



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EFEITO DE GASES NÃO-CONVENCIONAIS NA FLOTAÇÃO DA APATITA

Ana Carolina Mocchi Françoso

Uberlândia – MG

2021



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



EFEITO DE GASES NÃO-CONVENCIONAIS NA FLOTAÇÃO DA APATITA

Ana Carolina Mocci França

Orientadores:

Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira

Prof. Dr. Marcos Antônio de Souza Barrozo

Dissertação de mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Uberlândia – MG

2021

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

F826 Françoso, Ana Carolina Mocci, 1987-
2021 Efeito de gases não-convencionais na flotação da
apatita [recurso eletrônico] / Ana Carolina Mocci
Françoso. - 2021.

Orientador: Luiz Gustavo Martins Vieira.
Coorientador: Marcos Antonio de Souza Barrozo.
Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química.
Modo de acesso: Internet.
Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.733>
Inclui bibliografia.

1. Engenharia química. I. Vieira, Luiz Gustavo
Martins, 1976-, (Orient.). II. Barrozo, Marcos Antonio de
Souza, 1961-, (Coorient.). III. Universidade Federal de
Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

CDU: 66.0

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química

Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica,
Uberlândia-MG, CEP 38400-902

Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Dissertação de Mestrado, 06/2021, PPGEQ				
Data:	23 de fevereiro 2021	Hora de início:	8:30	Hora de encerramento:	10:30
Matrícula do Discente:	11912EQU002				
Nome do Discente:	Ana Carolina Mocci Françoso				
Título do Trabalho:	Efeito de gases não-convencionais na flotação da apatita				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Processos de Separação				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Flotação da apatita em coluna				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Elenice Maria Schons Silva - Feng/UFCAT; Angelica da Silva Reis - FAMAT/UFU; Ricardo Corrêa de Santana - FEQUI/UFU; Marcos Antonio de Souza Barrozo - PPGEQ/UFU, orientador e Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins Vieira apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público e concedeu à Discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da Discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovada.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira**, **Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/02/2021, às 10:32, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Marcos Antonio de Souza Barrozo, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/02/2021, às 10:34, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Ricardo Correa de Santana, Professor(a) do Magistério Superior**, em 23/02/2021, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Angelica da Silva Reis, Professor(a) Substituto(a) do Magistério Superior**, em 23/02/2021, às 10:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Elenice Maria Schons Silva, Usuário Externo**, em 23/02/2021, às 10:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **2578473** e o código CRC **B1885986**.

AGRADECIMENTOS

O processo de produzir uma pesquisa de mestrado é, na maior parte do tempo, solitário. No entanto, a solidão que a pesquisa requer só é suportada com o carinho de pessoas especiais que tornam tudo mais leve e cheio de sentido.

Primeiramente preciso agradecer aos professores Luiz Gustavo Martins Vieira e Marcos Antonio de Souza Barrozo por terem confiado na minha capacidade para desempenhar este trabalho e por toda a orientação e conhecimento compartilhado durante esta jornada.

Agradeço aos meus pais, Lindamir e Luiz, por sempre apoiarem e incentivarem todas as minhas escolhas, sem vocês nada disso seria possível. Aos meus irmãos, Matheus, Maria Angélica e Leonardo, com quem compartilho a vida e sei que são meu maior fã clube. Um agradecimento especial à minha irmã, que além do apoio emocional foi fundamental com suporte técnico pois já estava trilhando sua própria jornada no mestrado quando iniciei a minha, que orgulho compartilhar o título de “aluna de mestrado” com ela, minha pesquisadora favorita. E um agradecimento muito especial à Vó Eva, cuja forma de encarar a vida é uma inspiração maravilhosa e o amor em cada visita sempre me emociona.

Ao meu melhor amigo, parceiro de vida, formalmente denominado marido, Danilo Carbono Françoso, que além do apoio emocional, também forneceu suporte técnico, atuando como ajudante em experimentos realizados nos finais de semana e suporte operacional na área de informática, nos momentos em que o computador desistia de continuar o trabalho, enfim, teria sido impossível sem ele ao meu lado.

Aos amigos feitos nessa jornada, a melhor surpresa que poderia ter acontecido e que já se tornaram também a maior saudade, da primeira turma, “Só Quem Anima”: Ana Carolina Tolentino Brandão, Ana Caroline Pereira Oliveira, Antonio Carlos Silva dos Santos, Guilherme Guimarães Ascendino, Larissa Rodrigues Demuner, Letícia Maia Rezende Costa e Raquel Stavale Schimicoscki; da segunda turma, “Grupo RU”: Daiane Ribeiro Dias, Fernanda Santos Silva, Flávia Souza Pio e Marcus Paulo Barbosa Martins.

Às minhas ajudantes mais queridas, alunas de iniciação científica, Isabela Maria Barros Goldoni e Vitória Caroline Costa Dias, que se propuseram e me auxiliaram de forma voluntária.

Aos funcionários da Faculdade de Engenharia Química, sempre dispostos a ajudar, especialmente ao Rafael Ramos Heilbuth, à Silvana Dias Fonseca e ao Ulysses Guilherme Ferreira.

À Angélica da Silva Reis por ter auxiliado no início do processo com dúvidas básicas sobre o preparo de reagentes e conceitos de flotação, por ter aceitado participar da banca e contribuir com a finalização deste trabalho.

À Stella Rodrigues Ferreira, doutoranda, pelo auxílio com as análises de FTIR.

À Thessa Fuzaro Mendes, parceira de laboratório de flotação, pela troca de conhecimento, tanto na forma teórica, artigos e teses, quanto na forma prática, com empréstimo de reagentes.

Agradeço, por fim, aos professores Elenice Maria Schons Silva e Ricardo Corrêa de Santana pela participação na banca e contribuições que com certeza irão agregar na conclusão e publicação deste trabalho.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	1
LISTA DE TABELAS	4
LISTA DE ABREVIATURAS.....	5
LISTA DE SÍMBOLOS	5
RESUMO	8
ABSTRACT	9
CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Objetivo geral	4
1.2 Objetivos Específicos	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Minerais	6
2.2 Fósforo.....	6
2.2.1 Fertilizantes	8
2.3 Minérios Fosfáticos	9
2.3.1 Classificação dos depósitos	11
2.4 Apatita	12
2.5 Tratamento de Minérios	13
2.5.1 Caracterização Mineralógica	16
2.6 Flotação: conceitos e aplicações.....	17
2.7 Concentração de Apatita.....	18
2.8 Flotação: fundamentos e mecanismos	19
2.8.1 Gases na flotação	22
2.8.2 Arraste hidráulico	23
2.9 Flotação: química de superfície	25
2.10 Interação bolha-partícula	28
2.10.1 Colisão	31
2.10.2 Adesão	32
2.10.3 Desprendimento.....	35
2.11 Reagentes.....	37
2.11.1 Depressores.....	40
2.11.2 Ácidos graxos como coletores.....	40
2.12 Flotação em tubo de Hallimond	42

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS	48
3.1 Preparação da amostra mineral.....	48
3.2 Caracterização da amostra mineral.....	53
3.2.1 Análise microscópica.....	53
3.2.2 Análise química	53
3.2.3 Análise de distribuição granulométrica	54
3.3 Unidade experimental.....	55
3.4 Preparação dos reagentes.....	56
3.4.1 Flotigam 5806.....	56
3.4.2 Óleo de arroz saponificado	56
3.5 Testes de flotação	57
3.6 Planejamento Experimental.....	59
3.6.1 Testes de arraste.....	59
3.6.2 Testes preliminares	61
3.6.3 Planejamento Experimental 1	62
3.6.4 Planejamento Experimental 2.....	65
3.6.5 Planejamento Experimental 3	66
3.7 Análise FTIR	67
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	69
4.1 Caracterização da amostra mineral.....	69
4.1.1 Análise microscópica.....	69
4.1.2 Análise química	70
4.1.3 Análise de distribuição granulométrica	71
4.2 Ensaios de flotação	71
4.2.1 Testes de arraste.....	71
4.2.2 Análise estatística	74
4.2.3 Testes preliminares	75
4.2.4 Planejamento Experimental 1	76
4.2.5 Planejamento Experimental 2.....	80
4.2.6 Planejamento Experimental 3	82
4.3 Análise de FTIR	83
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	86
5.1 Conclusões.....	86
5.2 Sugestões para trabalhos futuros	87

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88
APÊNDICE A	107
APÊNDICE B.....	133

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Linha do tempo de 2014 a 2019, trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU na área de flotação.....	4
Figura 2.1 - Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil (1950 – 2017). Fonte: Adaptado de IPNI (2018).	7
Figura 2.2 - Faturamento líquido da indústria química brasileira por segmento em 2018 (estimado). Fonte: Abiquim (2018).	9
Figura 2.3 – Modelo de flotação em dois estágios. Fonte: YIANATOS e CONTRERAS, 2010.	21
Figura 2.4 - Transporte de partículas minerais totalmente liberadas em um equipamento de flotação. Fonte: SAVASSI (1998) apud WANG <i>et al.</i> (2015).	24
Figura 2.5 - Dupla Camada Elétrica (DCE). Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN (2006).	27
Figura 2.6 - Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases. Fonte: MONTE e PERES, 2010.	29
Figura 2.7 - Representação esquemática da colisão entre uma partícula e uma bolha e filme líquido formado entre elas. Fonte: ENGLERT, 2008.	32
Figura 2.8 - Fenômeno de captura bolha-partícula, sendo: a) aproximação; b) colisão; c) indução, período de adelgaçamento do filme líquido; d) ruptura do filme líquido e formação de um ângulo de contato. Fonte: TESTA, 2008.	33
Figura 2.9 - Fenômeno de captura (colisão + adesão) de uma partícula dentro de um raio crítico R_c e trajetórias de partículas de vários tamanhos e densidades. Fonte: CAPPONI, 2005.	34
Figura 2.10 - Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico r_c . Fonte: MATIOLO e RUBIO (2003).	35
Figura 2.11 - Tubos usados por Ralston e Allen em testes de flotação em escala laboratorial. Fonte: ARAUJO <i>et al.</i> , 2005.	44
Figura 2.12 - Célula de Smith & Partridge. Fonte: ARAUJO <i>et al.</i> , 2005.	44
Figura 2.13 - Tubo de Hallimond original. Fonte: ARAUJO <i>et al.</i> , 2005.	45
Figura 2.14 - Tubo de Hallimond modificado (A); tubo de Hallimond modificado com placa porosa (B). Fonte: ARAUJO <i>et al.</i> , 2005.	45
Figura 2.15 - Tubo de Hallimond (outras modificações). Fonte: ARAUJO <i>et al.</i> , 2005.	46
Figura 3.1 - Apatita <i>in natura</i> , antes (a) e após (b) a limpeza.	48

