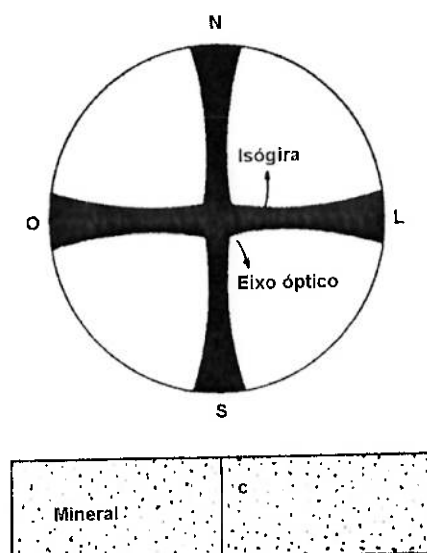


Figura 23: Figura de interferência de eixo óptico centrado [37].

Os raios de luz que atravessam o grão mineral são divergentes e formam várias superfícies cônicas concêntricas com relação ao eixo ótico (figura 24). A luz que atravessa a seção em C é paralela ao eixo ótico e não é duplamente refratada, sendo eliminada pelo analisador e formando o centro escuro da figura. A uma pequena distância do centro, o trajeto da luz passa a ser inclinado ao eixo ótico e sofre dupla refração, originando o raio extraordinário (e') e o raio ordinário (o). Assim, como pode ser visto na figura 24, os raios que possuem suas direções de vibração paralelas aos planos de vibração dos polarizadores tornam-se extintos, formando a cruz escura da figura de interferência (isóginas). Os demais raios possuem direções de vibração não coincidentes com as dos polarizadores e não são extintos. Sob a rotação da platina, a figura não exhibe mudança, uma vez que o eixo ótico não muda de posição [41,43].

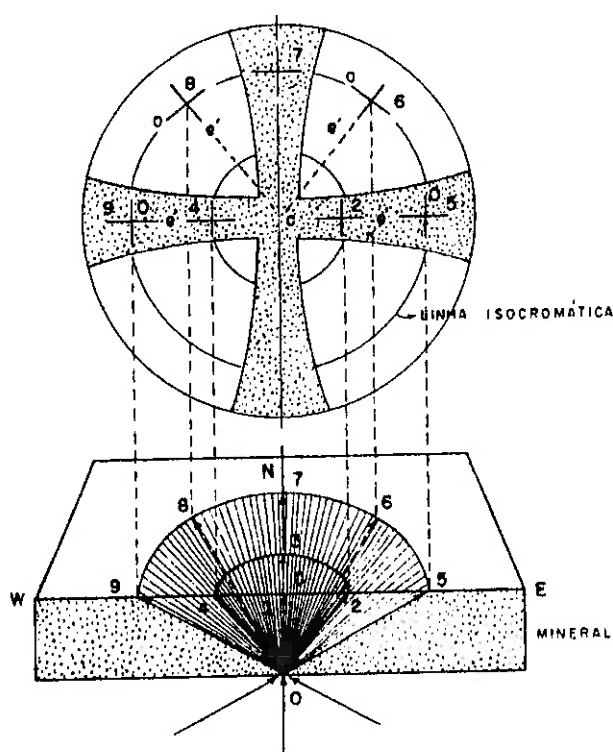


Figura 24: Formação da figura de interferência em minerais uniaxiais [41].

B) Figura de eixo ótico não centrado:

Partículas de apatita que apresentam plano oblíquo predominante (PO), ou seja, possuem eixo ótico não exatamente perpendicular nem paralelo à platina, originam figura de interferência do tipo eixo ótico não centrado (figura 25).

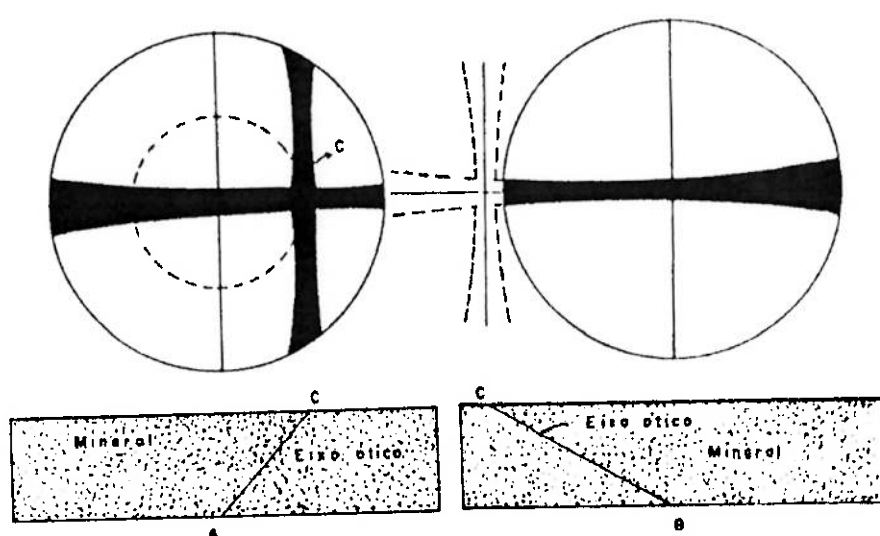


Figura 25: Figura de interferência de eixo ótico não centrado [41].

Uma vez que o eixo ótico não ocorre paralelamente à platina, seu ponto de emergência (ou seja, centro da cruz escura) aparece deslocado e girando-se a platina, esse ponto descreve uma circunferência concêntrica ao cruzamento dos retículos, sendo que os braços da cruz permanecem paralelos aos planos de vibração dos polarizadores [41, 43].

C) Figura do tipo relâmpago:

Partículas de apatita que apresentam plano frontal predominante (PF), ou seja, possuem eixo ótico paralelo à platina, originam figuras de interferência do tipo relâmpago (figura 26).

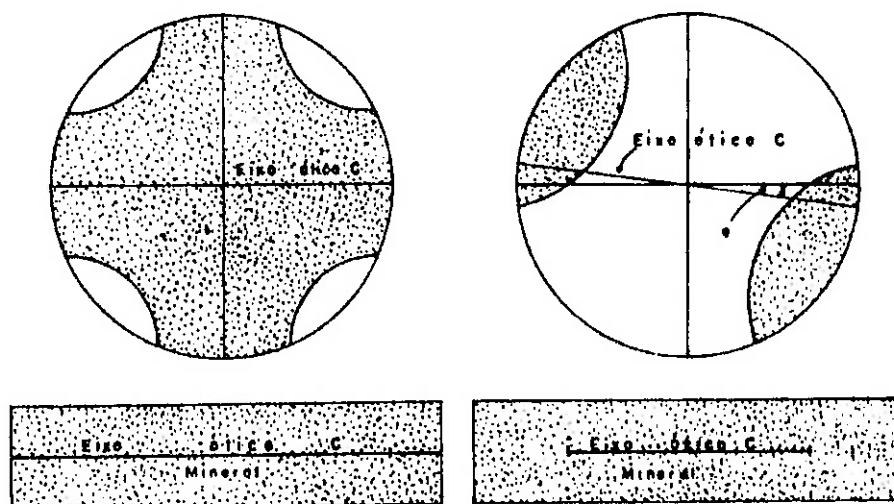


Figura 26: Figura de interferência relâmpago [37].

As isóginas desta figura são largas e pouco definidas. Quando o eixo ótico está paralelo a um dos planos de polarização (posição de extinção), a figura consiste em uma cruz escura e larga. Girando-se ligeiramente a platina, essa cruz se desfaz em duas hipérbolas escuras que se dirigem a quadrantes opostos até que desaparecem. Este movimento das isóginas é muito rápido, daí o nome “figura flash” [41,43].

2.7. Estereoquímica e seletividade:

A importância da estrutura de reagentes de flotação em sua adsorção na superfície mineral e, conseqüentemente, em sua eficácia no processo é citada na literatura. Segundo Baldauf e Schubert [21], o tipo, número e posição dos grupos polares em moléculas depressoras desempenham papel decisivo em sua adsorção. Neste mesmo trabalho, eles citam que a adsorção do depressor só será preferencial à do coletor se os grupos polares estiverem arranjados em uma posição conveniente para complexar com os sítios da superfície mineral.

Correia, em sua tese de doutorado [5], utiliza modelagem molecular no estudo das estruturas de dois reagentes depressores – amido e etilcelulose – e a influência destas na adsorção seletiva em apatita e calcita.

Uma vez que apatita e calcita apresentam cátions Ca^{2+} como sítios ativos superficiais e que o mecanismo de interação entre amido/mineral é do tipo OH/MeOH, poderia se esperar uma interação de mesmo nível. Entretanto, amido deprime calcita preferencialmente, o que sugere uma maior compatibilidade estereoquímica com este mineral, além da afinidade química.

A partir de medidas das distâncias entre os grupos -OH presentes nas moléculas dos depressores e distâncias entre os sítios Ca^{2+} existentes na superfície dos minerais estudados (distribuídos em orientações cristalográficas preferenciais), Correia desenvolveu um parâmetro denominado “Fitting Number” (Ft) que determina a compatibilidade estérica entre a estrutura de ambos minerais e espécies depressoras. Um resumo dos resultados obtidos é apresentado na tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros Ft do amido e etilcelulose [5]

Orientação Cristalográfica	Ft Amido	Ft Etilcelulose
Apatita (001)	8.5	15.0
Apatita (010)	26.0	24.0
Calcita (101)	51.5	14.0
Calcita (021)	30.0	4.7
Calcita (401)	20.0	12.0
Calcita (012)	39.0	17.0
Calcita (001)	44.0	18.0
Calcita (211)	37.0	18.0

Uma vez que o parâmetro F_t é um número que indica a compatibilidade estérica entre mineral e depressor, quanto maior o seu valor, maior a compatibilidade. A partir dos resultados acima, pode-se esperar que:

- i. Calcita seja deprimida preferencialmente por amido com relação à apatita;
- ii. O amido seja mais efetivo na depressão de calcita comparado a etilcelulose;
- iii. Partículas de apatita apresentando plano frontal predominante sejam preferencialmente deprimidas pelo amido comparado àquelas que apresentam plano basal predominante.

As duas primeiras indicações foram comprovadas por Correia [5] e Leal Filho et al [44] através de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond (figuras 27 e 28). Como já mencionado, validar a terceira indicação é o objetivo do presente trabalho.

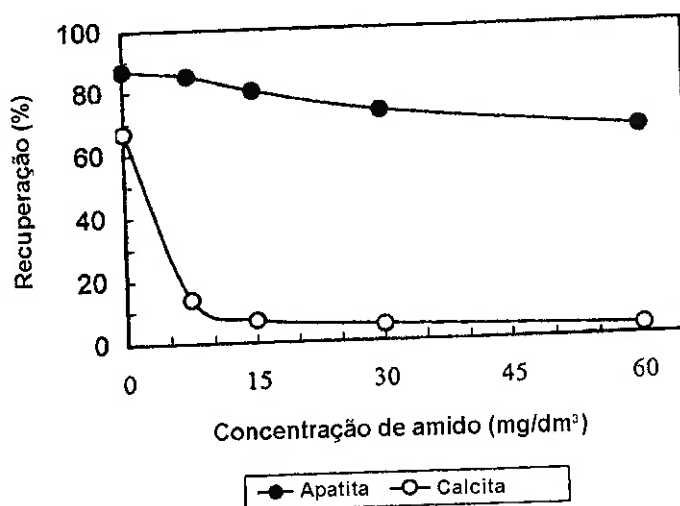


Figura 27: Recuperação de calcita e apatita em função da concentração de amido (pH=10.2 e oleato = 15mg/dm³) [44].

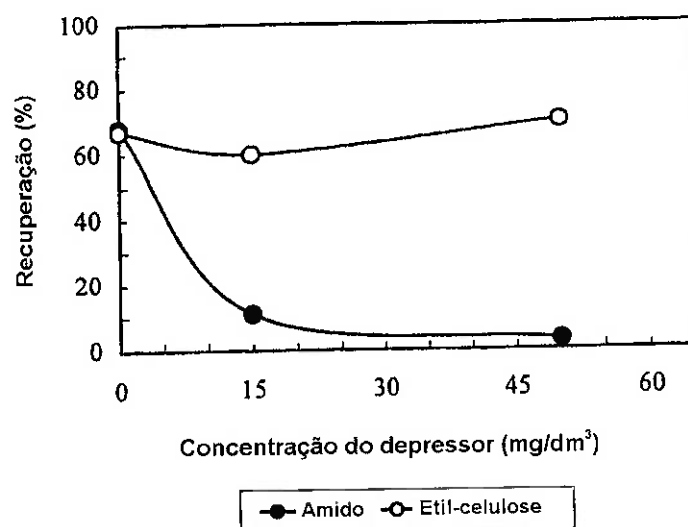


Figura 28: Recuperação de calcita em função da concentração de amido e etil-celulose (pH=10.2 e oleato = 15 mg/dm³) [44].