Figura 3.2 - Representação esquemática de moinho de bolas – A) Jarro de moagem; B) Meio de moagem (esferas); C) Rolos; D) Motor; E) Correia; F) Polia. Fonte: PAULA <i>et al.</i> , 2014.	49
Figura 3.3 - Moinho de bolas utilizado inicialmente para cominuição da amostra mineral. ...	49
Figura 3.4 - Representação de conjunto de peneiras em escala de laboratório. Fonte: CREMASCO, 2012.	50
Figura 3.5 - Sistema de agitador e peneiras Retsch (a); representação esquemática do movimento realizado pela placa base (b). Fonte: RETSCH, 2020.	50
Figura 3.6 - Interior do jarro de moagem com apatita e número reduzido de corpos moedores (a); apatita com granulometria fina após cominuição (b).	51
Figura 3.7 - HSM Manual Pulverizing Mill, Herzog. Fonte: HERZOG, 2020.	52
Figura 3.8 - Apatita após moagem e peneiramento, separada nas faixas granulométricas: - 300+212 μm ; -212+180 μm ; -180+150 μm e -150+106 μm	52
Figura 3.9 - Unidade experimental.	55
Figura 3.10 - Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato de sódio. Fonte: Sis e Chander, 2003.	64
Figura 4.1 - Imagem obtida em análise no MEV, aumento de 50 X.	69
Figura 4.2 - Imagem obtida em análise no MEV, aumento de 200 X.	70
Figura 4.3 - Distribuição granulométrica da apatita.	71
Figura 4.4 - Testes de arraste realizados para apatita com ar.	72
Figura 4.5 - Testes de arraste para apatita em tubo de Hallimond com variação do tipo de gás.	73
Figura 4.6 - Evolução do potencial zeta de apatita e calcita em função do tempo de contato com o CO ₂ . Fonte: Lopes, 2013.	74
Figura 4.7 - Recuperação de apatita obtida em flotação com óleo de arroz (pH 8 e concentração 10 mg/L).	77
Figura 4.8 - Recuperação de apatita em flotação obtido com óleo de arroz (pH 10 e concentração 8 mg/L).	78
Figura 4.9 - Tensão superficial em função da concentração de sabão de óleo de farelo de arroz, CMC = 160 mg/L. Fonte: Adaptado de Mata, 2019.	79
Figura 4.10 – Resultados análise FTIR com coletor Flotigam 5806 em pH 8.	83
Figura 4.11 - Resultados análise FTIR com coletor óleo de arroz em pH 8.	84
Figura 4.12 - Resultados análise FTIR com Flotigor em pH 8.	84

Figura 4.13 - Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos. Fonte: Costa (2012).	85
Figura B 1 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 8.....	133
Figura B 2 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 5.....	133
Figura B 3 - Resultados análise FTIR com Genagen em pH 9.....	134
Figura B 4 - Resultados análise FTIR com Genagen em pH 8.....	134
Figura B 5 - Resultados análise FTIR com Flotigor em pH 10.....	134
Figura B 6 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 9 e concentrações iniciais (8, 10 e 12 mg/L).	135
Figura B 7 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 9 e concentração de 60 mg/L, Planejamento Experimental 3.	135

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Reservas mundiais de rocha fosfática.	10
Tabela 2.2 - Ficha Técnica da Apatita.	13
Tabela 2.3 - Técnicas empregadas ao longo da história do processo de flotação.	43
Tabela 2.4 - Trabalhos que utilizaram tubo de Hallimond nos últimos anos.	47
Tabela 3.1 – Planejamento Testes de Arraste 1, realizados com ar e variação na granulometria da apatita.	60
Tabela 3.2 - Condições dos Testes de Arraste 1, realizados com ar e variação na granulometria da apatita.	60
Tabela 3.3 - Planejamento Testes de Arraste 2, realizados com granulometria fixa e variação do tipo de gás.	60
Tabela 3.4 - Condições dos Testes de Arraste 2, realizados com granulometria fixa e variação do tipo de gás.	61
Tabela 3.5 – Planejamento Testes Preliminares.	62
Tabela 3.6 - Condições experimentais dos Testes Preliminares.	62
Tabela 3.7 – Planejamento Experimental 1 aplicado a todas as combinações de gases e coletores, mediante variação de concentração de coletor e pH.	63
Tabela 3.8 - Condições dos testes de flotação, Planejamentos Experimentais 1 e 2.	65
Tabela 3.9 – Planejamento Experimental 2, para os tensoativos SDBS (a), Genagen (b) e Flotigor (c).	65
Tabela 3.10 – Planejamento Experimental 3, pH 9.	66
Tabela 3.11 – Planejamento Experimental 3, pH 5.	66
Tabela 3.12 - Condições dos testes de flotação, Planejamento Experimental 3.	67
Tabela 4.1 - Caracterização química da apatita por meio de fluorescência de raios X.	70
Tabela 4.2 - Análise de pH em testes de arraste.	73
Tabela 4.3 - Resultados testes preliminares realizados com coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado.	75
Tabela 4.4 – Recuperações da apatita nos testes de flotação com utilização do Flotigam 5806 (Planejamento Experimental 1).	76
Tabela 4.5 – Recuperações da Apatita nos testes de flotação com utilização de óleo de arroz (Planejamento Experimental 1).	77
Tabela 4.6 - Recuperação de Apatita em flotação com SDBS (<i>Sodium Dodecylbenzene Sulfonate</i>) segundo o Planejamento de Experimentos 2.	80

Tabela 4.7 - Recuperação de Apatita em flotação com Genagen segundo o Planejamento de Experimentos 2.....	80
Tabela 4.8 - Recuperação de Apatita em flotação com Flotigor segundo o Planejamento de Experimentos 2.....	81
Tabela 4.9 - Resultados SDBS, com destaque para o Planejamento Experimental 3, tensoativo aplicado em pH 5 e 9 na concentração de 60 mg/L.....	82
Tabela A 1 – Resultados testes preliminares com coletor Flotigam 5806 em pH 12,54 e concentração 10 mg/L.....	108
Tabela A 2 - Resultados testes preliminares com coletor óleo de arroz em pH 10,8 e concentração 10 mg/L.....	108
Tabela A 3 – Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 8 mg/L.....	109
Tabela A 4 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 10 mg/L.....	109
Tabela A 5 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 12 mg/L.....	110
Tabela A 6 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 8 mg/L.....	110
Tabela A 7 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 10 mg/L.....	111
Tabela A 8 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 12 mg/L.....	111
Tabela A 9 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 8 mg/L.....	112
Tabela A 10 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 10 mg/L.....	112
Tabela A 11 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 12 mg/L.....	113
Tabela A 12 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 8 mg/L.....	113
Tabela A 13 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 10 mg/L.....	114
Tabela A 14 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 12 mg/L.....	114

Tabela A 15 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 8 mg/L.	115
Tabela A 16 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 10 mg/L.	115
Tabela A 17 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 12 mg/L.	116
Tabela A 18 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 8 mg/L.	116
Tabela A 19 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 10 mg/L.	117
Tabela A 20 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 12 mg/L.	117
Tabela A 21 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 8 mg/L.	118
Tabela A 22 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 10 mg/L.	118
Tabela A 23 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 12 mg/L.	119
Tabela A 24 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 8 mg/L.	119
Tabela A 25 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 10 mg/L.	120
Tabela A 26 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 12 mg/L.	120
Tabela A 27 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 8 mg/L.	121
Tabela A 28 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 10 mg/L.	121
Tabela A 29 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 12 mg/L.	122
Tabela A 30 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 8 mg/L.	122
Tabela A 31 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 10 mg/L.	123

Tabela A 32 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 12 mg/L.	123
Tabela A 33 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 8 mg/L.	124
Tabela A 34 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 10 mg/L.	124
Tabela A 35 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 12 mg/L.	125
Tabela A 36 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 8 mg/L.	125
Tabela A 37 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 10 mg/L.	126
Tabela A 38 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 12 mg/L.	126
Tabela A 39 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 8 mg/L.	127
Tabela A 40 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 10 mg/L.	127
Tabela A 41 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 12 mg/L.	128
Tabela A 42 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 8 mg/L.	128
Tabela A 43 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 10 mg/L.	129
Tabela A 44 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 12 mg/L.	129
Tabela A 45 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 8 mg/L.	130
Tabela A 46 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 10 mg/L.	130
Tabela A 47 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 12 mg/L.	131
Tabela A 48 - Resultados Planejamento Experimental 3 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 60 mg/L.	131

Tabela A 49 - Resultados Planejamento Experimental 3 com tensoativo SDBS em pH 5 e concentração 60 mg/L.	132
---	-----

LISTA DE ABREVIATURAS

ABIQUIM	Associação Brasileira da Indústria Química
ATR	Reflectância Total Atenuada
BPL	<i>Bone Phosphate of Lime</i>
CMC	Concentração Micelar Crítica
DAP	Fosfato de Diamônio
DCE	Dupla Camada Elétrica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DRX	Difratometria de Raios X
EAA	Espectrometria de Absorção Atômica
EDS	Energia Dispersiva de Raios X
EOE	Espectrografia Óptica de Emissão
EP	Espectrometria de Plasma
FRX	Fluorescência de Raios X
IBGM	Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos
IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
IMA	<i>International Mineralogical Association</i>
IPNI	<i>International Plant Nutrition Institute</i>
MAP	Fosfato de Monoamônio
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MME	Ministério de Minas e Energia
NPK	Nitrogênio, Fósforo e Potássio
PIE	Ponto Isoelétrico
PORMIN	Portal de Apoio ao Pequeno Produtor Mineral
RRB	Rosin-Rammler-Bennett
SSP	Superfosfato Simples
TSP	Superfosfato Triplo
USGS	<i>United States Geological Survey</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

$d_{63,2}$	parâmetro do modelo RRB [L]
Db	diâmetro da bolha [L]
Dp	diâmetro da partícula [L]
d_p	diâmetro da esfera de igual volume que as partículas - modelo RRB [L]
N	parâmetro do modelo RRB [-]
R^2	parâmetro do modelo RRB [-]
R	recuperação de apatita [-]
Rc	raio crítico [L]
X	fração mássica cumulativa – modelo RRB [-]
Z	potencial zeta

RESUMO

Três grandes classes de minérios ou minerais são geralmente consideradas na indústria mineral: metálicos, não-metálicos e energéticos. Há uma subdivisão na classe dos não-metálicos em: rochas e minerais industriais, gemas e águas minerais. Entre as rochas e minerais industriais, no grupo dos agrominerais, que são minerais e rochas utilizados na agricultura, encontra-se o fosfato. No Brasil, os depósitos de fosfato são de origem ígnea e possuem uma particularidade: ganga carbonática associada à apatita. No comércio, na indústria, nos meios técnicos e científicos é comum analisar os concentrados fosfáticos em função de seu teor de pentóxido de fósforo (P_2O_5), sendo a rocha fosfática considerada a única fonte viável para obtenção de fósforo. A apatita, considerada um mineral-minério do fósforo, possui de 5 a 15% de P_2O_5 , e é utilizada, essencialmente, na fabricação de ácido fosfórico, matéria-prima para a produção de fertilizantes. A separação entre a apatita e a ganga carbonática é realizada por flotação, processo físico-químico de separação de minerais realizado em uma suspensão em água, fundamentado nas diferenças das características de superfície das espécies minerais, mais especificamente, na capacidade de adesão, ou não, das partículas às bolhas de gás. O gás comumente utilizado é o ar, apresentando as vantagens de ser totalmente gratuito e amplamente disponível, no entanto, no presente trabalho decidiu-se avaliar se os gases oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono poderiam trazer algum benefício na flotação da apatita, de forma a resultar numa maior flotabilidade, que justificaria até o custo. Importante citar ainda que, o oxigênio puro pode ser obtido pela eletrólise alcalina da água utilizando energia fotovoltaica (renovável e tecnologicamente disponível) enquanto o gás carbônico é um subproduto muito comum em processos industriais (combustões, descarbonatações e fermentações) quase sempre inaproveitado e descartado diretamente para o meio ambiente. Para isso, inicialmente foram realizados testes de arraste, nos quais o CO_2 apresentou o maior percentual de arraste, e posteriormente testes de flotação em tubo de Hallimond, com os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado, com variações de concentração, 8, 10 e 12 mg/L, e pH, 8, 9 e 10. Todos os testes foram realizados em triplicata e a análise estatística foi feita para um nível de significância de 5%, resultando em recuperações estatisticamente iguais ou inferiores àquelas obtidas com o ar para a maior parte das condições experimentais. Em duas situações foram observados resultados estatisticamente maiores com os gases alternativos, em comparação com o ar. Numa segunda fase do trabalho alguns tensoativos foram avaliados como potenciais coletores na flotação da apatita. Tais tensoativos não apresentaram resultados satisfatórios para as condições trabalhadas inicialmente, pH 8, 9 e 10, concentrações 8, 10 e 12 mg/L; porém em

testes realizados com concentração superior, de 60 mg/L, nos pH 5 e 9, a flotabilidade aumentou, indicando que para tais tensoativos seria necessário utilizar maiores concentrações do que aquelas aplicadas para coletores tradicionais.

Palavras-chave: apatita, flotação, tubo de Hallimond, ar, oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono.

ABSTRACT

Three major classes of ores or minerals are generally considered in the mineral industry: metallic, non-metallic and energetic. There is a subdivision in the non-metallic class into: rocks and industrial minerals, gems and mineral waters. Among the rocks and industrial minerals, in the group of agrominerals, which are minerals and rocks used in agriculture, is phosphate. In Brazil, phosphate deposits are of igneous origin and have a particularity: carbonate gangue associated with apatite. In commerce, industry, technical and scientific means, it is common to analyze phosphate concentrates according to their phosphorus pentoxide (P_2O_5) content, being the phosphate rock considered the only viable source to obtain phosphorus. Apatite, considered an ore mineral of phosphorus, has 5 to 15% of P_2O_5 , and is used, essentially, in the manufacture of phosphoric acid, raw material for the production of fertilizers. The separation between apatite and carbonate gangue is performed by flotation, a physical-chemical process of separation of minerals performed in a suspension in water, based on the differences in the surface characteristics of the mineral species, more specifically, in the capacity of adhesion, or not, of the particles to the gas bubbles. The commonly used gas is air, presenting the advantages of being totally free and widely available, however, in the present work it was decided to evaluate if the gases oxygen, nitrogen and carbon dioxide could bring some benefit in the flotation of apatite, so as to result in greater flotability, which would justify even the cost. It is also important to mention that pure oxygen can be obtained by the alkaline electrolysis of water using photovoltaic energy (renewable and technologically available) while carbon dioxide is a very common by-product in industrial processes (combustion, decarbonation and fermentation) almost always unused and discarded directly into the environment. For this, initially drag tests were conducted, in which CO_2 presented the highest percentage of drag, and later flotation tests in Hallimond tube, with the collectors Flotigam 5806 and saponified rice oil, with variations in concentration, 8, 10 and 12 mg/L, and pH, 8, 9 and 10. All tests were performed in triplicate, and statistical analysis was performed for a significance level of 5%, resulting in recoveries significantly equal or lower than those obtained with air for most experimental conditions, and in two situations, significantly higher results were observed with alternative gases compared to air. In a second phase of the work some surfactants were evaluated as potential collectors in the apatite flotation, which did not present satisfactory results for the conditions initially worked, pH 8, 9 and 10, concentration 8, 10 and 12 mg/L; however, in tests performed with a higher concentration of 60 mg/L at pHs 5 and 9, the flotability increased, indicating that for such

surfactants it would be necessary to use higher concentrations than those applied for traditional collectors.

Keywords: apatite, flotation, Hallimond tube, air, oxygen, nitrogen, carbon dioxide.

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO

Minerais e seus derivados são utilizados em atividades agrícolas e industriais, nas áreas da metalurgia, indústria química, construção civil e cultivo da terra. A partir de matérias-primas minerais são produzidos os fertilizantes, metais, ligas metálicas, cimento, cerâmica e vidro (LUZ; LINS, 2010).

Três grandes classes de minérios ou minerais são geralmente consideradas na indústria mineral: metálicos, não-metálicos e energéticos. Há uma subdivisão na classe dos não-metálicos em rochas e minerais industriais, gemas e águas minerais. Entre as rochas e minerais industriais, no grupo dos agrominerais, que são minerais e rochas utilizados na agricultura, encontra-se o fosfato. No Brasil, os depósitos de fosfato são de origem ígnea e possuem uma particularidade: ganga carbonática associada à apatita, que não está presente em depósitos de origem sedimentar como os localizados nos EUA (na Flórida) e no Marrocos (LUZ; LINS, 2010).

No comércio, na indústria, nos meios técnicos e científicos é comum analisar os concentrados fosfáticos em função de seu teor de pentóxido de fósforo (P_2O_5), sendo a rocha fosfática considerada a única fonte viável para obtenção de fósforo (SOUZA; FONSECA, 2009).

O consumo mundial de P_2O_5 foi projetado para aumentar até 50,5 milhões de toneladas em 2022, ante 47,0 milhões de toneladas em 2018. Cerca de 75% do crescimento projetado deve ser representado pela África, Índia e América do Sul. Nos EUA, o consumo de P_2O_5 deve permanecer em aproximadamente 5 milhões de toneladas por ano (USGS - *United States Geological Survey*, 2019).

A apatita, considerada um mineral-minério do fósforo, possui de 5 a 15% de P_2O_5 , e é utilizada, essencialmente, na fabricação de ácido fosfórico, matéria-prima para a produção de fertilizantes (SOUZA; FONSECA, 2009). A separação entre a apatita e a ganga carbonática é realizada por flotação.

A flotação é um processo físico-químico de separação de minerais realizado em uma suspensão aquosa, chamada de polpa. Fundamenta-se nas diferenças das características de superfície das espécies minerais, mais especificamente, na capacidade de adesão, ou não, das partículas às bolhas de gás. A capacidade de uma partícula se ligar às bolhas de gás possibilita a ascensão do agregado bolha-partícula devido à diferença de densidade em relação ao fluido, e, conseqüentemente, ocasiona a sua separação em relação às partículas das demais espécies presentes (LUZ; LINS, 2010).

A indústria mineral mundial não teria se desenvolvido, nos últimos cem anos, sem a descoberta do processo de flotação, pois os processos físicos tradicionais, fundamentados geralmente nas propriedades naturais dos minerais, não teriam possibilitado produzir, em escala industrial, os metais básicos a partir de sulfetos minerais. Também não teria sido possível desenvolver a produção atual dos metais nobres, nem a produção em larga escala de minério de ferro capaz de atender a demanda atual, nem do fosfato, necessário para o desenvolvimento dos processos agrícolas, conforme citado anteriormente (FERRAN, 2007).

A partir dos anos 1960, teve início uma nova etapa na história da mineração brasileira com a iniciação dos processos de flotação e a motivação de engenheiros de minas e geólogos em estudar as propriedades físico-químicas e mineralógicas dos minérios brasileiros. Os investimentos em pesquisa, especialmente durante as décadas de sessenta e setenta, possibilitaram o desenvolvimento contínuo da técnica e permitiram que passasse a ser aplicada com maior abrangência. No Brasil, o papel desempenhado pela flotação foi essencial para o desenvolvimento da indústria mineral, especialmente para as indústrias de fosfato e de minério de ferro (FERRAN, 2007).

Constata-se, então, a importância do processo de flotação entre as atividades industriais, podendo ser considerada como uma das grandes invenções tecnológicas recentes da humanidade (FERRAN, 2007).

Entre os processos de flotação, a flotação por espumas é o método mais utilizado industrialmente no beneficiamento mineral. Nela, em meio aquoso, os minerais hidrofobizados são coletados por bolhas de ar, arrastados para a camada de espumas e então são coletados, estando desta forma separados dos minerais hidrofílicos que continuam seguindo o fluxo de água, isto é, permaneceram na fase aquosa (LUZ; LINS, 2010).

A seletividade nos processos de flotação fundamenta-se nas diferenças entre os graus de hidrofobicidade das superfícies das espécies minerais presentes. A hidrofobicidade é uma propriedade relacionada à polaridade de compostos químicos, que podem ser polares ou apolares, dependendo da presença ou ausência de um dipolo permanente. Partículas hidrofóbicas são as que apresentam superfície não polar, tendo então maior afinidade com o ar do que com a água (PERES; ARAÚJO, 2006).