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS:

3.1. Minerais utilizados: obtenção, preparação e caracterização:

3.1.1. Apatita:

A apatita utilizada nos ensaios do presente trabalho foi obtida através da purificação de amostra do minério denominado “Minério Calcítico Padrão” da jazida de Cajati-SP [28]:

- i. A amostra foi britada abaixo de 3,327 mm (6 mesh Tyler) e homogeneizada em pilhas, de onde foram retiradas alíquotas para purificação do mineral;
- ii. O material passante na peneira de 3,327 mm foi cominuído em gral de porcelana até que 100% de sua massa fosse passante na peneira de 104 μm (150 mesh Tyler);
- iii. O material foi então deslamado a úmido em peneira de 44 μm (325 mesh Tyler);
- iv. Após deslamagem, o produto -104+44 μm foi seco em estufa a 40°C e posteriormente submetido a ensaio de separação densitária;
- v. A separação densitária foi realizada por ensaios de afunda-flutua em tetrabromoetano ($d = 2,95$) e di-iodeto de metileno ($d = 3,33$) sob centrifugação;

- vi. O produto que flutuou em TBE e afundou em IM foi exaustivamente lavado com acetona, álcool e água, nesta ordem, e, posteriormente, seco em estufa a 40°C. Posteriormente, as impurezas magnéticas foram removidas em separador isodinâmico Frantz;
- vii. Caracterização da amostra foi realizada por difratometria de raios X, no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT – da EPUSP (anexo 1).

3.1.2. Calcita:

A calcita utilizada foi obtida através do tratamento de um romboedro bem definido (amostra de coleção):

- i. O cristal de calcita foi previamente lixiviado com ácido clorídrico 10% para remoção de eventuais impurezas em sua superfície. Posteriormente, foi lavado abundantemente em água corrente para retirar o ácido;
- ii. O cristal foi quebrado manualmente com o auxílio de um martelo. Para evitar contaminação da amostra, esta foi acondicionada em saco plástico;
- iii. O material resultante foi cominuído em gral de porcelana até que 100% de sua massa fosse passante em peneira de 104 μm . Seguiu-se, então, a deslamagem a úmido em peneira de 44 μm ;
- iv. O produto $-104+44\mu\text{m}$ foi exaustivamente lavado com álcool e água destilada e posteriormente seco em estufa a 40°C;
- v. Caracterização da amostra foi realizada por difratometria de raios X, no Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT – da EPUSP (anexo 2).

3.2. Soluções utilizadas:

3.2.1. Agente coletor:

Soluções de oleato de sódio em diferentes concentrações foram utilizadas como coletor aniônico nos ensaios de microflotação de apatita.

- i. Solução-mãe de 1% p/v foi preparada pesando-se 2,5 gramas de ácido oléico PA em béquer;
- ii. Sob agitação magnética, adicionou-se água deionizada e gotas de NaOH 10% para saponificar a solução. Transferiu-se esta para balão de 250 mL, completando com água deionizada;
- iii. Para cada dia de ensaio, novas soluções-mãe foram preparadas para evitar degradação microbiológica. Por diluição da solução-mãe foram obtidas as concentrações requeridas nos ensaios.

3.2.2. Agente depressor:

O peso molecular do amido foi determinado por *Size Exclusion Chromatography* (anexo 3) por Levay & CO.-Environmental Services, Ian Wark Resesach Institute, University of South Austrália. Soluções de amido em diferentes concentrações foram utilizadas como agente depressor nos ensaios de microflotação de apatita.

- i. Solução-mãe de 1% p/v foi preparada pesando-se 5,0 g de amido solúvel PA em béquer;

- ii. Sob agitação, adicionou-se água deionizada e 6,0 mL de NaOH 10% p/v para gelatinizar a solução. Transferiu-se esta para balão de 500 mL, completando com água deionizada;
- iii. Novas soluções-mãe foram preparadas a cada dia de ensaio e as concentrações requeridas foram obtidas por diluição destas.

3.2.3. Reguladores de pH:

Soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambas 10% p/v foram utilizadas para ajustar o pH da polpa de flotação em 10,5.

- i. Solução de NaOH 10% p/v foi preparada solubilizando 10,0 g de NaOH PA em água deionizada. Transferiu-se esta solução para balão volumétrico de 100 mL, completando com água deionizada.
- ii. Solução de HCl 10% p/v foi preparada pesando-se 10,0 g de HCl PA, transferindo para balão volumétrico de 100 mL e completando com água deionizada.

3.2.4. Agente complexante:

Solução de iodo/iodeto de potássio foi utilizada para formar complexo corado com o amido para as medidas de absorvância no ensaio de adsorção de amido em apatita.

- i. Iodo foi seco em estufa (60°C) por 24 horas;
- ii. Sob aquecimento e agitação magnética, dissolveu-se 5,0 g de iodeto de potássio e 1,0 g de iodo em 300 mL de água deionizada;

- iii. A solução foi armazenada em frasco âmbar e etiquetada.

3.2.5. Solução tampão:

Solução tampão $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ foi preparada para manter o pH das soluções em 10,5 no ensaio de adsorção de amido em apatita.

- i. Preparou-se solução de NH_4OH 1,0 M, transferindo 46 mL NH_4OH PA para balão de 500 mL e completando com água deionizada;
- ii. Preparou-se solução de NH_4Cl 0,06 M, solubilizando 1,6047g de NH_4Cl PA e transferindo para balão de 500 mL, completando o volume com água deionizada;
- iii. A solução tampão foi obtida misturando as duas soluções acima em quantidades iguais e medindo-se o pH. Se o pH não estiver em 10,5, adiciona-se mais solução NH_4OH para aumentá-lo ou NH_4Cl para diminuí-lo até atingir o valor de 10,5 desejado.

3.3. Medidas de potencial zeta:

Foram realizadas duas séries de medidas que seguiram o seguinte procedimento:

3.3.1. Potencial zeta *versus* pH:

- i. Soluções de amido 50 mg/L foram preparadas em diferentes valores de pH (tabela 5);

- ii. Alíquotas de cada solução eram tomadas e injetadas no Zetasizer 3000, programado para realizar 5 medidas consecutivas. O resultado final é a média destas medidas.

Tabela 5: Condições adotadas para medidas de potencial zeta *versus* pH.

Concentração de amido (mg/L)	pH da solução
50	10,3
50	10,5
50	11,0
50	11,5

3.3.2. Potencial zeta *versus* concentração de amido:

- i. Amostra de apatita utilizada foi cominuída em gral de porcelana até que 100% de sua massa fosse passante em peneira de 37 μm (400 mesh Tyler):

Tabela 6: Condições para medidas de potencial zeta *versus* concentração de amido.

Concentração de amido (mg/L)	Massa de apatita (g)	pH da suspensão
0	0,10	10,5
25	0,10	10,5
50	0,10	10,5
100	0,10	10,5
150	0,10	10,5
300	0,10	10,5
500	0,10	10,5

- ii. Sob agitação, condicionou-se 80 mL de solução de amido em diferentes concentrações (tabela 6) e em pH = 10,5 com 0,10 g de apatita por 30 minutos;

- iii. Após condicionamento, uma alíquota da suspensão era tomada e injetada no equipamento, programado para realizar 5 medidas consecutivas. O resultado final é a média destas medidas.

3.4. Ensaio de adsorção de amido em apatita:

Isotermas de Freundlich e de Langmuir foram construídas para se obter informações sobre a adsorção de amido em apatita. A concentração de equilíbrio de amido em solução foi determinada por medidas de transmitância em Espectrofotômetro B442 da Micronal pertencente ao Departamento de Bioquímica e Tecnologia Química do Instituto de Química – UNESP – Araraquara.

Uma relação entre a concentração de uma solução e a quantidade de luz que ela transmite é obtida pela lei de Lambert-Beer, tornando-se possível a determinação quantitativa desta concentração [45]. Esta lei é expressa matematicamente como:

$$\log \frac{P}{P_0} = -\epsilon b C \quad \text{Equação (14)}$$

onde P é a intensidade de luz transmitida, P_0 é a intensidade de luz incidida, C é a concentração da solução, b é a largura da cubeta em cm e ϵ é a absorptividade molar, uma constante característica da amostra e do comprimento de onda utilizado.

Um gráfico de transmitância (P/P_0) em função da concentração será linear se a solução obedecer a lei de Lambert-Beer e o valor de ϵ poderá ser obtido do coeficiente angular se b é conhecido. Os termos porcentagem de transmitância ($\%T = P/P_0 \times 100$) e absorbância ($A = \log P_0/P = 2 - \log \%T$) são mais frequentemente utilizados que transmitância. Assim, para absorbância, a equação 14 torna-se:

$$A = \epsilon b C \quad \text{Equação (15)}$$

O espectrofotômetro é um instrumento analítico que torna possível a medida quantitativa da luz que passa através de uma solução límpida. A primeira providência a se tomar para realizar a análise é escolher o comprimento de onda ótimo a ser utilizado, ou seja, o comprimento de onda apreciavelmente absorvido pela substância analisada. Um gráfico de A versus C ou $\log \%T$ versus C , construído a partir de medidas de luz absorvida ou $\%T$ de soluções de concentrações conhecidas, pode ser utilizado para a determinação de concentrações desconhecidas, se for linear [45].

Os procedimentos para a determinação do comprimento de onda ótimo e das concentrações finais do amido em solução seguem abaixo:

3.4.1. Determinação do comprimento de onda ótimo:

- i. Solução de amido 50 mg/L foi preparada adicionando-se em balão de 100 mL uma alíquota de 1 mL de solução mãe de amido 0,5% p/v;
- ii. Antes de completar o volume com água deionizada, 10,0 mL de solução tampão de pH = 10,5 e 1 mL de solução iodo/iodeto de potássio foram adicionados;
- iii. Medidas de absorbância foram realizadas utilizando esta solução de amido e variando os valores de comprimento de onda: 405, 415, 425, 440, 455, 470, 490, 500, 520, 530, 550, 570, 575, 580, 590, 595, 597, 600, 602, 605, 610, 615, 650 e 675 nm.

3.4.2. Determinação da concentração de amido:

- i. Sob agitação magnética, 1g de apatita (-104 +44 μ m) foi condicionado com 80,0 mL da solução de amido em diferentes concentrações (25, 75, 100, 150, 300 e 500 mg/L) pelo período de 1 hora;

- ii. Após condicionamento, cada suspensão foi filtrada a vácuo e uma alíquota de 25,0 mL foi retirada do filtrado e transferida para balão de 100 mL juntamente com 10,0 mL de solução tampão e 2,0 mL da solução iodo/iodeto de potássio. Completou-se o volume com água deionizada;
- iii. Soluções de concentração conhecida, necessárias para construir a curva padrão, foram preparadas transferindo-se para balão de 100 mL alíquotas da solução-mãe de amido calculadas para se obter as concentrações: 5, 10, 15, 20, 25, 50, 75, 100 e 150 mg/L. Antes de completar o volume com água deionizada, 10,0 mL de solução tampão e 2,0 mL da solução iodo/iodeto de potássio foram adicionados;
- iv. O branco foi preparado transferindo-se 10,0 mL de solução tampão e 2,0 mL da solução iodo/iodeto de potássio para balão de 100 mL e completando o volume com água deionizada;
- v. O espectrofotômetro foi ligado, o comprimento de onda ajustado em 600nm e esperaram-se 30 minutos para sua estabilização. O equipamento foi zerado com o branco e as leituras de %T realizadas para todas as soluções.

Os valores de %T foram transformados em absorbância (A) pela equação $A = 2 - \log \%T$ para a construção do gráfico A *versus* C e as concentrações de amido determinadas pelo intercepto da reta com o eixo das abscissas.

3.5. Ensaios de microflotação:

Ensaios de microflotação em tubo de Hallimond foram realizados não somente para determinar a influência do amido e do oleato de sódio na flotação de apatita, mas, principalmente, para que as partículas pertencentes aos produtos flutuado e afundado

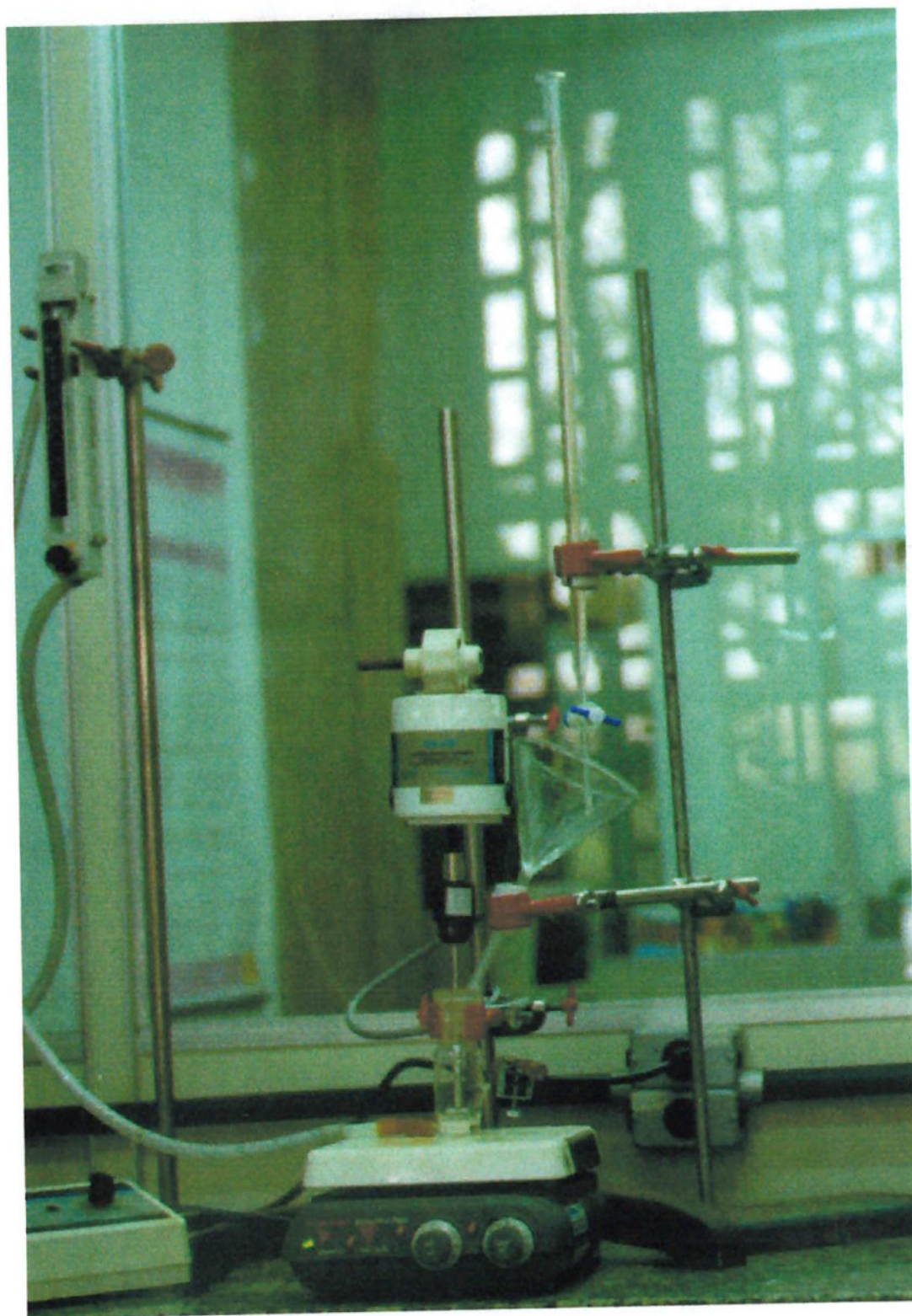


Figura 29: Sistema de microflotação [46].

fossem submetidas a contagens em microscópio petrográfico para determinação da recuperação de partículas que apresentam plano frontal (R_{frontal}) ou basal (R_{basal}) predominantes.