A hidrofobicidade é uma exceção no reino mineral visto que a maioria das espécies minerais, como sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais, possuem tendência a molhar sua superfície após imersão em água; sendo naturalmente hidrofóbicos apenas os minerais cuja superfície é apolar, como a molibdenita, o talco, o carvão, o enxofre e a grafita (LUZ; LINS, 2010).

A hidrofiliidade, por outro lado, representa a capacidade de algumas espécies minerais de serem umectadas ou molhadas, em contato com a água ou com outros líquidos apolares, tendendo desta forma a possuir maior afinidade pela fase líquida do que pela fase gasosa. Importante citar que este comportamento hidrofílico, natural para a maioria das espécies minerais, pode ser alterado, ou seja, é possível tornar qualquer espécie mineral hidrofílica em hidrofóbica, fazendo-se uso da adição de certas substâncias. O mais interessante é o fato de que, quando houver mais de uma espécie mineral, é possível provocar uma hidrofobicidade seletiva, o que na prática significa tornar hidrofóbica apenas uma espécie enquanto a outra é mantida com sua superfície naturalmente hidrofílica (LUZ; LINS, 2010).

Constata-se então que o fato de não haver muitas espécies minerais naturalmente hidrofóbicas não se torna uma desvantagem para aplicação da técnica de flotação devido à adição de certos reagentes ao processo, chamados de coletores, que possibilitam a transformação das superfícies das espécies minerais hidrofílicas em hidrofóbicas. Esta manipulação das propriedades de superfície permite que o processo de flotação seja aplicado para todos os tipos de minerais e desta forma, não limita a aplicabilidade da técnica; fato que pode ser comprovado com o dado de que, no ano de 2008, mais de 80% da produção de bens minerais, no mundo, ocorreu devido aos processos de flotação (BALTAR, 2008).

Considerando o importante papel desempenhado pelos coletores nos processos de flotação e a grande influência que exercem nos resultados, muitos trabalhos foram publicados nos últimos anos com o objetivo de verificar a aplicabilidade de novos coletores. Costa (2012) analisou a influência do uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos; Rocha (2014) analisou o efeito do óleo da castanha de macaúba na flotação da apatita; Silva (2014) estudou a influência exercida pelo óleo de pequi na flotação da apatita; porém, não foram encontrados projetos cujo objetivo tenha sido estudar novos gases, gases não-convencionais, em substituição ao ar utilizado atualmente.

Apesar do ar ser um gás totalmente gratuito e amplamente disponível, acredita-se que outros gases ou diferentes frações molares de oxigênio na mistura possam trazer algum benefício na flotação da apatita. O enriquecimento de misturas mediante o uso de nitrogênio ou oxigênio ou a utilização de gás carbônico representam um custo para o processo, mas que pode ser compensado caso se vislumbre melhoria na recuperação e teores de fósforo no material flotado. Além disso, vale mencionar que oxigênio puro pode ser obtido pela eletrólise alcalina da água utilizando energia fotovoltaica (renovável e tecnologicamente disponível). Por sua vez, o gás carbônico é um subproduto muito comum em processos industriais (combustões,

descarbonatações e fermentações) quase sempre inaproveitado e descartado diretamente para o meio ambiente.

Considerando que a flotação é a principal técnica utilizada atualmente para beneficiamento dos minérios fosfáticos brasileiros, os quais são utilizados na produção de fertilizantes, e que o fósforo, um dos macronutrientes consumido nos processos agrícolas, deve ser devolvido ao solo agricultável para que seja possível continuar a produção de alimentos na forma de grãos (SOUZA; FONSECA, 2009), observa-se a necessidade de desenvolver projetos nesta área, com o intuito de melhorar continuamente os resultados obtidos na concentração e seletividade do mineral apatita. Vale ressaltar ainda que o presente projeto, o qual utiliza a técnica de flotação em tubo de Hallimond, que permite entender as interações que ocorrem no processo, é de natureza aplicada, pois pretende verificar a possibilidade de uma nova alternativa no que tange à fase gasosa para os processos de flotação no beneficiamento mineral da apatita.

Nos últimos anos, diversos trabalhos na área de flotação foram desenvolvidos na faculdade de engenharia química da UFU, tendo como ponto em comum o fato de terem trabalhado com flotação em coluna. Na linha do tempo apresentada na Figura 1.1 pode ser observado um breve histórico entre os anos de 2014 a 2019.

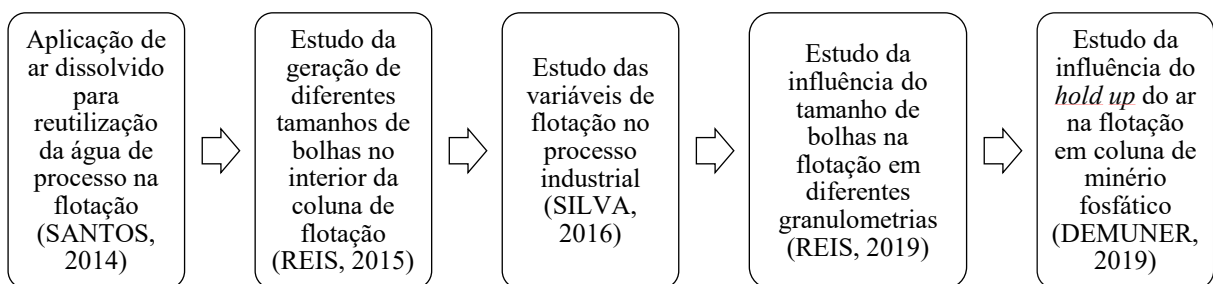


Figura 1.1 - Linha do tempo de 2014 a 2019, trabalhos desenvolvidos na FEQUI-UFU na área de flotação.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral dessa dissertação foi analisar o efeito de gases não-convencionais (O_2 , N_2 e CO_2) na flotação para recuperação e seletividade do mineral apatita, utilizando-se a técnica de flotação em tubo de Hallimond.

1.2 Objetivos Específicos

Os objetivos específicos dessa dissertação foram:

- verificar o percentual de arraste hidráulico para diferentes granulometrias de apatita e para os gases estudados (ar, O₂, N₂ e CO₂);
- verificar se o tipo de gás (ar, O₂, N₂ e CO₂) utilizado na flotação de apatita influencia no resultado de forma significativa, utilizando-se os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz;
- comparar os resultados obtidos para cada gás não-convencional com os resultados obtidos na flotação com ar, que é comumente utilizado;
- verificar se os tensoativos SDBS, Genagen e Flotigor possuem ação coletora na flotação de apatita.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o referencial teórico que deu suporte ao desenvolvimento do trabalho, iniciando-se pela área de mineralogia, até chegar nos fundamentos da técnica de flotação, e, mais especificamente, flotação em tubo de Hallimond.

2.1 Minerais

Mineral, ou substância mineral, é toda matéria inorgânica presente na crosta terrestre, cuja composição química e propriedades físicas são definidas. A rocha formada por um mineral ou agregado de minerais, em que há presença de um ou mais minerais que possuem valor econômico, é denominada minério. Os minerais valiosos, com potencial de serem aproveitados, são denominados minerais-minérios, ou minerais de interesse; enquanto aqueles que não podem ser aproveitados são chamados de minerais de ganga, ou simplesmente ganga (LUZ; LINS, 2010).

Atualmente existem cerca de 5.650 espécies minerais, conforme a lista da *International Mineralogical Association* (IMA) publicada em novembro de 2020. A lista, atualizada regularmente, tem por objetivo ser uma fonte primária e oficial sobre os minerais e é publicada pela Comissão de Novos Minerais, Nomenclatura e Classificação da Associação Mineralógica Internacional, que é responsável pela aprovação de novos minerais e também por todas as questões relacionadas ao *status* de espécies minerais (IMA, 2020). Entre as espécies minerais conhecidas, encontram-se no estado nativo apenas alguns elementos químicos como cobre, ouro, prata, enxofre, diamante, grafita, entre outros, sendo a grande maioria das espécies formada por mais de um elemento químico, ou seja, são compostos, por exemplo: barita - BaSO_4 e pirita - FeS_2 (LUZ; LINS, 2010).

2.2 Fósforo

O fósforo, elemento químico de símbolo P do grupo dos metalóides, cujo íon ortofosfato $(\text{PO}_4)^{3-}$ é sua única forma estável, é um mineral encontrado de forma abundante na natureza sob a forma de variados compostos, geralmente sais chamados de fosfatos, os quais são ativos mesmo com temperaturas baixas, não sendo encontrado em sua forma livre (SOUZA; FONSECA, 2009).

Atribui-se ao fósforo a responsabilidade pela geração de energia para produção vegetal visto que é fundamental para o metabolismo das plantas e atua de maneira significativa nos

processos de transferência de energia da célula, respiração e fotossíntese. A disponibilidade de fósforo no início do ciclo de crescimento vegetal é necessária para garantir o desenvolvimento adequado das plantas, sua falta causa limitações que não podem ser superadas mesmo que seja fornecido o suprimento necessário nas etapas posteriores (IPNI - *International Plant Nutrition Institute*, 2001). Conforme enfatizado por Souza e Fonseca (2009), não há substituto para o fósforo no processo de desenvolvimento de vegetais e animais, de forma que, apesar de possuir outras funções, sua aplicação principal se dá na agricultura através de fertilizantes.

Conforme levantamento realizado pelo IPNI (2018), o consumo aparente de fósforo no Brasil entre 1950 e 2017 teve diversas oscilações, entretanto com uma nítida tendência de crescimento, apresentando seu maior valor, 5392,7 t no último ano analisado (2017). A Figura 2.1 ilustra a pesquisa que representa o consumo em toneladas de P_2O_5 .

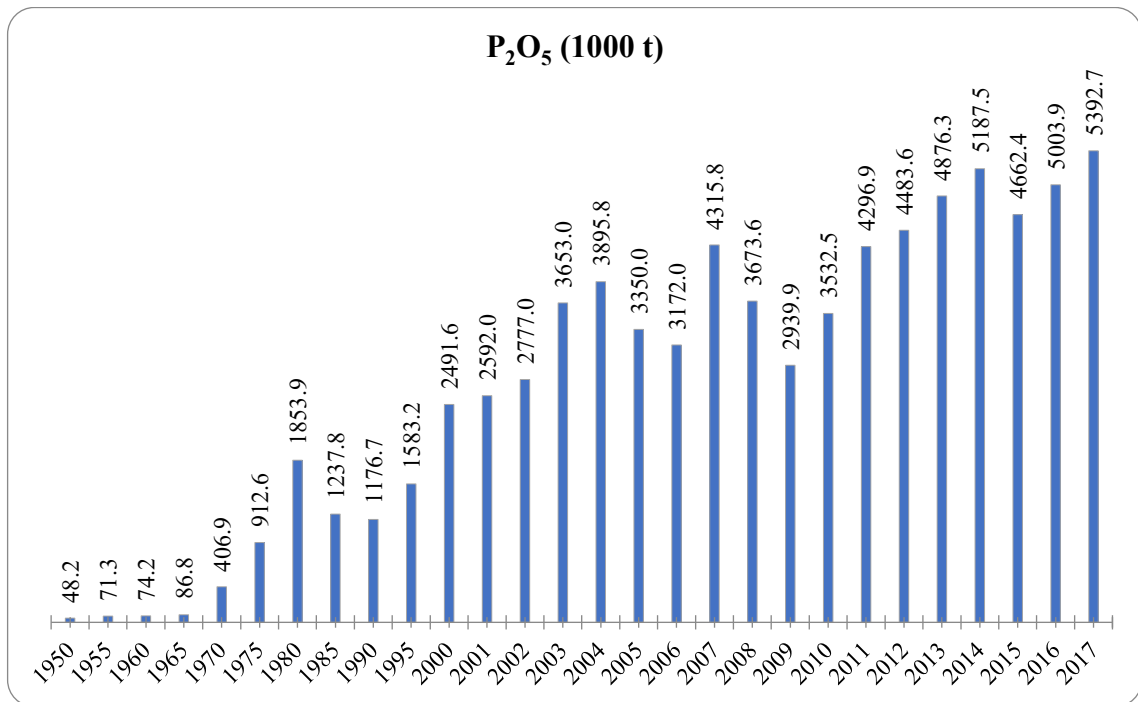


Figura 2.1 - Evolução do consumo aparente de fósforo no Brasil (1950 – 2017). Fonte: Adaptado de IPNI (2018).

Os minérios de fósforo aparecem em formações rochosas naturais em diferentes ecossistemas, geralmente contendo diversos tipos de fosfato com destaque para os fosfatos de cálcio do grupo da apatita, que são os mais presentes. Comercialmente, o produto característico de fósforo é um concentrado cálcio-fosfatado com teor de P_2O_5 de aproximadamente 36% e teor de flúor entre 3 e 4%, apresentando como impurezas: óxi-hidróxidos de ferro, argila, fosfatos de alumínio e sílica (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2006).

2.2.1 Fertilizantes

Fertilizante, segundo o Decreto nº 86.955 de 18 de fevereiro de 1982, é “uma substância mineral ou orgânica, natural ou sintética, fornecedora de um ou mais nutrientes das plantas”.

De acordo com o Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos de 2018, publicado pelo Ministério de Minas e Energia – MME (2018) os fertilizantes básicos se dividem em:

- MAP ou fosfato de monoamônio (48% de P_2O_5);
- DAP ou fosfato de diamônio (45% de P_2O_5);
- SSP ou superfosfato simples;
- TSP ou superfosfato triplo, termosfosfato (misturas);
- Fosfato natural parcialmente acidulado (rocha fosfática com ácido sulfúrico);
- Ureia;
- Nitrato de amônio;
- Nitrocálcio (mistura de nitrato de amônio com pó calcário);
- Sulfato de amônio;
- Cloreto de potássio.

O fósforo (P), assim como o nitrogênio (N) e o potássio (K) são considerados macronutrientes primários na classificação dos nutrientes oferecidos pelos fertilizantes de acordo com o nível de relevância que possuem no progresso da produção agrícola (MME, 2018).

O consumo mundial de fertilizantes (NPK) em 2017 foi de 186,5 Mt, sendo a maior parte (79,2%) deste total dividido entre: Leste da Ásia (35,7%), Sul da Ásia (18,0%), América do Norte (12,7%) e América Latina e Caribe (12,8%) (MME, 2018).

O Brasil produziu, no ano de 2017, 8 Mt de produtos químicos utilizados na fabricação de fertilizantes: sulfato de amônio, ureia, nitrato de amônio, DAP, MAP, superfosfato simples, superfosfato duplo, fosfato natural de aplicação direta, KCl e complexos; e importou 26,3 Mt, o que indica que a importação é necessária para suprir a demanda brasileira por fertilizantes visto que a produção nacional não é suficiente (MME, 2018).

De acordo com a Associação Brasileira da Indústria Química – ABIQUIM (2018) estima-se que o faturamento líquido da indústria química brasileira no ano de 2018 tenha sido de US\$ 127,9 bilhões, sendo US\$ 10,2 bilhões atribuídos aos fertilizantes, o que representa 7,97% do total, conforme detalhado na Figura 2.2.

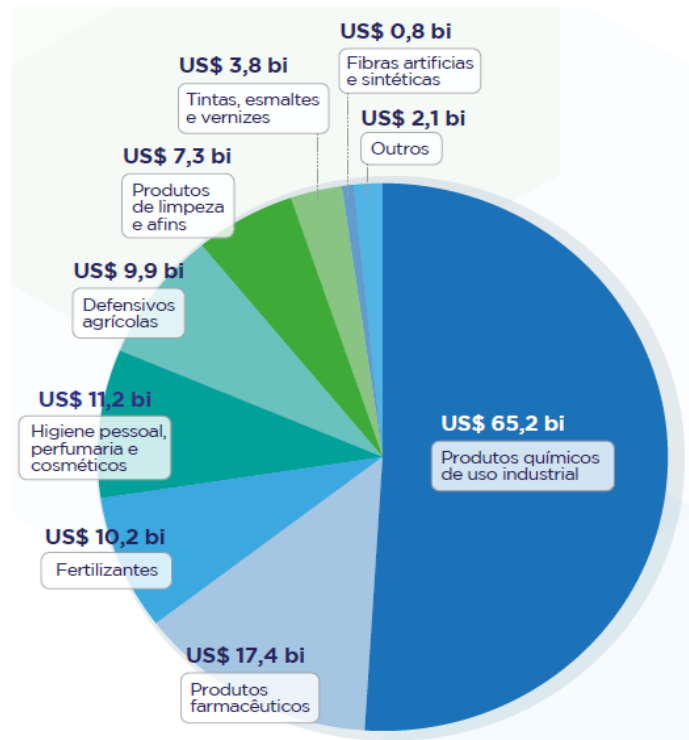


Figura 2.2 - Faturamento líquido da indústria química brasileira por segmento em 2018 (estimado). Fonte: Abiquim (2018).

2.3 Minérios Fosfáticos

Rocha fosfática é o termo usado para denominar rochas ricas de minerais do grupo da apatita, com teores de P_2O_5 variando entre 5 e 22% no Brasil (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2006). Em níveis globais a rocha fosfática é considerada a única fonte viável para obtenção de fósforo (SOUZA; FONSECA, 2009).

Na indústria de extração mineral a rocha fosfática é obtida após passar pelos processos de análise e pesquisa geológica, pesquisa tecnológica, elaboração do projeto de mineração, lavra e beneficiamento do minério. As etapas realizadas antes de ser executada a extração mineral de uma jazida são essenciais para verificar as condições específicas do depósito e, então, minimizar as desigualdades, pois cada depósito é ímpar, visando a obtenção de um produto padrão, o concentrado do minério, com teor de P_2O_5 especificado (KULAIF, 1999).

O produto resultante do beneficiamento da rocha fosfática é chamado de concentrado fosfático, o qual apresenta valores de P_2O_5 entre 30 e 38%. O teor de fósforo contido nos concentrados fosfáticos pode ser apresentado através da quantidade de P_2O_5 , forma mais utilizada no comércio, na indústria, nos meios técnicos e científicos ou, a forma mais comum, através de *Bone Phosphate of Lime* (BPL) no qual é avaliada a concentração de $Ca_3(PO_4)$ - fosfato tri cálcico (SOUZA; FONSECA, 2009).

O resumo de *commodities* minerais de 2019, publicado pela agência científica estadunidense USGS, cita que, de acordo com analistas do setor, a capacidade nominal de produção mundial de minas de rocha fosfática foi projetada para aumentar para 169 milhões de toneladas em 2022, ante 148 milhões de toneladas em 2018, excluindo os dados oficiais de capacidade da China. Especialistas acreditam que a produção de rocha fosfática comercializável na China esteja entre 80 e 85 milhões de toneladas por ano, comparando com estatísticas oficiais de produção que incluem alguma produção de minério bruto. A maioria dos aumentos está prevista para a África e o Oriente Médio, considerando projetos de expansão em andamento nos seguintes países: Egito, Jordânia, Marrocos, Arábia Saudita e África do Sul, como demonstrado na Tabela 2.1:

Tabela 2.1 - Reservas mundiais de rocha fosfática.

País	Reserva (t)	
Marrocos e Saara Ocidental	50.000.000	71,75%
China	3.200.000	4,59%
Argélia	2.200.000	3,16%
Síria	1.800.000	2,58%
Brasil	1.700.000	2,44%
África do Sul	1.500.000	2,15%
Arábia Saudita	1.400.000	2,01%
Egito	1.300.000	1,87%
Austrália	1.100.000	1,58%
Estados Unidos	1.000.000	1,44%
Finlândia	1.000.000	1,44%
Jordânia	1.000.000	1,44%
Outros Países	770.000	1,11%
Rússia	600.000	0,86%
Peru	400.000	0,57%
Cazaquistão	260.000	0,37%
Tunísia	100.000	0,14%
Uzbequistão	100.000	0,14%
Israel	67.000	0,10%
Senegal	50.000	0,07%
Índia	46.000	0,07%
México	30.000	0,04%
Togo	30.000	0,04%
Vietnã	30.000	0,04%
Total	69.683.000	100%

Fonte: Adaptado de USGS (2019, p. 123).

As reservas de rocha fosfática brasileiras situam-se, majoritariamente, nos Estados de Minas Gerais, que detém aproximadamente 67,9% do total, Goiás que apresenta cerca de 13,8%

e São Paulo com 6,1%. A parte remanescente está distribuída entre os Estados de Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia, Paraíba, Tocantins, Maranhão, Piauí, Mato Grosso do Sul e Rio Grande do Norte. Importante destacar que 91,5% do montante brasileiro de rocha fosfática, com base no teor de P_2O_5 contido, concentra-se somente em nove cidades (SOUZA; FONSECA, 2009), que são:

- Tapira/MG: 32,6%;
- Serra do Salitre/MG: 13,5%;
- Patos de Minas/MG: 11,9%;
- Araxá/MG: 8,8%;
- Catalão/GO: 7,1%;
- Ouvidor/GO: 6,8%;
- Anitápolis/SC: 4,6%;
- Cajati/SP: 3,4%;
- Iperó (Registro)/SP: 2,8%.