O tubo de Hallimond utilizado no sistema de microflotação possui 2,5 cm de diâmetro e uma placa porosa em sua base, necessária para produzir borbulhamento uniforme do gás N_2 utilizado na flotação. A vazão do gás era controlada por uma válvula com a ajuda de um rotâmetro. O sistema pode ser visualizado na figura 29.

3.5.1. Determinação da concentração ótima do coletor:

Nesta primeira etapa, os ensaios foram realizados com diferentes concentrações do coletor oleato de sódio e na ausência de amido - tabela 7 - para a determinação da concentração de coletor em que ocorre a maior recuperação do mineral apatita puro.

Tabela 7: Concentrações do coletor oleato de sódio adotadas na microflotação.

Ensaio	Concentração de amido (mg/L)	Concentração de oleato (mg/L)
1	0	0
2	0	5
3	0	25
4	0	50
5	0	75

- i. Em cada ensaio, adicionava-se 1 g de apatita ao tubo de Hallimond, seguida pela adição do coletor na concentração desejada. Condicionava-se a polpa por 1 min sob agitação mecânica. Em seguida, gás nitrogênio era inserido ao sistema, iniciando-se a flotação que era realizada por um período de 1 min. Os ensaios foram realizados em triplicata;

- ii. O ensaio 1 foi adotado para avaliar o efeito de arraste na microflotação;
- iii. Os produtos flotado e afundado, depois de filtrados a vácuo e secos em estufa, foram pesados e a flotabilidade calculada pela seguinte equação:

$$\text{Flotabilidade \%} = (m_{\text{flotado}} / m_{\text{alimentação}}) \times 100 \quad \text{Equação (16)}$$

Onde m_{flotado} = massa do produto flotado e $m_{\text{alimentação}}$ = massa da alimentação;

- iv. Os produtos dos ensaios 1 e 5 foram submetidos a posteriores estudos de microscopia ótica;
- v. As condições adotadas na microflotação foram:

Mineral: 1,0 g de apatita (-104+44 μ m)	Vazão de N₂: 50 N.mL/min.
Coletor: diferentes concentrações	pH: 10,5
Rotor: 15,5 mm de diâmetro (cilíndrico)	Rotação: 1370 rpm
Condicionamento: 1 min.	Flotação: 1 min.

3.5.2. Influência do amido na recuperação de apatita e calcita:

Depois de determinada a concentração ótima do coletor, esta foi fixada e variou-se a concentração do amido nesta segunda etapa - tabela 8 - com o objetivo de se estudar o efeito deste reagente na flotação e sua afinidade pelos diferentes planos cristalográficos das partículas de apatita. Além disso, ensaios de microflotação nas mesmas condições adotadas para apatita foram realizados para o mineral calcita (-104+44 μ m) no intuito de se comparar a influência da concentração de amido na flotabilidade destes dois minerais.

Tabela 8: Concentrações do amido adotadas na microflotação.

Ensaio	Concentração de amido (mg/L)	Concentração de oleato (mg/L)
1	25	75
2	50	75
3	75	75
4	150	75
5	300	75
6	500	75

- i. Em cada ensaio, condicionava-se 1 g de apatita com a solução de amido na concentração desejada por 1 min sob agitação mecânica. Em seguida, adicionava-se o coletor com mais 1 min. de condicionamento. Posteriormente, gás nitrogênio era inserido ao sistema, iniciando-se a flotação que era realizada por um período de 1 min. Os ensaios foram realizados em triplicata;
- ii. As recuperações em massa foram calculadas e os produtos dos ensaios 4, 5 e 6 (para o mineral apatita) foram submetidos a estudos de microscopia ótica;
- iii. As condições adotadas na microflotação foram as mesmas dos ensaios anteriores.

3.6. Ensaio de microscopia ótica:

Caracterização morfológica dos grãos de apatita nos produtos flotado e afundado foi executada por microscopia ótica, obedecendo às premissas:

- i. Partículas se depositaram na lâmina ao longo do plano formado pelas suas duas maiores dimensões. Deste modo, tal plano era considerado predominante;
- ii. Partículas de apatita que apresentavam comportamento ótico característico dos planos frontais eram considerados como portadores de plano frontal predominante;
- iii. Partículas de apatita que apresentavam comportamento ótico característico dos planos basais eram considerados como portadores de plano basal predominante.

3.6.1. Preparação das lâminas:

Os produtos dos ensaios de microflotação submetidos aos ensaios de microscopia ótica foram preparados como se segue. A relação das lâminas é apresentada na tabela 9.

- i. Uma vez que cada ensaio de microflotação foi realizado em triplicata, as massas foram agrupadas, gerando apenas uma amostra do produto flotado (FL) e uma do afundado (AF) para a montagem em lâminas;
- ii. Lâminas e lamínulas foram previamente limpas com álcool e lenço de papel. Sobre a lâmina depositada em uma chapa de aquecimento, uma pequena quantidade de bálsamo do Canadá era depositada e aquecida por alguns minutos;
- iii. Pequenas alíquotas do mineral eram amostradas e uniformemente espalhadas sobre o bálsamo. A lamínula era colocada sobre a mistura, tomando-se o cuidado de eliminar as bolhas de ar presentes;

- iv. Retiravam-se as lâminas da placa, deixando-as esfriarem até o endurecimento do bálsamo.

Tabela 9: Relação das lâminas analisadas por microscopia ótica.

Identificação da lâmina	Produto da microflotação
TQ	Alimentação (amostra mineral tal qual)
FL 1	Flotado - arraste
AF 1	Afundado - arraste
FL 2	Flotado - 0 mg/L de amido (*)
AF 2	Afundado - 0 mg/L de amido (*)
FL 3	Flotado - 150 mg/L de amido (*)
AF 3	Afundado - 150 mg/L de amido (*)
FL 4	Flotado - 300 mg/L de amido (*)
AF 4	Afundado - 300 mg/L de amido (*)
FL 5	Flotado - 500 mg/L de amido (*)
AF 5	Afundado - 500 mg/L de amido (*)

(*) Concentração do coletor = 75 mg/L

3.6.2. Determinação do número de partículas a serem contadas (NT):

O número significativo de partículas a serem contadas para a quantificação dos planos cristalográficos da apatita nos produtos afundado e flutuado da microflotação foi determinado traçando-se um gráfico do número total de partículas contadas (NT) *versus* porcentagem de partículas que exibem um determinado plano predominante – basal ou frontal – (parâmetro P).

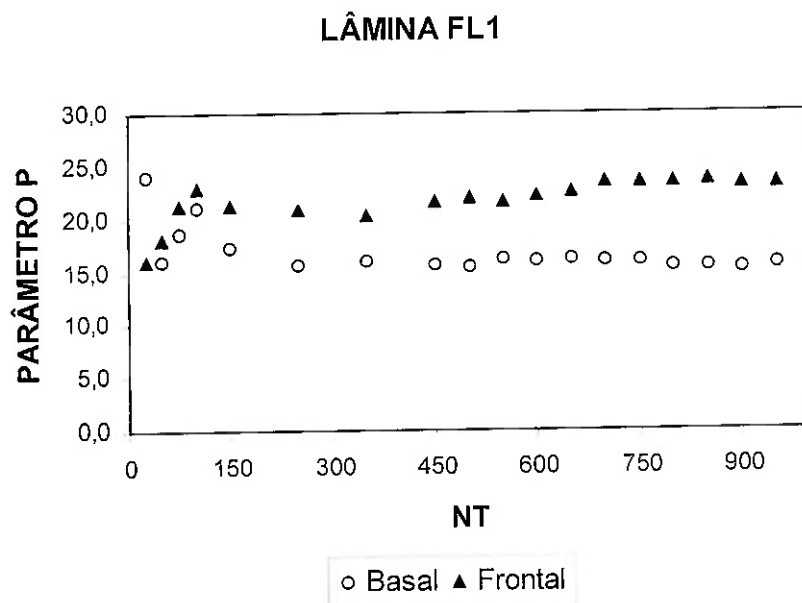


Figura 30: Determinação do número significativo de contagem na quantificação dos planos cristalográficos da apatita.

Observando a figura 30, nota-se que para $NT > 450$, o parâmetro P torna-se aproximadamente constante para os dois planos (basal e frontal). Assim, acredita-se que assumindo $NT = 750$ a contagem seja representativa, sendo adotado para os ensaios. A lâmina foi dividida em uma malha quadrática de 5×5 , contando-se 30 partículas em cada quadrado. O ensaio foi realizado sob nicóis cruzados, luz convergente, objetiva de 40X e lente de Amici-Bertrand em microscópio petrográfico Carl Zeiss Axioplan do Laboratório de Microscopia Petrográfica – GMG – Instituto de Geociências da USP.

3.7. Medidas de ângulo de contato:

Medidas de ângulo de contato foram realizadas para a determinação da influência do amido no grau de hidrofobicidade dos planos basal (001) e frontal (010) da apatita. Hidrofobicidade, esta, adquirida através da interação deste mineral com o coletor oleato de sódio.

3.7.1. Preparação da seção polida:

Cristais de apatita apresentando planos (001) e (010) bem definidos, selecionados de amostra proveniente da jazida de Cajati-SP, foram cuidadosamente embutidos em uma resina, de forma que o plano basal ou frontal ficasse exposto para contato (figura 31). O acabamento foi realizado pelo polimento da amostra com suspensão de diamante de granulometria 6 μm , 3 μm e 0,5 μm , respectivamente.

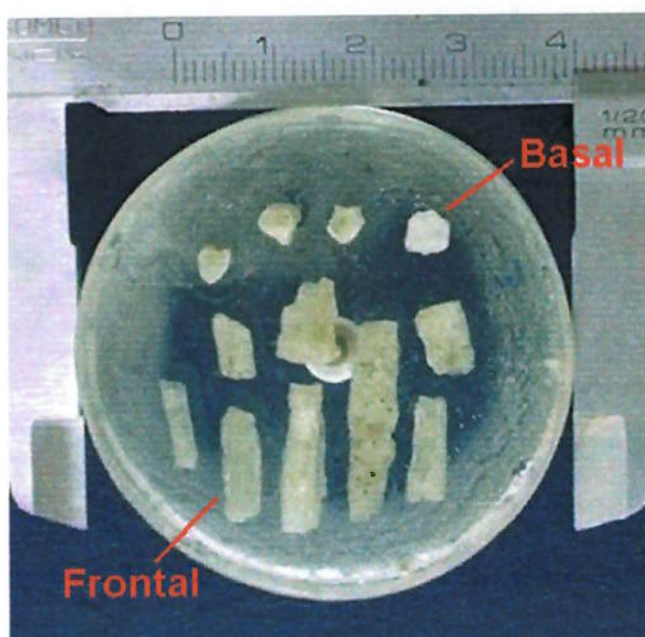


Figura 31: Seção polida contendo cristais de apatita que exibem planos basais e frontais. Os dois cristais indicados foram os adotados nas medidas de ângulo de contato.

3.7.2. Determinação do ângulo de contato:

O estudo experimental consistiu das medidas de ângulos de contato de avanço e retrocesso, envolvendo bolhas de ar nas interfaces mineral/solução, realizadas em um goniômetro Ramé-Hart pertencente ao Laboratório de Química de Superfície do CETEM/CNPq. As condições adotadas para cada medida são apresentadas na tabela 10.

Tabela 10: Condições adotadas nas medidas de ângulo de contato.

Ensaio	Concentração de amido (mg/L)	Concentração de oleato (mg/L)	pH da solução
1	0	0	10,5
2	0	25	10,5
3	0	75	10,5
4	75	75	10,5
5	150	75	10,5
6	300	75	10,5

- i. Os ensaios de 1 a 6 foram realizados para os planos basal e frontal da apatita. Para tal, foram escolhidos apenas um grão correspondente ao plano basal e outro ao frontal, indicados na figura 30;
- ii. O ensaio 1 foi adotado para confirmar a hidrofiliçidade natural da apatita, sendo utilizada água destilada como a fase líquida;
- iii. Nos ensaios 2 e 3, em que apenas a influência da concentração de oleato foi analisada, seguiu-se o seguinte procedimento: Após a limpeza da superfície, a seção foi imersa em um béquer de vidro contendo a solução de oleato na concentração e pH desejados, sendo condicionada pelo período de 1 min., após o qual uma bolha de ar cativa era colocada em cima da superfície a ser analisada (plano basal e frontal). Os ângulos de avanço e retrocesso foram medidos em ambos os lados da bolha. Este procedimento foi adotado duas vezes, em locais diferentes da superfície, obtendo-se assim o valor médio do ângulo para quatro medições;

- iv. Nos ensaios 4 a 6, o procedimento difere do descrito anteriormente apenas no condicionamento da seção com a solução de interesse: condicionamento de 1 min. com a solução de amido na concentração e pH requeridos, seguido da adição de solução de oleato e posterior condicionamento de mais 1 min. foram realizados antes das medidas de ângulo de contato;
- v. As superfícies foram devidamente renovadas entre um ensaio e outro, através do polimento com alumina de granulometria 1 μm e posterior limpeza exaustiva das mesmas com água destilada.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização da amostra de apatita:

A identificação mineralógica da amostra de apatita utilizada no presente trabalho, obtida por DRX – Difratomia de Raios X, é apresentada no anexo 1. O difratograma obtido indica a presença de uma única fase, sendo a amostra uma fluorapatita. Este resultado está de acordo com a análise química (obtida por WDS – *Wave Dispersive Scanning*) realizada por Leal Filho [28] para esta mesma amostra (tabela 11).

Tabela 11: Composição química da apatita de Cajati-SP [28].

Composição Química (%)							
P ₂ O ₅	CaO	SrO	OTR (*)	F	Na ₂ O	TiO ₂	SiO ₂
41,64	54,68	0,40	0,13	2,22	0,14	0,03	0,07

(*) Ce₂O₃ + La₂O₃

A amostra contém flúor, sendo assim uma fluorapatita, e relação CaO/P₂O₅ de 1,32.

Os parâmetros de rede da amostra (anexo 1) foram $a = b = 9,3963 \text{ \AA}$ e $c = 6,8844 \text{ \AA}$. Estes valores estão muito próximos daqueles obtidos por Lenharo [47] para amostra de apatita proveniente de Cajati – SP ($a = b = 9,39982 \text{ \AA}$ e $c = 6,88683 \text{ \AA}$).

4.2. Medidas de Potencial Zeta:

Variações no sinal ou magnitude do potencial zeta (ζ) experimentadas por partículas minerais na presença de reagentes de flotação indicam a ocorrência de

interação mineral/reagente que pode ser de natureza específica ou não-específica. Neste sentido, adotou-se esta técnica experimental com o intuito de estudar a natureza da adsorção apatita/amido.

As medidas de potencial zeta do amido em função do pH (tabela 12) colaboram para comprovar que este reagente encontra-se negativamente carregado ($\zeta = -11,6$ mV) no pH em que foram realizados os ensaios de microflotação (pH = 10,5).

Tabela 12: Valores de potencial zeta do amido em função do pH.

Amido (mg/L)	pH	Potencia Zeta (mV)
50	10,2	-12,1
50	10,5	-11,6
50	11,0	-12,7
50	11,5	-13,5

Analisando-se o potencial zeta da apatita em função da concentração de amido, em pH = 10,5 (tabela 13), constata-se que:

- i. Na ausência de amido, a apatita apresenta um potencial zeta de $-16,3$ mV;
- ii. Na concentração de 50 mg/L de amido, a apatita apresenta $\zeta = -11,8$ mV. Um valor muito próximo ao apresentado pela solução de amido nos mesmos valores de concentração e pH ($\zeta = -11,6$ mV);
- iii. O potencial zeta da apatita apresenta variações em sua magnitude, tendendo a valores menos negativos e mais próximos ao valor do zeta exibido pelas moléculas de amido a medida que a concentração deste reagente aumenta, indicando a existência de uma interação apatita/amido;

- iv. Esta interação apatita/amido é de natureza provavelmente específica (quimissorção), uma vez que ambos apresentam-se carregados negativamente em pH = 10,5 - o que descarta uma interação eletrostática (não específica). Tal possibilidade é embasada pela literatura corrente [14, 22].

Tabela 13: Valores de potencial zeta da apatita em função da concentração de amido.

Amido (mg/L)	pH	Potencial Zeta (mV)
0	10,5	-16,3
25	10,5	-13,8
50	10,5	-11,8
100	10,5	-12,8
150	10,5	-13,4
300	10,5	-9,1
500	10,5	-9,1

4.3. Ensaio de adsorção de amido em apatita:

4.3.1. Comprimento de onda ótimo:

O comprimento de onda ótimo a ser utilizado na determinação da concentração de equilíbrio do amido no ensaio de adsorção foi obtido traçando-se um gráfico de absorbância em função do comprimento de onda (figura 32). O valor obtido de 600 nm está coerente com a literatura [48] e foi, portanto, adotado na determinação da isoterma de adsorção do amido em apatita.

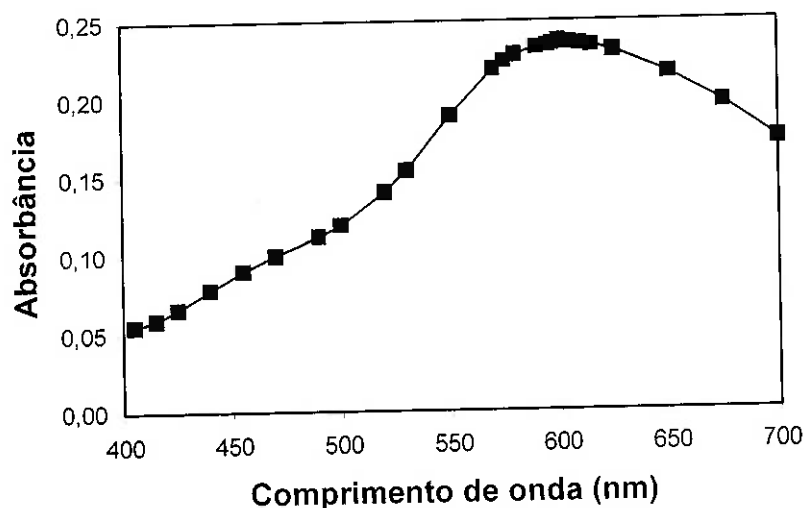


Figura 32: Absorbância da solução de amido 50 mg/L (pH = 10,5) em função do comprimento de onda.

4.3.2. Isotermas de adsorção:

As isotermas de adsorção de amido em apatita foram construídas variando-se a concentração inicial do depressor e mantendo fixos o tempo de contato (60 minutos), a concentração do adsorvente (12,5 g/L) e o pH de equilíbrio (pH=10,5). A temperatura foi de 28° C. Os resultados (tabela 14) foram aplicados aos modelos de Freundlich e Lagmuir, fornecendo os gráficos apresentados nas figuras 33 e 34, respectivamente.

Tabela 14: Resultados dos ensaios de adsorção.

Concentração inicial mg/L	Concentração de equilíbrio mg/L	q _e mg/g	C _{eq} /q _e g/L
25	10	1,2	8
75	42	2,6	16
100	72	2,2	32
150	119	2,5	48

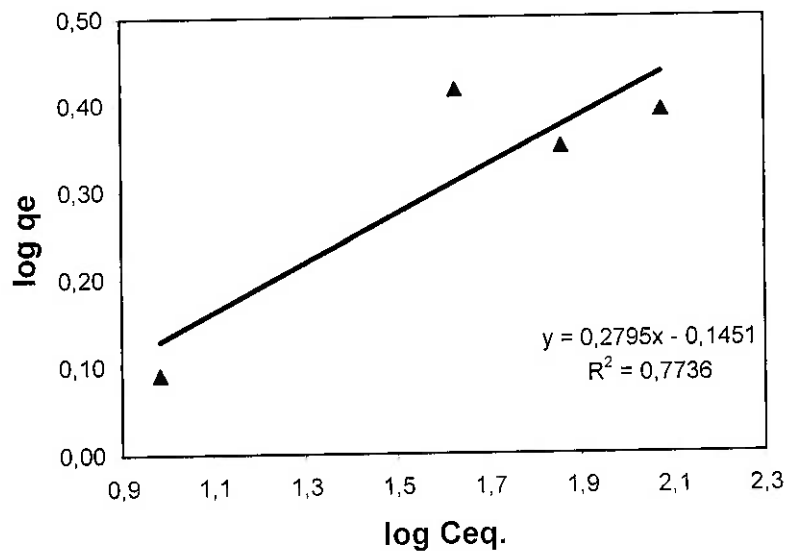


Figura 33: Isoterma de adsorção de amido em apatita linearizada pelo modelo de Freundlich. Temperatura = 28°C; pH = 10,5 e tempo de contato = 60 min.

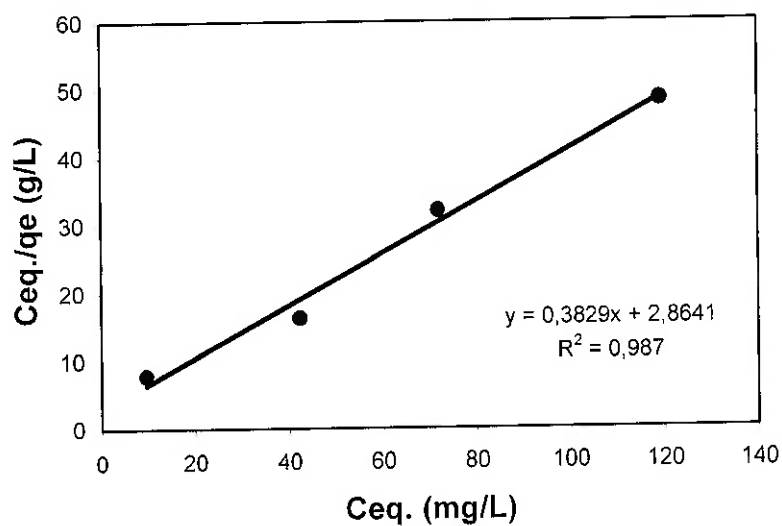


Figura 34: Isoterma de adsorção de amido em apatita linearizada pelo modelo de Langmuir. Temperatura = 28°C; pH = 10,5 e tempo de contato = 60 min.

Os resultados experimentais ajustam-se melhor ao modelo de Langmuir ($R^2 = 0,99$), o que leva a crer que o mecanismo de adsorção de amido no mineral apatita seja de natureza química, com a formação de uma monocamada.

O valor obtido para a constante de Langmuir K à temperatura de 28°C foi de $0,13 \text{ L/mg}$ e para a capacidade máxima de adsorção q_m foi de $2,6 \text{ mg/g}$. Uma vez que o peso molecular do amido foi determinado (anexo 3), apresentando o valor $2.230.000$, K e q_m podem ser expressos como $2,9 \cdot 10^8 \text{ L/mol}$ e $1,2 \cdot 10^{-9} \text{ mol/g}$, respectivamente.

A variação da energia livre de adsorção a 28°C foi calculada pela equação 11, obtendo-se o valor de $-48,8 \text{ kJ/mol}$, indicando a espontaneidade da adsorção.

4.4. Ensaio de Microflotação:

4.4.1. Concentração ótima do coletor:

Nesta primeira etapa dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond, determinou-se a flotabilidade da apatita ($-104+44\mu\text{m}$) em função da concentração do coletor oleato de sódio, objetivando-se encontrar a concentração de coletor em que ocorre a maior recuperação de apatita. Os resultados são apresentados na tabela 15.

Tabela 15: Flotabilidade da apatita em função da concentração do coletor.

Concentração de oleato (mg/L)	Flotabilidade (%)
0	3 ± 1
5	20 ± 2
25	82 ± 4
50	91 ± 3
75	92 ± 2

Uma vez que os ensaios foram realizados em triplicata, os valores de flotabilidade apresentados consistem na média aritmética com seus respectivos desvios padrões.

A figura 35 apresenta o desempenho da microflotação de apatita com oleato de sódio em pH = 10,5, onde se pode observar que:

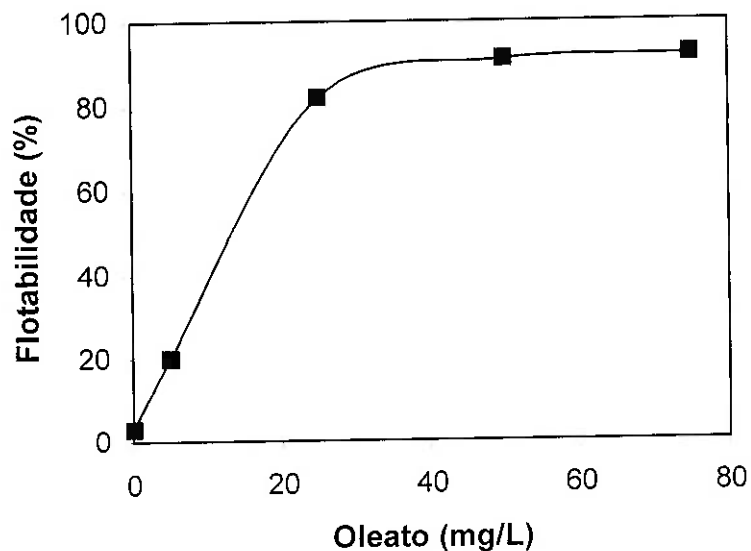


Figura 35: Flotabilidade de apatita em função da concentração de oleato (pH = 10,5).