2.3.1 Classificação dos depósitos

Há cinco tipos principais de depósitos de fosfato no mundo, classificados de acordo com sua formação, conforme elencado por Straaten (2002):

- origem sedimentar marinha;
- origem ígnea;
- origem metamórfica;
- origem bioenergética;
- resultantes do intemperismo.

Os depósitos de origem sedimentar, responsáveis pela concentração de cerca de 85% da oferta mundial de rocha fosfática e os de origem ígnea, onde está contida cerca de 15% da oferta mundial, são os que apresentam maior valor econômico. Os depósitos bioenergéticos, concentrações orgânicas nitrogenadas formadas por dejetos de aves, são considerados economicamente menos importantes (SOUZA; FONSECA, 2009).

Há três tipos de depósitos de origem sedimentar: fosforitos, depósitos de guano e alumino-fosfatos. Depósitos de fosforito apresentam fósforo através da hidroxifluorapatita $[Ca_5(PO_4)_3OH,F]$ ou da apatita carbonatada $[Ca_5(PO_4,CO_3OH)_3F]$, e sua formação, em bacias sedimentares marinhas, é provocada pelo acúmulo de *pellets* fosfáticos provenientes de excreções de animais marinhos ou de ossatura de animais mortos. Depósitos de guano originam-se do acúmulo de dejetos de aves marinhas que são assimilados pelas rochas subjacentes,

geralmente compostas por calcários coralíferos porosos; quando estas rochas são constituídas por ferro-aluminosa, por exemplo, as bauxitas, lateritas ou feldspáticas, são formados, então, os depósitos de alumino-fosfatos, constituídos por minerais de fosfato de alumínio hidratado e fosfato de ferro que não apresentam estrutura cristalina (KULAIIF, 1999). Os maiores depósitos sedimentares são encontrados no norte da África, na China, no Oriente Médio e nos Estados Unidos (USGS, 2019).

Depósitos de origem ígnea ou magmática geralmente relacionam-se a formações de rochas alcalinas ou a veios hidrotermais que a elas estão associados, regularmente situados em áreas de plataforma e correlacionados a estruturas de vales de fenda ou bordas de bacias. Apresentam fósforo através da apatita, especialmente fluorapatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$] (KULAIIF, 1999). Depósitos ígneos significativos são encontrados no Brasil, no Canadá, na Finlândia, na Rússia e na África do Sul (USGS, 2019).

No Brasil, os depósitos de fosfato são de origem ígnea e possuem uma particularidade: ganga carbonática associada à apatita, que não está presente em depósitos de origem sedimentar localizados na Flórida (EUA) e no Marrocos. A apatita é então considerada o mineral-minério dos minérios de fosfato brasileiros enquanto a calcita, a magnetita, as micas e as argilas são consideradas minerais de ganga (MONTE; PERES, 2010).

2.4 Apatita

A apatita é um mineral-minério de fósforo, frequentemente identificada em rochas carbonatíticas; utilizada, essencialmente, na fabricação de ácido fosfórico, matéria-prima para a produção de fertilizantes (SOUZA; FONSECA, 2009). Sua nomenclatura tem origem na palavra grega *apatao* cujo significado é “enganoso” devido a uma característica da apatita de ser confundida com outros minerais hexagonais (MM GERDAU – MUSEU DAS MINAS E DO METAL, 2020).

O teor de P_2O_5 da apatita varia entre 5 a 15%. Muitos minerais possuem teores de fósforo mais elevados, entretanto a maior parte possui relevância apenas do ponto de vista científico e mineralógico, o que faz com que apenas os minerais da série da apatita sejam considerados minerais-minérios (SOUZA; FONSECA, 2009). O grupo mineralógico da apatita é formado pelas seguintes espécies minerais: fluorapatita, mimetita, piromorfita e vanadinita (IBGM - Instituto Brasileiro de Gemas e Metais Preciosos; DPNM, 2005).

O Manual Técnico de Gemas, publicado em 2005 através de uma parceria entre o DNPM e o IBGM reúne dados sobre as gemas usualmente identificadas e comercializadas no Brasil e cita as definições mais importantes relacionadas ao tema. De acordo com a publicação,

materiais gemológicos naturais são aqueles completamente concebidos pela natureza, não havendo nenhuma intervenção humana; podendo ser de origem orgânica, animal ou vegetal, ou inorgânica, que são os minerais e as rochas. A apatita é considerada então uma gema natural, de origem inorgânica (mineral); na Tabela 2.2 estão descritas algumas de suas principais características.

Tabela 2.2 - Ficha Técnica da Apatita.

Ficha Técnica – Apatita	
Classe Mineral	Fosfatos
Espécie Mineral	Apatita
Fórmula Química	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH},\text{Cl})$
Nomes utilizados pelo mercado	Apatita olho-de-gato, pedra-aspargo e apatita
Cor	Azul, verde, amarela, roxa, incolor, rosa, marrom e violeta
Transparência	De transparente a translúcida
Brilho	Vítreo
Índices de refração	1,634 - 1,638 (+0,012, - 0,006)
Reações com químicos	Atacado por ácido clorídrico e sulfúrico
Possíveis confusões com	Turmalina, topázio, andaluzita, danburrita, barita e actinolita olho-de-gato
Estabilidade ao calor	Muito sensível, podendo perder a cor
Estabilidade à luz do dia	Normalmente estável, na cor rosa pode perder a cor

Fonte: Adaptado de IBGM e DNPM (2005, p. 21).

No Brasil, os depósitos fosfáticos possuem, majoritariamente, o mineral de minério fluorapatita, sendo importantes também os minerais carbonato-fluorapatita e carbonato-apatita. Os concentrados brasileiros de minérios de apatita, de origem ígnea, possuem teores de P_2O_5 que variam de 33,5% (Tapira-MG) a 38% (Catalão-GO), sendo mais elevados em comparação aos teores verificados nas rochas sedimentares (LAPIDO-LOUREIRO; MELAMED, 2006).

2.5 Tratamento de Minérios

Beneficiamento ou tratamento de minérios são termos utilizados para descrever os processos físicos ou químicos de preparação, concentração ou purificação de minérios, preservando suas constituições químicas. O objetivo destes processos é tornar os minerais adequados aos processos industriais visto que, na forma natural em que são encontrados, geralmente apresentam características, como a granulometria e a associação a outros minerais, que dificultam ou impedem sua aplicação direta na indústria (PORMIN - Portal de Apoio ao Pequeno Produtor Mineral, 2020).

As operações unitárias aplicadas no minério bruto, que fazem parte do tratamento de minérios, estão listadas a seguir (LUZ; LINS, 2010):

- cominuição: britagem e moagem;
- peneiramento (separação por tamanhos) e classificação (ciclonagem, classificação em espiral);
- concentração: gravítica, magnética, eletrostática, flotação etc.
- desaguamento: espessamento e filtração;
- secagem: secador rotativo, *spray dryer*, secador de leito fluidizado;
- disposição de rejeito.

A operação de cominuição é fundamental no processamento mineral e deve ser realizada até ocorrer a liberação física dos minerais de interesse em relação aos minerais indesejáveis. Trata-se de um processo com custo elevado devido ao alto consumo de energia aliado ao baixo rendimento; por isso é realizado em diversas etapas, de forma a reduzir os custos e evitar que a fragmentação seja excessiva. Britagem é o termo utilizado para descrever as primeiras etapas do processo, no qual são obtidas partículas com diâmetros de até 1 mm, aproximadamente, e os equipamentos são chamados de britadores, sendo muito comuns os britadores de mandíbula e britadores giratórios. Moagem é o termo utilizado quando o objetivo é obter partículas com diâmetros muito menores, por exemplo: 0,074 mm, e os equipamentos são conhecidos como moinhos, existentes de diversas formas: moinho de martelos, moinho de rolos, moinho de barras, moinho de bolas, e outros. Dependendo das características do minério e da especificação que se deseja obter, pode-se usar apenas um britador ou um britador e um moinho, sendo que a escolha do tipo de cada equipamento deve considerar também as especificações fornecidas pelos fabricantes (PORMIN, 2020).

A separação ou classificação granulométrica das partículas, com o uso de sistema de peneiras ou hidrociclones, por exemplo, também faz parte da etapa de fragmentação, a fim de controlar os tamanhos das partículas fragmentadas e verificar se já estão adequadas para a próxima etapa, desta forma garante-se, ainda, que não seja feita uma cominuição em excesso, evitando desperdícios no uso dos equipamentos e no consumo de energia, fator crítico para esta operação (LUZ; LINS, 2010), conforme citado no parágrafo anterior.

Comumente entende-se que o termo concentração indica a retirada da maior porção da ganga existente em grande quantidade no minério, de forma proporcional, enquanto o termo purificação indica a remoção de minerais contaminantes, existentes em pequena quantidade, do minério ou pré-concentrado. Considerando que os processos de concentração são geralmente executados a úmido, são realizadas posteriormente as etapas de desaguamento (espessamento e

filtragem) e secagem, com o objetivo de extinguir uma parcela da água do concentrado e, então, torná-lo adequado ao transporte ou ao uso industrial.

A separação seletiva de minerais é realizada através de métodos de concentração, os quais consideram as diferentes especificidades do mineral de interesse, chamado de mineral-minério, e os minerais de ganga, sendo possível também realizar a separação seletiva entre dois ou mais minerais-minério. Em procedimentos triviais, o resultado desta etapa são dois produtos: o concentrado, que possui teor elevado e adequado do mineral desejado, e o rejeito (LUZ; LINS, 2010). O tipo de minério é que determina se este processo será simples ou complicado (PORMIN, 2020).

Para executar a operação de concentração é fundamental que os minerais de interesse estejam fisicamente liberados dos minerais indesejáveis, por isso a relevância das etapas de fragmentação e classificação; e que exista uma distinção física ou físico-química entre eles. A diferença de densidade e de susceptibilidade magnética são as especificidades físicas comumente consideradas. Caso não exista nenhuma distinção entre as características físicas, a solução é utilizar procedimentos que levem em consideração as propriedades físico-químicas das superfícies dos minerais que se deseja separar, sendo a flotação o processo mais empregado nesta situação (PORMIN, 2020).