- i. Na ausência do coletor, a flotabilidade das partículas hidrofílicas de apatita se deve apenas ao arraste hidrodinâmico destas. Uma vez que se trabalhou em uma faixa granulométrica não muito fina (-104+44 μ m), o arraste apresentou um baixo valor (3%) podendo ser desprezado;
- ii. À medida que se aumenta a concentração do oleato de sódio, a flotabilidade da apatita também aumenta, confirmando a propriedade coletora do reagente;

- iii. Observa-se que a recuperação atinge o equilíbrio num patamar da ordem de 91-92 %. Deste modo, a concentração de 75 mg/L de coletor foi adotada na segunda etapa dos ensaios de microflotação.

4.4.2. Influência do amido na recuperação de apatita e calcita:

Nesta segunda etapa, fixando-se em 75 mg/L a concentração do coletor, analisou-se a flotabilidade dos minerais apatita (-104+44 μ m) e calcita (-104+44 μ m) em função da concentração de amido. Os resultados estão dispostos na tabela 16.

Os ensaios foram realizados em pH = 10,5, favorecendo a adsorção de amido em apatita e apatita, uma vez que os sítios Ca²⁺ superficiais apresentam-se hidroxilados neste valor de pH.

Tabela 16: Flotabilidade da apatita e da calcita em função da concentração do depressor.

Concentração de amido (mg/L)	Flotabilidade (%)	
	Apatita	Calcita
0	92 ± 2	96 ± 1
25	95 ± 3	66 ± 1
50	96 ± 3	45 ± 1
75	91 ± 2	5 ± 1
150	90 ± 2	4 ± 1
300	58 ± 5	4 ± 1
500	38 ± 3	5 ± 1

Nota: concentração do coletor = 75 mg/L

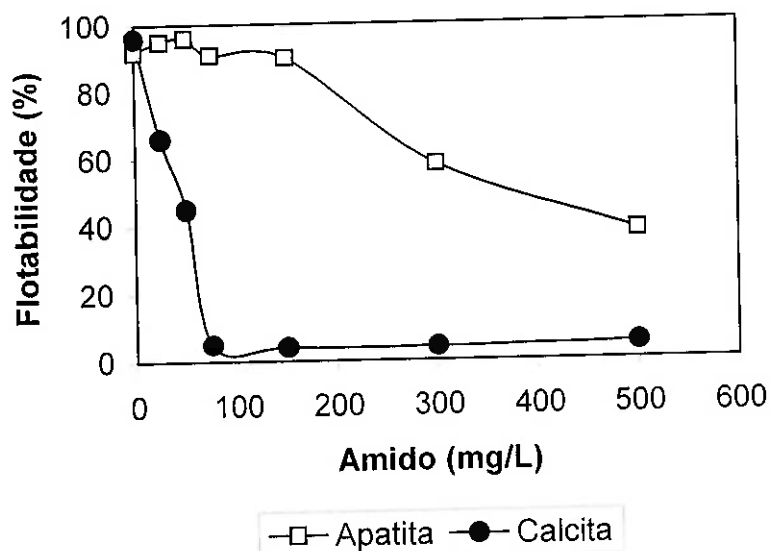


Figura 36: Flotabilidade de apatita e de calcita em função da concentração de amido (oleato = 75 mg/L, pH = 10,5).

O comportamento das curvas de flotabilidade de partículas de apatita e de calcita em função da concentração de amido é ilustrado na figura 36, onde se observa que:

- i. A flotabilidade da apatita sofre um pequeno aumento até a concentração de 50 mg/L que pode ser atribuído ao fato do amido agir como agente espumante, facilitando a interação partícula/bolha e, conseqüentemente, a flotabilidade;
- ii. O amido apresenta-se muito mais efetivo na depressão da calcita em comparação com a apatita. Na concentração de 75 mg/L a calcita é completamente deprimida enquanto que a apatita apresenta uma alta recuperação (> 90%) e esta não decai apreciavelmente mesmo em altas concentrações de amido. Este resultado reforça o estudo realizado por Correa, em que determinou que calcita apresenta uma maior afinidade estereoquímica pelo amido em comparação à apatita, sendo deprimida preferencialmente.

4.5. Ensaio de Microscopia Ótica:

4.5.1. Quantificação da porcentagem de partículas de apatita que exibem plano basal (PB) ou frontal (PF) predominante por microscopia:

Uma vez que os ensaios de microflotação mostraram que a apatita começa a ser deprimida por uma concentração de amido superior a 75 mg/L, os produtos escolhidos para a realização dos ensaios de microscopia foram: arraste, 0, 150, 300 e 500 mg/L de amido. O resultado final das contagens é apresentado na tabela 17.

Tabela 17: Porcentagem de PB e PF, presentes nos produtos de flotação.

Identificação da lâmina	Porcentagem de partículas (%)	
	BASAL	FRONTAL
TQ	17	24
FL 1	16	24
AF 1	17	22
FL 2	18	25
AF 2	17	25
FL 3	16	21
AF 3	18	25
FL 4	16	22
AF 4	17	24
FL 5	18	24
AF 5	18	22

A estimativa do desvio na determinação da porcentagem das partículas basais e frontais por microscopia (erro na contagem) foi realizada, analisando-se uma mesma lâmina (TQ) por três vezes consecutivas e obtendo o desvio padrão destas contagens (tabela 18). O desvio padrão de ± 1 foi assumido para todas as lâminas.

Tabela 18: Estimativa do desvio padrão da porcentagem de PB e PF.

Identificação da lâmina	Porcentagem de partículas (%)	
	BASAL	FRONTAL
TQ	17	25
TQ'	18	23
TQ''	16	25
MÉDIA TQ	17 ± 1	24 ± 1

4.5.2. Recuperação de PB e PF:

A recuperação de partículas que exibem predominantemente plano basal ou frontal predominante foi calculada pela equação:

$$R_x = \frac{M_{\text{flotado}} T_{x \text{ flotado}}}{M_{\text{alim}} T_{x \text{ alim}}} \quad \text{Equação (17)}$$

Onde:

$R_x = R_{\text{basal}}$ ou R_{frontal} (%);

M_{flotado} = Recuperação mássica do produto flotado;

M_{alim} = Recuperação mássica da alimentação (adotada sempre como sendo 100%);

$T_{x \text{ flotado}}$ = Porcentagem ou teor de PB ou PF presentes no produto flutuado;

$T_{x \text{ alim}}$ = Porcentagem ou teor de PB ou PF presentes na alimentação.

Os valores de R_{basal} e R_{frontal} são apresentados na tabela 19, juntamente com os correspondentes níveis de significância dos testes de hipótese. A figura 37 ilustra a influência da concentração de amido nestas recuperações.

Tabela 19: Recuperação de PB e PF.

[Amido] mg/L	R_{basal} (%)	R_{frontal} (%)	Teste de hipótese	Nível de significância
Arraste	3 ± 1	3 ± 1	$R_{\text{basal}} = R_{\text{frontal}}$	100 %
0	97 ± 8	96 ± 6	$R_{\text{basal}} = R_{\text{frontal}}$	88 %
150	85 ± 8	79 ± 5	$R_{\text{basal}} > R_{\text{frontal}}$	62 %
300	55 ± 5	53 ± 3	$R_{\text{basal}} > R_{\text{frontal}}$	39 %
500	40 ± 4	38 ± 3	$R_{\text{basal}} > R_{\text{frontal}}$	44 %

Nota: concentração do coletor = 75 mg/L

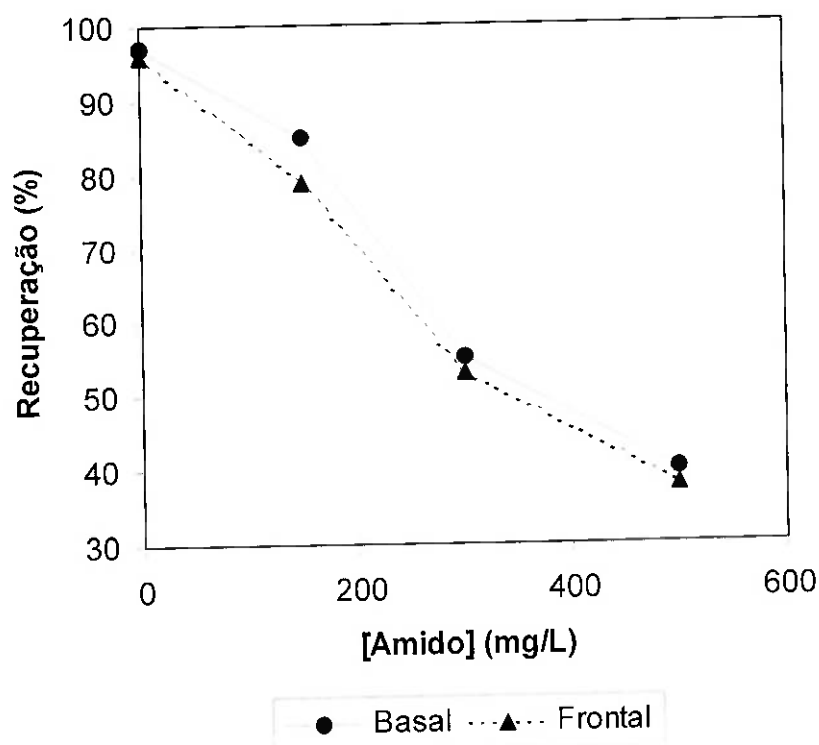


Figura 37: Recuperação de partículas de apatita que exibem plano basal ou frontal em função da concentração de amido (concentração de oleato = 75mg/L; pH = 10,5).

Os resultados apresentados na tabela 19 e na figura 37 mostram que:

- i. Na ausência de reagentes, PB e PF apresentam valores iguais de recuperação. Nestas condições, a recuperação se deve apenas ao arraste hidrodinâmico, independentemente da disponibilidade dos sítios cálcio superficiais reagirem com os ânions oleato e, portanto, partículas que exibem predominantemente qualquer um dos planos flutam na mesma proporção;
- ii. Na ausência de amido e 75 mg/L de oleato, R_{basal} é aproximadamente igual a R_{frontal} , apresentando um alto nível de significância. Embora não tenha sido realizado, até o momento, estudos sobre a compatibilidade estérica entre oleato e os planos cristalográficos da apatita, esta parece não desempenhar papel decisivo na sua flotabilidade, provavelmente pelo fato das moléculas coletoras serem mais simples e não um polímero, como o amido, ou ainda, o mecanismo de quimissorção não ocorra com a mesma intensidade que a precipitação do coletor (na superfície e na solução);
- iii. Variando-se a concentração de amido, nota-se que partículas exibindo plano basal predominante mostraram uma recuperação maior que aquelas que exibiam plano frontal na concentração de 150 mg/L de amido, apresentando um nível de significância de 62%, mais expressivo que os apresentados em concentrações mais altas;
- iv. Para as concentrações elevadas de amido (300 e 500 mg/L), a recuperação dos dois planos pode ser considerada a mesma, evidenciado pelos baixos níveis de significância verificados nas recuperações obtidas nestas concentrações;

Com base nestas observações acredita-se que:

- i. Até concentrações intermediárias de amido (~150 mg/L), a compatibilidade estérica desempenha papel importante na depressão da apatita por este reagente e, assim, observa-se uma menor recuperação de PF em detrimento de PB, uma vez que as pertencentes ao primeiro grupo são preferencialmente deprimidas por apresentarem maior afinidade estereoquímica com as moléculas de amido.
- ii. Em concentrações mais altas, a depressão passa a ser influenciada pela ocorrência de outras condições desfavoráveis à flotação no sistema e não propriamente pela adsorção do amido.

Apesar da adsorção do amido em apatita apresentar natureza química, como indicado na literatura e sugerido nos ensaios de potencial zeta e adsorção do presente trabalho (seções 4.2 e 4.3), esta não ocorre apreciavelmente devido à baixa afinidade estereoquímica entre as moléculas de amido e os sítios superficiais da apatita, apontada por Correia [5] em seus estudos. O resultado é a depressão pouco efetiva apresentada pela apatita, como pode ser observado nos ensaios de microflotação (seção 4.4).

Entretanto, não se deve esquecer que o bom desempenho do processo de flotação depende do sucesso de três sub-processos independentes: (i) colisão da partícula mineral com a bolha de ar; (ii) adesão da partícula na bolha e (iii) estabilidade do agregado partícula/bolha formado [49,50]. Assim, além do grau de hidrofobicidade apresentado pela partícula mineral (variável controlada pela interação entre o mineral e reagentes de flotação), diversas outras variáveis podem interferir em sua flotabilidade, como, por exemplo, tamanho de partícula, tamanho da bolha, velocidade de agitação, viscosidade da polpa, etc [50].

Uma vez que se adotaram as mesmas condições (granulometria da apatita, vazão do gás nitrogênio, rotação e geometria do agitador, pH) em todos os ensaios de flotação e tendo em vista a interação pouco apreciável entre amido e apatita, acredita-se que a

depressão deste mineral em concentrações mais altas esteja relacionada a uma condição desfavorável gerada pelo aumento da concentração do amido; provavelmente ao aumento da viscosidade da suspensão.

4.6. Medidas de ângulo de contato:

Medidas de ângulo de contato foram executadas para complementar os resultados obtidos por microflotação/microscopia ótica, uma vez que estes não conseguiram elucidar totalmente, devido os baixos níveis de significância (< 90%), se o plano frontal realmente apresenta maior afinidade estereoquímica pelo amido.

Segundo Leja [18], equilíbrio em um sistema envolvendo ângulo de contato freqüentemente não é estabelecido, ocorrendo histerese de ângulo de contato. Assim, dois valores diferentes são usualmente obtidos, dependendo da maneira com que o ângulo é formado: ângulos de contato de avanço (θ_a) e retrocesso (θ_r), sendo sempre encontrado um $\theta_a > \theta_r$. Os resultados dos ângulos de contato de avanço e retrocesso apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função das concentrações de oleato e amido são apresentados na tabela 20 e nas figuras 38 a 41.

Tabela 20: Ângulos de avanço e retrocesso dos planos frontal e basal da apatita.

Amido (mg/L)	Oleato (mg/L)	θ Frontal (graus)		θ Basal (graus)	
		θ_a	θ_r	θ_a	θ_r
0	0	0	0	0	0
0	25	33 ± 1	26 ± 1	30 ± 1	25 ± 1
0	75	71 ± 1	64 ± 1	65 ± 1	53 ± 1
75	75	46 ± 1	34 ± 2	55 ± 1	44 ± 1
150	75	43 ± 1	37 ± 1	53 ± 1	38 ± 1
300	75	44 ± 1	39 ± 1	50 ± 1	42 ± 1

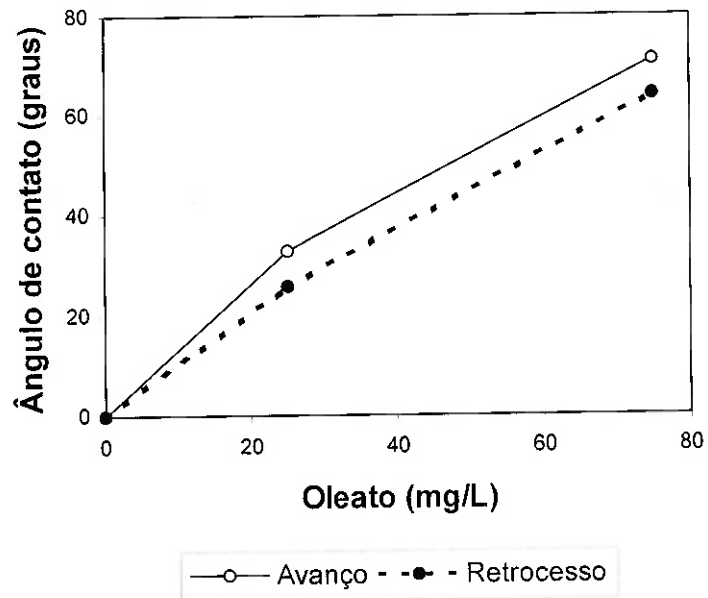


Figura 38: Ângulos de contato apresentados pelo plano frontal da apatita em função da concentração de oleato. Concentração de amido = 0 mg/L e pH = 10,5.

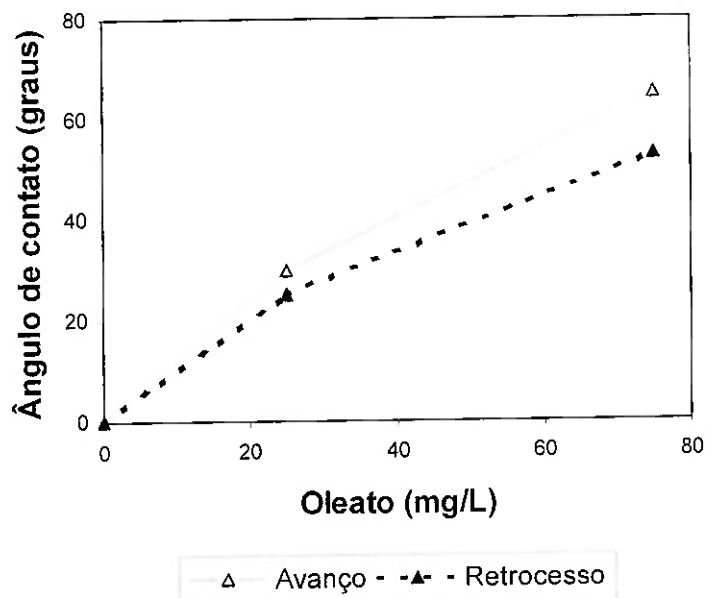


Figura 39: Ângulos de contato apresentados pelo plano basal da apatita em função da concentração de oleato. Concentração de amido = 0 mg/L e pH = 10,5.

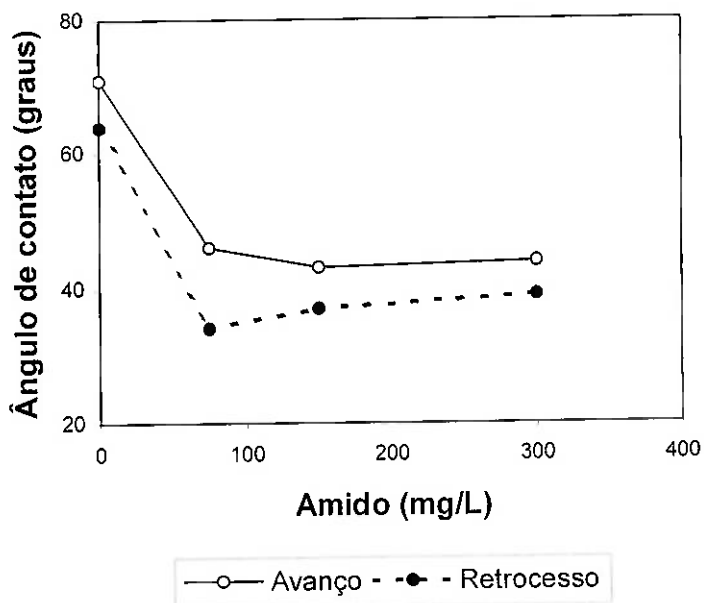


Figura 40: Ângulos de contato apresentados pelo plano frontal da apatita em função da concentração de amido. Concentração de oleato = 75 mg/L e pH = 10,5.

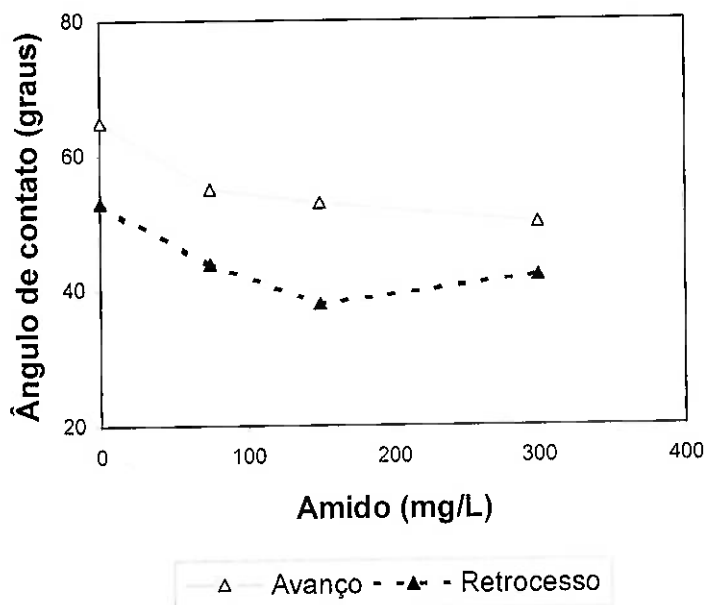


Figura 41: Ângulos de contato apresentados pelo plano basal da apatita em função da concentração de amido. Concentração de oleato = 75 mg/L e pH = 10,5.

Em todas as medidas, o ângulo de retrocesso apresentou valores menores que o ângulo de avanço, como indicado por Leja [18]. Uma vez que os valores de ângulo de contato comumente utilizados em estudos de flotação se referem a ângulos de avanço, adotou-se estes valores na comparação dos resultados para os planos frontal e basal. As figuras 42 e 43 expressam esta comparação.

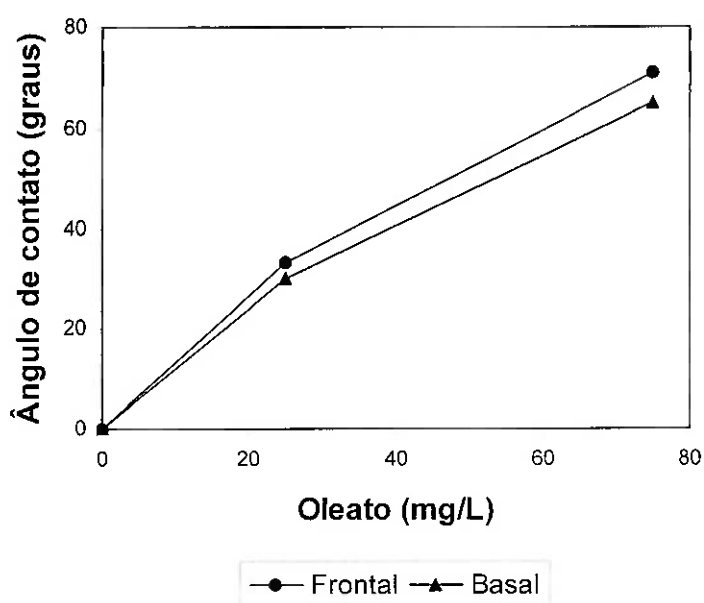


Figura 42: Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de oleato. Amido = 0 mg/L e pH = 10,5.

Os resultados apresentados na figura 42 mostram que:

- i. Na ausência de reagentes, o ângulo de contato é nulo tanto para o plano frontal quanto para o basal, comprovando a hidrofiliicidade natural do mineral apatita;
- ii. Variando-se a concentração do coletor oleato, na ausência de amido, o plano frontal apresentou maiores ângulos de contato, ou seja, mostrou-se mais

hidrofóbico que o plano basal. Com base neste resultado, acredita-se que o plano frontal possui uma maior densidade de sítios cálcio superficiais, disponíveis a reagirem com os ânions oleato, em comparação com o plano basal.

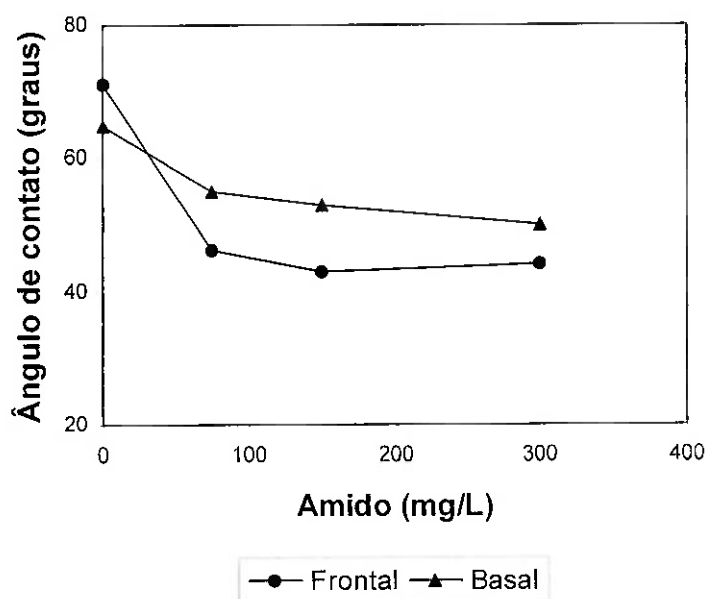


Figura 43: Ângulos de contato de avanço apresentados pelos planos frontal e basal da apatita em função da concentração de amido. Oleato = 75 mg/L e pH = 10,5.

Os resultados apresentados na figura 43 mostram que:

- i. Como discutido anteriormente, o plano frontal apresenta-se mais hidrofóbico que o basal na ausência de amido;
- ii. Na presença de amido, o plano basal apresentou maiores ângulos de contato em todas as concentrações de amido testadas, ou seja, o grau de hidrofobicidade do plano frontal decresce na presença de amido e passa a apresentar valores menores em comparação com o basal. Este resultado

reforça a indicação realizada pelo *Fitting Number Model* proposto por Correia [5] de que o plano frontal possui maior afinidade estereoquímica pelo amido;

- iii. A concentração de amido de 150 mg/L foi aquela que apresentou maior diferença de θ_a entre plano frontal e plano basal;
- iv. Aumentando-se a concentração de amido, não ocorrem grandes variações nos ângulos de contato, tanto para o plano basal quanto para o frontal. Este resultado reforça a suspeita de que a depressão apresentada pela apatita em altas concentrações de amido se deve a condições desfavoráveis no sistema de flotação, e não propriamente à interação mais efetiva deste reagente com as partículas do mineral.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Dentro do universo desta investigação, é possível concluir que:

1. Os resultados obtidos através de determinações de potencial zeta indicam uma interação de natureza específica (quimissorção) entre amido e apatita, uma vez que ambos apresentam-se negativamente carregados no pH de flotação (10,5). Tal possibilidade foi corroborada por resultados de ensaios de adsorção, onde se verificou $\Delta G_{ads} = -48 \text{ kJ/mol}$;
2. O amido se mostrou mais seletivo para adsorver na interface calcita/solução, deprimindo-a preferencialmente com relação à apatita. Como ambos minerais são portadores de sítios cálcio, este resultado valida o modelo proposto por Correia [5], confirmando a maior afinidade do amido pela calcita;
3. A depressão da apatita começa a ocorrer em concentração de amido superior a 75 mg/L, sendo que valores mais significativos são obtidos apenas acima de 300 mg/L. Estes resultados confirmam a baixa afinidade deste depressor pela apatita, apesar da interação ser de natureza específica;
4. A concentração de amido de 150 mg/L foi aquela que apresentou maior diferença nos valores de recuperação: R_{basal} ($85 \pm 8 \%$) se mostrou maior que $R_{frontal}$ ($79 \pm 5 \%$) com um nível de significância de 62 %. Em 300 mg/L e 500 mg/L, R_{basal} pode ser considerada aproximadamente igual a $R_{frontal}$, devido aos baixos níveis de significância verificados nestas concentrações;
5. O plano basal (001) apresenta maior grau de hidrofobicidade com relação ao plano frontal (010) em todas as concentrações de amido testadas, uma vez apresenta maiores

ângulos de contato (θ_a). A maior diferença foi verificada na concentração de 150 mg/L e, acima deste valor, a magnitude de θ_a parece independe da concentração de amido, apresentando valores muito próximos;

6. Para concentrações de amido até aproximadamente 150 mg/L, a compatibilidade estérica entre amido/apatita desempenha papel importante na depressão desse mineral. Partículas que exibem plano frontal (010) predominante são preferencialmente deprimidas pelo amido em detrimento daquela que exibem plano basal (001), reforçando o *Fitting Number Model* proposto por Correia [5];

7. Em concentrações maiores que 150 mg/L, a depressão apresentada pela a apatita se deve a outras condições desfavoráveis a flotação.