Os processos de concentração mais empregados serão descritos a seguir, com exceção da flotação que será apresentada em tópico posterior (PORMIN, 2020):

- separação/concentração gravítica ou gravimétrica: método baseado na diferença de densidade dos minerais que se deseja separar; faz uso de um meio fluido, água ou ar, para efetivar a separação; resultados satisfatórios e custos reduzidos; aplicado para: ouro, ilmenita, zirconita, monazita, cromita, cassiterita e outros;
- separação magnética: neste método os minerais são classificados em três grupos distintos, com base na forma como reagem após entrarem em contato com um campo magnético (natural ou induzido), sendo: ferromagnéticos (forte atração), paramagnéticos (média e fraca atração) e diamagnéticos (não há atração); o método se baseia então na suscetibilidade magnética, podendo ser realizado em meio seco ou úmido; aplicado para: minério de ferro, areias quartzosas, feldspatos e outros;
- seleção manual: técnica mais antiga, tem como base a análise visual seguida da coleta manual como forma de separação dos minerais, exige gastos elevados com trabalhadores para execução do serviço e por isso passou a ser empregada apenas em casos raros, tendo sido substituída pela seleção mecânica, através do uso de equipamentos que detectam, identificam e separam os minerais, utilizando para tanto

princípios de ótica, raios X, condutividade elétrica, magnetismo e radioatividade; aplicada para: diamantes, pedras preciosas e minerais nobres.

2.5.1 Caracterização Mineralógica

As informações apresentadas nos relatórios de pesquisas geológicas geralmente são insuficientes para a determinação do processo de beneficiamento adequado para cada minério visto que os minérios possuem propriedades específicas e exigem, portanto, tratamentos específicos. Além de determinar os constituintes da amostra, é necessário que os estudos de mineralogia aplicada ao beneficiamento também considerem análises quantitativas ou semiquantitativas desses constituintes (PORPHÍRIO; BARBOSA; BERTOLINO, 2010).

A caracterização mineralógica e tecnológica dos minérios deve principiar o beneficiamento de minérios, sendo a origem de conhecimentos estratégicos fundamentais para delinear o desenvolvimento da tecnologia de exploração racional e sustentável de um depósito mineral (SCHNEIDER *et al.*, 2016). É essencial para garantir que os recursos minerais sejam aproveitados de forma otimizada, pois toda a assembleia mineralógica é determinada e quantificada, os minerais de interesse e minerais de ganga são identificados. As texturas da rocha são analisadas para que seja determinada a granulometria ideal para as partículas a fim de provocar a liberação dos minerais de interesse e as especificações físicas e químicas dos minerais também são apresentadas, gerando desta forma, dados que permitem definir as rotas de processamento ideais (NUEMANN; SCHNEIDER; ALCOVER NETO, 2010).

As técnicas utilizadas para identificação mineral são: análise das propriedades ópticas através de lupa binocular, microscópio de luz transmitida ou microscópio de luz refletida; difratometria de raios X (DRX); microsonda eletrônica; microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com sistema de análise por energia dispersiva de raios X (EDS); analisador de imagem; análises espectroscópicas de infravermelho; análises com luz ultravioleta; espectroscopia Mössbauer; análises termodiferencial e termogravimétrica; radiografia e ataques químicos rápidos (PORPHÍRIO; BARBOSA; BERTOLINO, 2010).

Para determinar os compostos cristalinos e a composição química dos minerais, são utilizados: microsonda eletrônica; MEV equipado com sistema de análise por EDS; DRX; analisador de imagem; análises químicas quantitativas por via úmida (gravimetria, titulometria ou volumetria e colorimetria), espectrografia óptica de emissão (EOE), espectrometria de absorção atômica (EAA), fluorescência de raios X (FRX) e espectrometria de plasma (EP) (PORPHÍRIO; BARBOSA; BERTOLINO, 2010).

2.6 Flotação: conceitos e aplicações

O termo flotação vem de flutuação, mais especificamente, processo de concentração de minérios por flutuação (FERRAN, 2007). Oliveira (2007) menciona que, apenas com os processos físicos convencionais de beneficiamento de minérios (gravimétricos, magnéticos, eletrostáticos), baseados em características naturais dos minerais, não teria sido possível desenvolver a indústria mundial, nem a produção de metais nobres, nem a obtenção do fosfato indispensável para a agricultura, devendo-se, então, esse progresso ao processo de flotação, utilizado em ampla escala, o qual tem sido continuamente otimizado, acompanhando o surgimento de novas tecnologias.

O início da aplicação da flotação no Brasil ocorreu na década de 1950, no estado de São Paulo, com minério de chumbo. Na década de 1970 foi desenvolvida a operação de separação de apatita da ganga carbonática, pelo Prof. Paulo Abib Andery, reconhecida internacionalmente em 1975 no Congresso Internacional de Processamento Mineral realizado em Cagliari/Itália (LUZ; LINS, 2010).

Patenteada originalmente em 1906, este é o processo utilizado atualmente, de forma predominante, para beneficiamento de grande parte dos minérios em razão da sua natureza econômica, versátil e seletiva, empregado na concentração de minérios complexos, com baixo teor e granulometria fina, os quais seriam considerados economicamente inviáveis; por isso é considerada a técnica de processamento de minérios de maior relevância. Gera concentrados com alto teor e recuperação significativa, alguns exemplos: produção de areias quartzosas com alto grau de pureza, cloretos, feldspatos, fluorita, fosfatos, magnesita, sulfetos, talco, mica e berilo. Além do beneficiamento mineral, também é utilizada para tratamento de águas residuais, fermentação, remoção de tinta, reciclagem de plástico e micro oxigenação de vinho (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006; PRAKASH *et al.*, 2018; PORMIN, 2020).

A eficácia do processo de flotação é mensurada através de dois parâmetros: recuperação e teor, os quais indicam o rendimento obtido. A recuperação refere-se à quantidade, em massa, recuperada ao término do processo, em relação a uma massa total de alimentação ou considerando apenas a massa do mineral de interesse, exprime a produtividade do processo. O teor indica a quantidade, em porcentagem, do mineral de interesse existente no produto alimentado, concentrado ou rejeito; quando se refere à porcentagem existente no concentrado, representa a qualidade do produto resultante. A viabilidade econômica da operação é verificada através do produto concentrado resultante, contendo o teor desejado do mineral de interesse e recuperação satisfatória. Para operações de flotação de rocha fosfática são esperados:

recuperação de apatita de 60% ou superior e teor de fósforo superior 30-33% (SANTANA, 2011).

2.7 Concentração de Apatita

A mineralogia dos depósitos de apatita é considerada excepcionalmente complicada, com a presença de substâncias contaminantes que interferem negativamente na recuperação de fósforo durante o processo de beneficiamento mineral, acarretando gastos elevados de operação, mesmo que a tecnologia para aproveitamento da apatita já tenha progredido. As propriedades mineralógicas, químicas e texturais dos minérios fosfáticos são determinantes para definir o tratamento que deverá ser aplicado para que as impurezas sejam retiradas de forma eficaz e, também, qual processo químico é adequado para verificar se a rocha fosfática pode ser empregada diretamente como adubo (SOUZA; FONSECA, 2009).

Em razão da alta complexidade dos depósitos, citada no parágrafo anterior, é preciso que seja realizado um estudo minucioso de caracterização mineralógica, dos minérios e dos produtos resultantes do tratamento, para que sejam definidos os reagentes e os métodos de concentração apropriados; desta forma assegura-se que a reserva geológica será aproveitada de maneira eficiente, o concentrado obtido terá maior qualidade e, em decorrência, a operação na indústria química que realizará o processamento do concentrado será mais produtiva (CHULA, 2004).

A produção industrial de superfosfatos requer um teor de P_2O_5 no minério em torno de 30%, ou superior, para evitar consumo elevado de ácido sulfúrico; por isso, faz-se necessário concentrar minérios fosfáticos com baixo teor de P_2O_5 (abaixo de 20 – 25%) antes de serem aproveitados industrialmente. Os processos empregados para essa finalidade são: calcinação, para casos em que o minério apresenta teor baixo de carbonato, porém não fornece bons resultados quando o mineral concentrado será utilizado para produção de superfosfato e, flotação aplicada quando o minério apresenta alto teor de carbonato e ganga siliciosa (HERNÁINZ; CALERO; BLÁZQUEZ, 2004). Quando a apatita está associada à hematita e à magnetita, é aplicada a técnica de separação magnética como prevenção para uma flotação não desejada (PERES *et al.*, 2007).

A flotação é o tratamento mais empregado para a concentração de minérios fosfáticos de baixo teor; é aplicada de diversas formas devido às grandes variações na composição de minérios provenientes de depósitos diferentes, principalmente minérios carbonatados e siliciosos. As características de cada minério devem ser consideradas para definição de

parâmetros operacionais, reagentes adequados e quantidade de estágios (HERNÁINZ; CALERO; BLÁZQUEZ, 2004).

A separação entre a apatita e a ganga carbonática é dificultada devido ao fato que, durante a flotação, os minerais carbonatados presentes no minério fosfático e a apatita procedem de maneira similar quando são aplicados ácidos graxos saponificados como coletores, os quais são empregados pela maioria das unidades industriais. A contaminação do concentrado acarreta num aumento de CaO e demanda maior emprego de ácido sulfúrico na operação realizada posteriormente para obtenção de ácido fosfórico, implicando na elevação dos gastos operacionais. Para evitar esta contaminação, faz-se necessário aplicar outros reagentes no processo, sendo comumente utilizado o amido gelatinizado como depressor para carbonatos. Quando se trata de ganga siliciosa, o silicato de sódio é aplicado como depressor para silicatos (CHULA, 2004; PERES *et al.*, 2007).

2.8 Flotação: fundamentos e mecanismos

O processo fundamenta-se no comportamento físico-químico das superfícies das partículas minerais, mais especificamente na diferença das características das superfícies das partículas do mineral de interesse em relação às partículas indesejadas (NORORI-MCCORMAC *et al.*, 2017).

Três mecanismos são compreendidos para possibilitar a recuperação de materiais através da flotação: adesão/fixação seletiva para bolhas de ar, também denominada como flotação verdadeira; arraste pela água que passa através da espuma e aprisionamento físico, na fase de espuma, entre partículas e bolhas de ar, frequentemente denominado como agregação (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

O parâmetro que distingue as espécies minerais presentes é a aptidão que algumas partículas têm de se prenderem a bolhas de gás, comumente ar, enquanto estão em suspensão aquosa, demonstrando afinidade pela fase gasosa e aversão pela fase líquida, o qual é denominado hidrofobicidade. Quanto maior o grau de hidrofobicidade de um mineral, mais forte será sua aversão à água e a sua atração por substâncias apolares ou lipofílicas, por exemplo: substâncias graxas e ar atmosférico (LEJA, 1982; CHAVES; L. FILHO; BRAGA, 2010).