LISTA DE REFERÊNCIAS:

- [1] PASCAL, P. **Nouveau traité de chimie minérale**. Paris: Masson, 1956. v. 10: Azote – Phosphore.
- [2] KATCHMAN, B.J. Phosphates in life process. In: VAN WAZER, J.R. (Ed.) **Phosphorus and this compounds**. New York: Interscience, 1961. p. 1281-1343.
- [3] PHOSPHATE rock. **Industrial Minerals**, London, n. 385, p. 17, Oct. 1999.
- [4] LEAL FILHO, L.S. **Aspectos relevantes na separação apatita/minerais de ganga via processo Serrana**. 1991. 265 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1991.
- [5] CORREIA, J.C.G. **Estereoquímica de polissacarídeos e sua influência na seletividade da separação apatita/calcita por flotação aniônica direta**. 2001. 77 p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 2001.
- [6] LEAL FILHO, L.S. **Flotação de oximinerais: teoria e prática voltada à solução de problemas brasileiros**. 2000. 191 p. Fundamentação teórica utilizada para a prova pública oral de erudição, nos termos do Edital 310/99 de concurso para Professor Titular da Área de Tratamento de Minérios, Departamento de Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. São Paulo, 2000.
- [7] FUERSTENAU, D.W.; URBINA, R.H. Flotation Fundamentals. In: SOMASSUNDARAM, P.; MOUDGIL, B.M. (Ed.) **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1987. v. 27, cap. 1. p 1 - 38.
- [8] LEAL FILHO, L.S. **A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação: subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros**. 1999. 160 p. Tese (Livre-Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1999.
- [9] APLAN, F.F.; FUERSTENAU, D.W. Principles of nonmetallic mineral flotation. In: FUERSTENAU, D.W. (Ed.) **Froth Flotation: 50th anniversary volume**. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1962. cap. 7, p. 170-214.
- [10] CHEMISTRY of flotation. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1985. cap. 2, p. 15-33: Collectors and Collector Salt.

- [11] MILLER, J.D. The flotation chemistry of nonsulfide minerals. In: STRATEGIC CONFERENCE AND WORKSHOP ON FLOTATION AND FLOCCULATION: FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS, Hawaii, 2002. **Flotation and flocculation: proceedings**; ed. by RALSTON, J.; MILLER, J.; RUBIO, J. Medindie: Snap Printing, 2002. p. 249-256.
- [12] MISHRA, S.K. Anionic collectors in nonsulfide mineral flotation. In: SOMASSUNDARAM, P.; MOUDGIL, B.M. (Ed.) **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1987. v. 27, cap. 7. p 195 - 218.
- [13] MOUDGIL, B.M.; SOMASSUNDARAM, P.; SOTO, H. Adsorption of surfactants on minerals. In: SOMASSUNDARAM, P.; MOUDGIL, B.M. (Ed.) **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1987. v. 27, cap. 3. p 79 - 104.
- [14] FUERSTENAU, D.W.; URBINA, R.H. Mineral separation by froth flotation. In: SCAMEHORN, J.F.; HARWELL, J.H. (Ed.) **Surfactant-based separation process**. New York: Marcel Dekker, 1989. v. 33, cap. 11.
- [15] DOBIÁŠ, B. Surfactant adsorption and dispersion stability in mineral flotation. In: DOBIÁŠ, B. (Ed.) **Coagulation and Flocculation: theory and applications**. New York: Marcel Dekker, 1989. v.47, cap. 12. p 539-622.
- [16] CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1986. cap. 18, p. 439-479.
- [17] BRETT, A.M.O.; BRETT, C.M.A. **Eletroquímica: princípios, métodos e aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996. cap. 3, p. 43-76
- [18] LEJA, J. **Surface chemistry of froth flotation**. New York: Plenum Press, 1982.
- [19] ATKINS, P.W. **Físico-química**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 1999. v. 3, cap. 5, p. 98-122.
- [20] FINKELSTEIN, N.P. Review of interactions in flotation of sparingly soluble calcium minerals with anionic collectors. **Transactions of the Institution of Mining and Metallurgy**. Section C, v. 98, p.157-78, 1989.
- [21] BALDALF, H.; SCHUBERT, H. Correlations between structure and adsorption for organic depressants in flotation. In: SOMASSUNDARAM, P. (Ed.) **Flotation in fine particles processing**. New York: SME/AIME, 1980. p. 767-785.

- [22] RAJU, B.G.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of dextrin at mineral/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, New York, v. 193, p. 215-222, 1997.
- [23] KHOSLA, N.K.; BISWAS, A. K. Mineral-collector-starch constituents interactions. **Colloids and Surfaces**, v. 9, p. 219-235, 1984.
- [24] MALVERN INSTRUMENTS LTD. **Manual do Zetasizer 3000**. Worcesterhire, 1993, n.p.
- [25] BORGES, A.M. **Utilização do resíduo do processamento do camarão na adsorção de ânions**. 2002. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2002.
- [26] DĄBROWSKI, A. Adsorption – from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v.93, p. 135-224, 2001.
- [27] MURADIAN, J. **Espectroscopia no infravermelho**. São Paulo: [s.n.] 1993. 195 p.
- [28] LEAL FILHO, L.S. **Estudo de mecanismos geradores de seletividade na separação apatita/silicatos e apatita/óxidos por flotação aniônica**. São Paulo, Fundação de Apoio à Universidade de São Paulo, 2002. 95 p. (Relatório Final).
- [29] LEAL FILHO, L.S. et al. Activation and depression of silicates during anionic flotation of igneous apatites. In: Zhang, P. et al. (Ed.) **Beneficiation of phosphates: fundamentals and technology**. Littleton: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, 2002. Cap. 6, p. 55-65.
- [30] MANSER, R.M. **Handbook of silicate flotation**. Warren Spring Laboratory, Stevenage – UK, 1975.
- [31] GUIMARÃES, R.C. **Separação de barita em minério fosfático através de flotação em coluna**. 1995. 271 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1995.
- [32] LEAL FILHO, L.S. **Contribuição ao estudo de depressores para a flotação aniônica direta do fosfato de Jacupiranga-SP**. 1988. 165 p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 1988.

- [33] LIN, K.F.; BURDICK, C.L. Polymeric Depressants. In: SOMASSUNDARAM, P.; MOUDGIL, B.M. (Ed.) **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1987. v. 27, cap. 15. p 471 - 484.
- [34] LEHNINGER, A.L. **Princípios de bioquímica**. São Paulo: Sarvier, 1988. cap. 11, p. 204-220.
- [35] 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.
- [36] QI LIU. **The role of mineral surface composition and hydrophobicity in polysaccharide/mineral interactions**. 1988. 188 p. Thesis (Doctoral) – University of British Columbia. Vancouver, 1988.
- [37] SUN, Z.X.; FORSLING, W. Mineral surface complexation in flotation. In: NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE ON INNOVATIONS IN FLOTATION TECHNOLOGY, Kallithea, 1991. **Innovations in flotation technology**; ed. By P. Mavros and K. A. Matis. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1992. p. 263-281. (NATO ASI Series E: Applied Science, 208).
- [38] AMARAL, A.J.R. Geologia do fosfato. In: BRASIL. Ministério das Minas e Energia. Departamento Nacional da Produção Mineral. **Principais depósitos minerais do Brasil**. Brasília, 1997. v. 4, parte C, p 3-16.
- [39] HANNA, H.S.; SOMASSUNDARAN, P. Flotation of salt-type minerals. In: FUERSTENAU, M.C. (Ed.) **Flotation: A. M. Gaudin memorial volume**. New York: American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, 1976. v. 1, cap. 8, p. 197-272.
- [40] KANAZAWA, T. **Inorganic phosphate materials**. Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [41] FUJIMORI, S.; FERREIRA, Y.A. **Introdução ao uso do microscópio petrográfico**. Salvador: Centro Editorial e Didático da UFBA, 1987. 240 p.
- [42] JONES, M.P. **Applied mineralogy: a quantitative approach**. London: Graham and Trotman, 1987. 259p.
- [43] WINCHELL, A. N. **Elements of optical mineralogy: an introduction to microscopic petrography**. New York: John Wiley & Sons, 1937. cap. 14, p. 139-154.

- [44] LEAL FILHO, L. S. et al. Molecular modelling of reagents for flotation processes. **Minerals Engineering**, v.13, n.14-15, p. 1495-1503, 2000.
- [45] REILLEY, C.N.; SAWIER, D.T. **Experiments for instrumental methods: a laboratory manual**. New York: McGraw-Hill Book, 1961. cap. 6, p. 105-126.
- [46] RODRIGUES, W.J. **Aspectos hidrodinâmicos na flotação de partículas grossas**. São Paulo, 2001. 123 p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- [47] LENHARO, S.L.R. **Caracterização mineralógica/tecnológica das apatitas de alguns depósitos brasileiros de fosfato**. 1994. 196p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo. São Paulo, 1994.
- [48] FOSTER, J.F. Physical properties of amylose and amylopectin in solution. In: WHISTLER, R.L.; PASCHALL, E.F. (Ed.) **Starch: chemistry and technology**. New York: Academic Press, 1965. v. 1, cap. 15, p. 349-391.
- [49] DAI, Z.; FORNASIERO, D.; RALSTON, J. The attachment efficiency of particles to gas bubbles in flotation. In: STRATEGIC CONFERENCE AND WORKSHOP ON FLOTATION AND FLOCCULATION: FROM FUNDAMENTALS TO APPLICATIONS, Hawaii, 2002. **Flotation and flocculation: proceedings**; ed. by RALSTON, J.; MILLER, J.; RUBIO, J. Medindie: Snap Printing, 2002. p. 125-132.
- [50] FINCH, J.A.; DOBBY, G.S. **Column flotation**. Oxford: Pergamon Press, 1990. cap. 3, p. 37-58.

ANEXOS

ANEXO 1

Caracterização do mineral apatita por Difractometria de Raios-X.



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT

Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

CERTIFICADO: 053/04

DATA: 4/2/2004

CLIENTE: Laurindo Leal Filho

AMOSTRA: apatita

IDENT. LCT: 028-0090.CAF

1. METODOLOGIA

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD – International Centre for Diffraction Data (2003).

A determinação dos parâmetros de rede foi efetuada através do software X'Pert Plus, Versão 1.0 (23/04/1999), PANalytical™, utilizando estruturas cristalinas do banco de dados do ICSD - Inorganic Crystal Structure Database (1990).

2. IDENTIFICAÇÃO MINERALÓGICA

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
01-083-1009	Fluorapatita	$(Ca_{3,552}Na_{0,356}La_{0,092})(Ca_{5,442}La_{0,558})(P_{5,71}Si_{0,29}O_{24})F_2$	Fluorapatita	

Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).

2. DETERMINAÇÃO DE PARÂMETROS DE REDE

Os resultados obtidos estão expostos na tabela abaixo:

amostra	a [Å]	b [Å]	c [Å]	alfa[°]	beta[°]	gama[°]	grupo espacial	c/a
apatita	9,3963	9,3963	6,8844	90	90	120	P 63/m (176)	0,732671

Dra. Maria Manuela Lé Tassinari
Pesquisadora do LCT – EPUSP

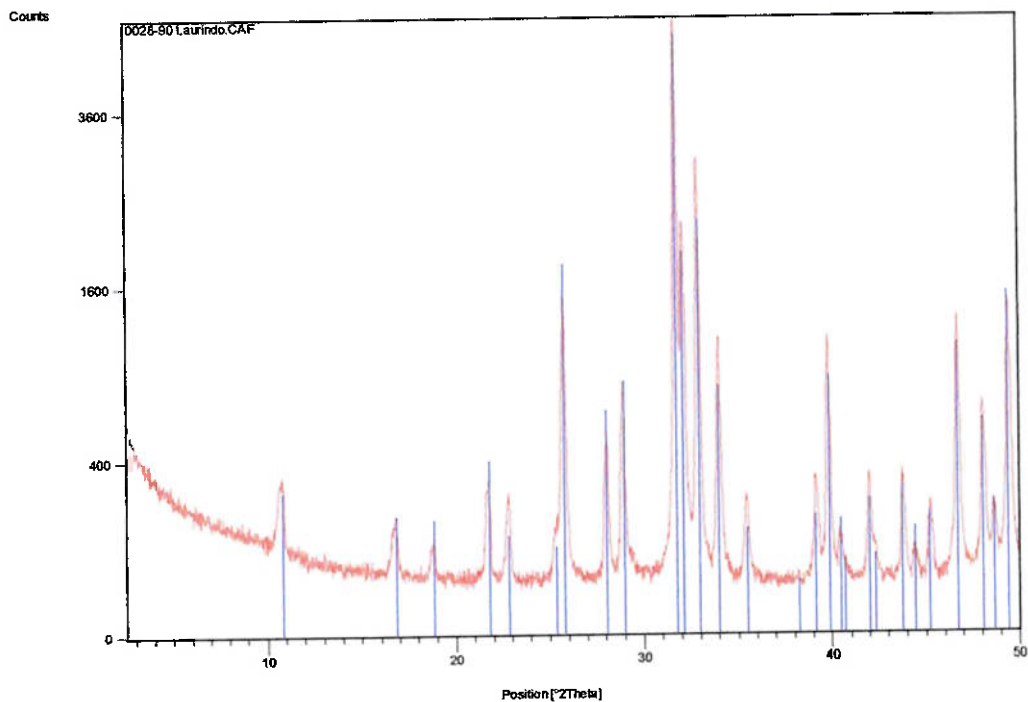
Prof. Dr. Henrique Kahn
Coordenador do LCT



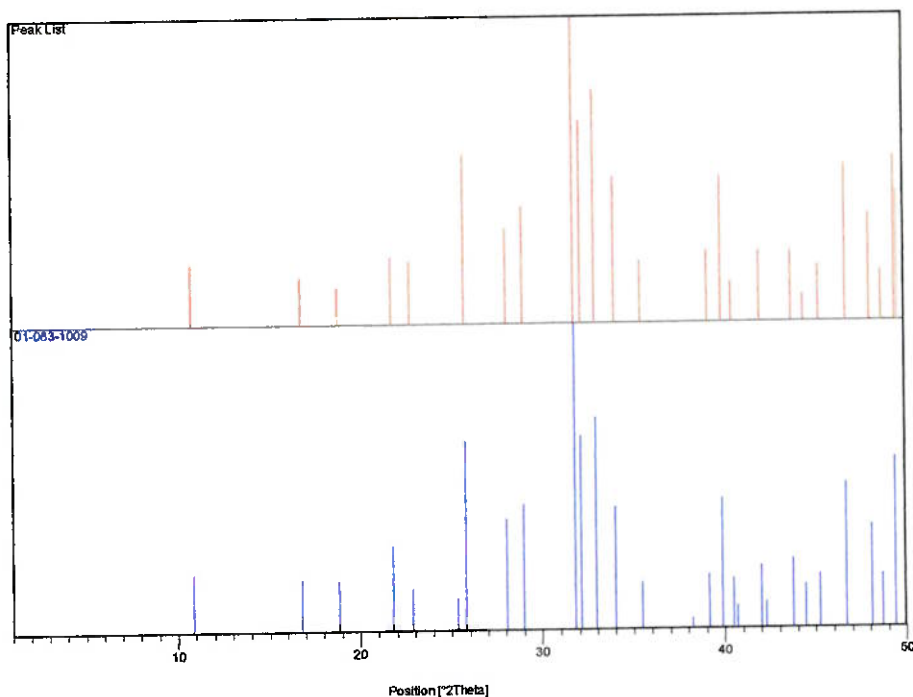
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



FASES IDENTIFICADAS



ANEXO 2

Caracterização do mineral calcita por Difratoimetria de Raios-X.



Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Laboratório de Caracterização Tecnológica – LCT
Av. Prof. Mello Moraes, 2373 - CEP 05508-900 São Paulo - SP e-mail: lct@poli.usp.br
TEL: (0XX11) 3091-5151, 3091-5551 e 3091-5787 FAX (0XX11) 3815-5785

RESULTADO DE ANÁLISE POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X

1. METODOLOGIA

A análise foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X, marca Philips, modelo MPD 1880.

A identificação das fases cristalinas, abaixo discriminadas, foi obtida por comparação do difratograma da amostra com o banco de dados do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003).

2. RESULTADOS

Os resultados obtidos estão listados na tabela abaixo:

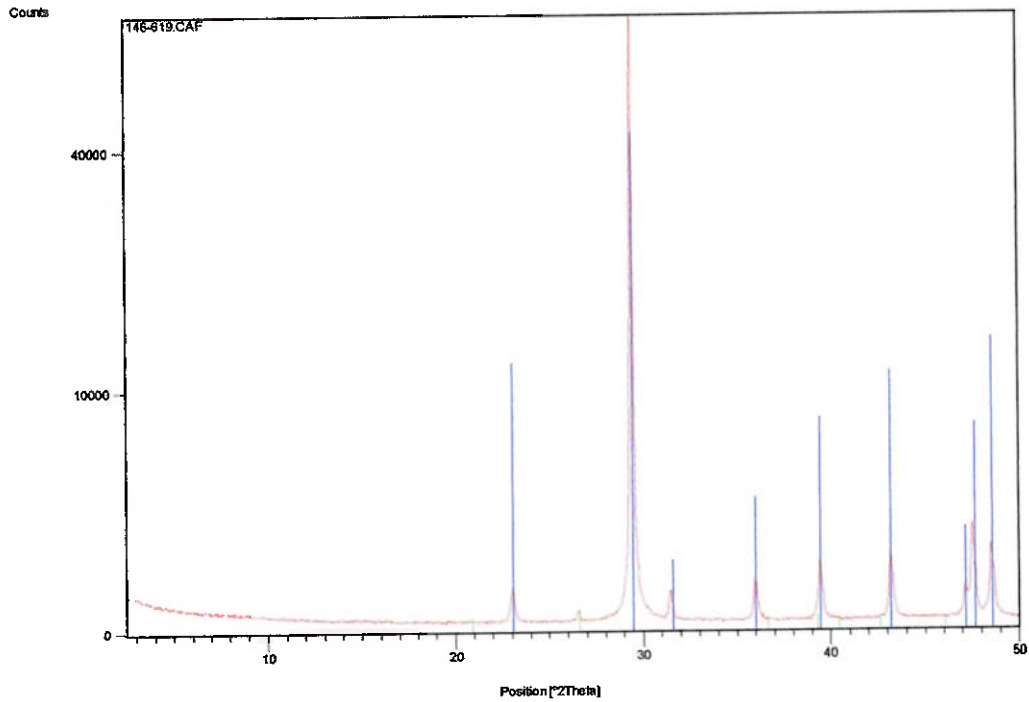
ICDD	Nome do Composto	Fórmula Química	Mineral	Obs
00-024-0027	Calcita	CaCO ₃	Calcita	
00-001-0649	Quartzo	SiO ₂	Quartzo	pp

Nota: pp = possível presença

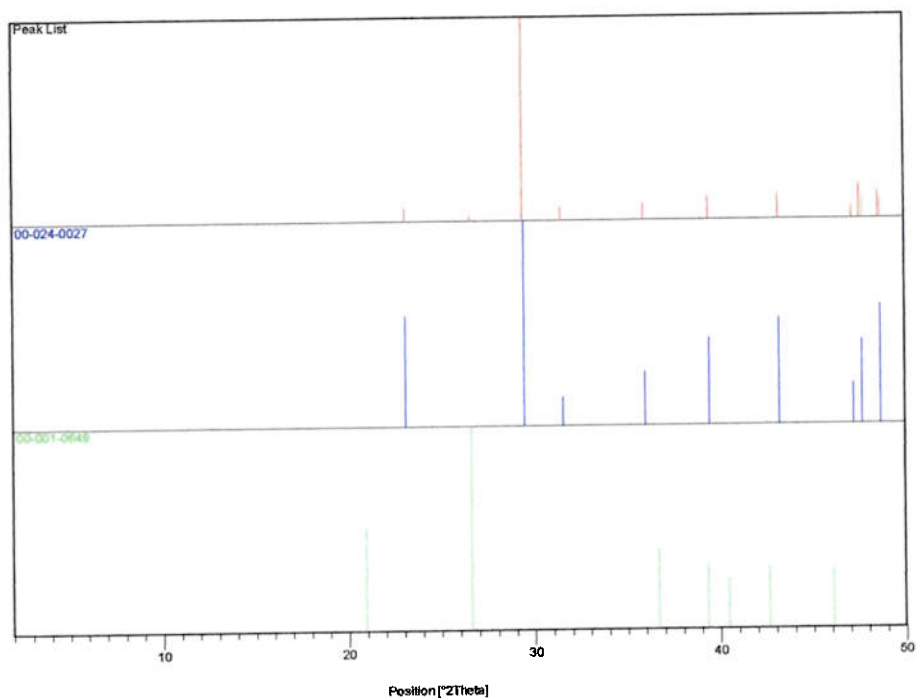
Em anexo é apresentado o difratograma obtido (cor vermelha), onde são assinaladas as linhas de difração correspondente(s) à(s) fase(s) identificada(s) (cada fase em uma cor distinta).



DIFRATOGRAMA DE RAIOS X



FASES IDENTIFICADAS



ANEXO 3

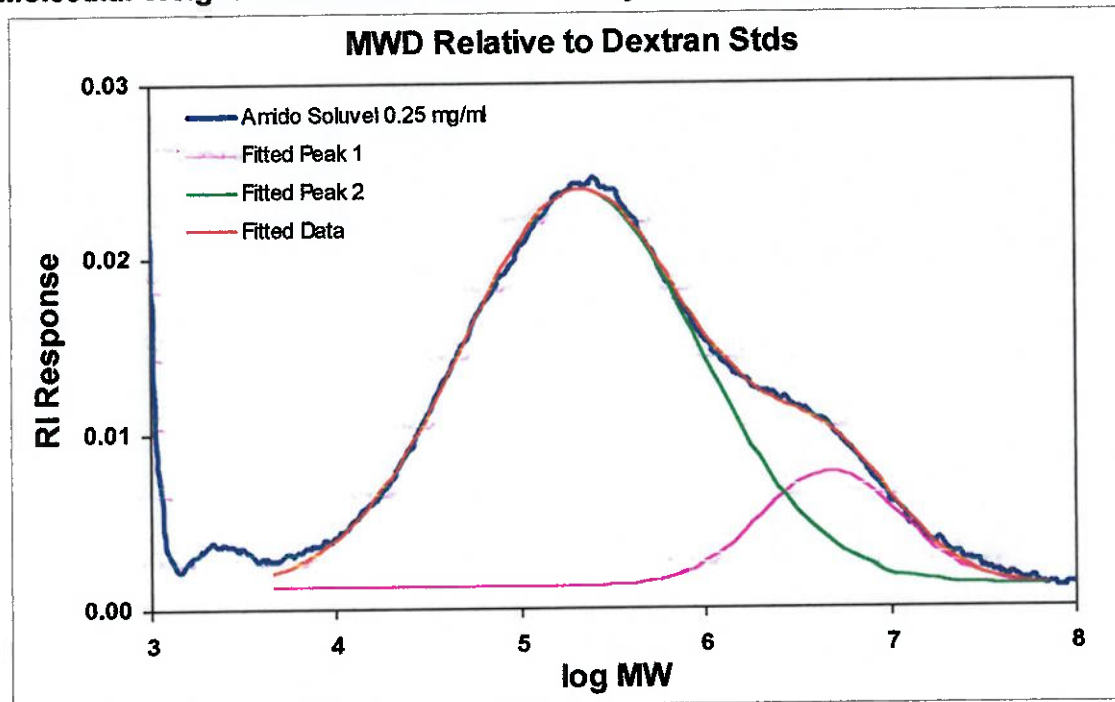
Determinação do peso molecular do amido por *Size Exclusion Chromatography* (SEC).

LEVAY & CO. - ENVIRONMENTAL SERVICES

Water Quality, Water Treatment and Environmental Pollution Research Laboratories

Molecular Weight Distribution Analysis of Amido Soluvel Starch by Size Exclusion Chromatography (SEC)

Molecular Weight Distributions determined by SEC relative to Dextran Standards



Molecular Weight Averages determined by SEC relative to Dextran Standards

Sample	Mn	Mw	Relative Amt.
Amido Soluvel Starch	81600	2230000	-
Fitted Peak 1	70100	865000	86%
Fitted Peak 2	2250000	9060000	14%
Fitted Data	81400	2250000	-

Note. The molecular weight distribution for the Amido Soluvel starch sample appears to have a bimodal distribution. The distribution data were fitted using a two-peak fit, the results of which are shown together with the experimental MW distribution. Molecular weight averages for the peak fitted data were calculated and are given in the table together with the experimentally determined molecular weight averages. The results of this fitting procedure, suggest the majority of the sample (~86%) is comprised of material with a weight average molecular weight of 865,000. The remaining ~14% of the sample is material of very high molecular weight, with a weight average of around 9,000,000.

LEVAY & CO. - ENVIRONMENTAL SERVICES

Water Quality, Water Treatment and Environmental Pollution Research Laboratories

Sample Preparation

The starch sample was prepared for SEC analysis by adding 50 mg of dried powder to a few mls of 0.1 M NaNO₃ and ~5 ml of 1M NaOH solution was added. The suspension was stirred until gelling had taken place and then more 0.1 M NaNO₃ was added to give a final volume of 50 mls (1 mg/ml), after which the pH was adjusted to 7.5 with HCl. This solution was then further diluted in 0.1 M NaNO₃ to give a solution concentration of 0.25 mg/ml. The resulting starch solution was slightly turbid and allowed to settle. An aliquot was taken from the supernatant of the settled sample and analysed by SEC.

8 August 2003

L&C No. 03-261