Da forma como são encontrados na natureza, apenas alguns minerais são hidrofóbicos, sendo, portanto, uma exceção: a molibdenita, o talco, o carvão, o enxofre e a grafita. Os demais minerais apresentam a tendência de molharem a sua superfície quando imersos em água. Esta atração pela fase líquida é denominada hidrofílicidade e, quanto maior o seu grau, maior será a

molhabilidade da superfície do mineral pela água ou por outros líquidos apolares (CHAVES; L. FILHO; BRAGA, 2010). A adição de reagentes específicos possibilita tornar hidrofóbicos alguns minerais constituintes de uma mistura, naturalmente hidrofílicos, e obtém-se desta forma uma hidrofobicidade seletiva (CHAVES, 2013).

A operação de flotação é realizada em uma suspensão aquosa, também conhecida como polpa e conta com a introdução de ar, de forma que as partículas minerais são impelidas a seguir um percurso, sendo esta a sua essência: utilizar bolhas de gás para apreender partículas, fundamentando-se nas suas propriedades de hidrofobicidade e hidrofílicidade (CHAVES; L. FILHO; BRAGA, 2010; PRAKASH *et al.*, 2018).

A flotação pode ser entendida como decorrente de duas etapas consecutivas: coleta e separação. A coleta ocorre na polpa, resultado da colisão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar, que geram agregados bolha-partícula, os quais possuem densidade menor do que o fluido e então movimentam-se verticalmente, em fluxo ascendente, até a fase de espuma; enquanto as partículas hidrofílicas (minerais de ganga) e as hidrofóbicas que não se ligaram às bolhas de ar continuam seguindo sua rota inicial e são retiradas como rejeito. O processo de separação é realizado quando o agregado bolha-partícula atinge a fase de espuma: o líquido intersticial, que contém partículas sólidas, especialmente de minerais de ganga, é drenado para a polpa, proporcionando uma limpeza na espuma e elevando a concentração do mineral de interesse (YIANATOS; CONTRERAS, 2010).

Os fatores que mais interferem na drenagem de partículas hidrofílicas, ou seja, minerais de ganga que são transportados até a fase de espuma com o líquido arrastado, são a densidade das partículas e a concentração (ATA; AHMED; JAMESON, 2004).

A Figura 2.3 apresenta uma representação do processo, sendo: fases de polpa (*pulp*) e de espuma (*froth*), alimentação (F), concentrado (C), rejeito (T), agregado bolha-partícula (B), partículas de minerais de ganga que são arrastadas para a fase de espuma (E) e a drenagem (D), (YIANATOS; CONTRERAS, 2010).

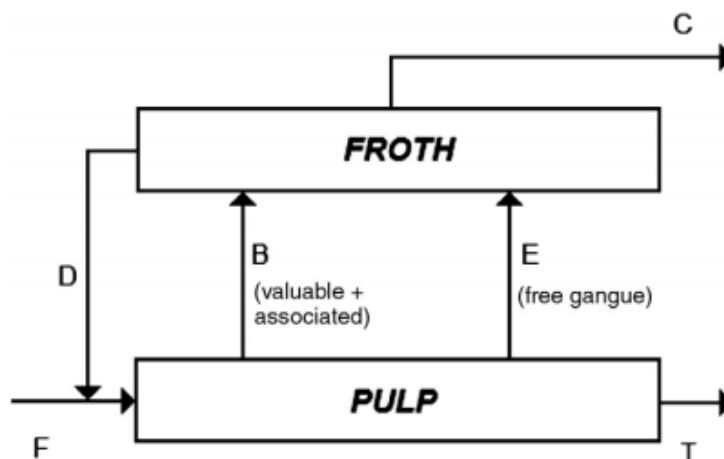


Figura 2.3 – Modelo de flotação em dois estágios. Fonte: YIANATOS e CONTRERAS, 2010.

O tamanho das partículas e das bolhas, variável física, determina como será a colisão bolha-partícula; a quantidade de coletor utilizado, variável química, tem ação na superfície das partículas e determina como será a adesão ou desprendimento destas com as bolhas de gás; considerando-se, portanto, que tais variáveis são fundamentais para o êxito do processo de flotação (ESKANLOU; KHALESÍ; ABDOLLAHY, 2017).

O método de flotação descrito nos parágrafos anteriores, também conhecido como Flotação por Espumas (*Froth Flotation*), é o mais utilizado e mais relevante para a indústria mineral (CHAVES; L. FILHO; BRAGA, 2010).

Nos equipamentos comumente utilizados para flotação por espumas, células mecânicas e colunas, a eficiência de separação está diretamente relacionada à capacidade de formação de duas fases distintas e estáveis, polpa e espuma, separadas por uma interface e com retenção de gás estatisticamente diferente. A zona de coleta geralmente tem uma retenção de gás inferior a 25%, na interface polpa-espuma este valor aumenta para mais de 60% de forma abrupta, na superfície livre a retenção pode se aproximar de 100% devido ao espessamento e coalescência da bolha (COLE; DICKINSON; GALVIN, 2020).

Existem algumas definições importantes aplicadas à operação de flotação por espumas (BERALDO, 1983; CHAVES; L. FILHO; BRAGA, 2010):

- Flotação direta: partículas do mineral de interesse são separadas e coletadas na fase de espuma enquanto partículas dos minerais de ganga seguem o percurso descendente, em direção à polpa;
- Flotação reversa: operação contrária à flotação direta em que é realizada a flotação dos minerais de ganga enquanto os minerais de interesse ficam retidos na polpa;

- Flotação coletiva (*Bulk Flotation*): partículas minerais com propriedades semelhantes são recuperadas em conjunto;
- Flotação seletiva: recuperação de apenas um tipo de minério;
- Flotação instantânea (*Flash Flotation*): processo realizado em conjunto com a etapa de cominuição em que as partículas mistas (não liberadas) voltam ao moinho antes de serem flotadas novamente.

2.8.1 Gases na flotação

A maior parte dos trabalhos publicados na área conta com a utilização do ar como gás de flotação, o qual também é empregado industrialmente. Entre os trabalhos citados nesta dissertação, Rocha (2014), Silva (2014), Guimarães Junior, Silva e Silva (2015 a e b), Silva (2018) e Souza (2019) aplicaram ar na flotação em tubo de Hallimond. Na flotação em coluna, também foi inserido ar nos trabalhos realizados por Santana (2011), Reis (2019) e Mendes (2021).

É possível encontrar trabalhos que aplicaram nitrogênio, Costa (2012), por exemplo, utilizou este gás na avaliação do potencial coletor de óleos vegetais amazônicos para os minerais apatita, calcita e quartzo, porém não foi mencionado o motivo dessa escolha.

Os gases nitrogênio e oxigênio foram aplicados na flotação em bancada de minério sulfetado de chumbo e zinco, realizada por Alexandrino *et al.* (2009). Os autores realizaram um monitoramento do potencial de oxirredução durante a flotação a fim de verificar a influência de tal potencial na recuperação dos minerais galena e esfarelita. Ao longo do processo de flotação foi feita a adição de diferentes reagentes. É mencionado no trabalho que, minerais sulfetados se caracterizam pelas reações com água e oxigênio, e que os produtos de oxidação gerados podem adsorver na superfície mineral, ocasionando uma interferência nos mecanismos de interação entre o coletor e o mineral e ainda em outros parâmetros da flotação. Ao término do estudo, a conclusão foi que o gás nitrogênio, que reduziu o teor de oxigênio dissolvido da polpa, favoreceu estatisticamente a recuperação do concentrado de zinco e prejudicou a recuperação do concentrado de chumbo.

A aplicação de dióxido de carbono foi observada em estudos de flotação reversa. Para o caso da concentração de minério fosfático com ganga carbonática, os resultados obtidos por Matiolo, Gonzaga e Guedes (2015) indicaram seletividade na separação de calcita e apatita, presentes no minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria (CE). No trabalho citado, o mineral de interesse (apatita) concentrou-se no produto afundado.

No trabalho desenvolvido por Lopes (2013) com o intuito de verificar o potencial de coletores alternativos na separação de apatita, calcita e dolomita, foi feita a introdução de CO₂ no sistema, em uma das etapas, e a autora concluiu que não houve melhora significativa na seletividade para nenhum dos sistemas de reagentes avaliados.

2.8.2 Arraste hidráulico

O termo flotação verdadeira é utilizado para designar a recuperação de partículas minerais hidrofóbicas, as quais colidem com as bolhas de ar e, após a formação de agregados bolha-partícula, deslocam-se verticalmente para cima, para a fase de espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na parte inferior do equipamento e são removidas como rejeito. Outro fenômeno, porém, pode ser observado durante esse processo, denominado arraste hidráulico, no qual partículas finas e ultrafinas de minerais de ganga, hidrofílicas, em suspensão na água, são transportadas até a fase de espuma e coletadas juntamente com as partículas recuperadas pela flotação verdadeira, reduzindo desta forma, a qualidade do concentrado devido à presença de minerais de ganga. Para um sistema composto por várias espécies, um alto nível de arraste de partículas resulta em um produto de baixa qualidade (GEORGE; NGUYEN; JAMESON, 2004; WANG *et al.*, 2015).

A flotação por arraste, diferentemente da flotação verdadeira, não é quimicamente seletiva e realiza-se sem a adesão das partículas às bolhas, as partículas são transportadas pelo fluxo de água formado entre bolhas de ar deslocando-se verticalmente na polpa, por isso tanto os minerais de interesse quanto os de ganga podem ser arrastados (GUIMARÃES JÚNIOR; SILVA; SILVA, 2015; WANG *et al.*, 2015). Os dois fenômenos ocorrem de forma simultânea e estão representados na Figura 2.4, em que (WANG *et al.*, 2015):

- (1) transporte de partículas minerais valiosas da polpa para a espuma por flotação verdadeira;
- (2) transporte de partículas minerais valiosas para o concentrado a partir da espuma por flotação verdadeira;
- (3) transferência de partículas minerais para a espuma, a partir da polpa, por arraste;
- (4) transferência de partículas minerais arrastadas para o concentrado da espuma;
- (5) transferência de partículas minerais da espuma para a polpa devido à drenagem de partículas destacadas e partículas arrastadas.

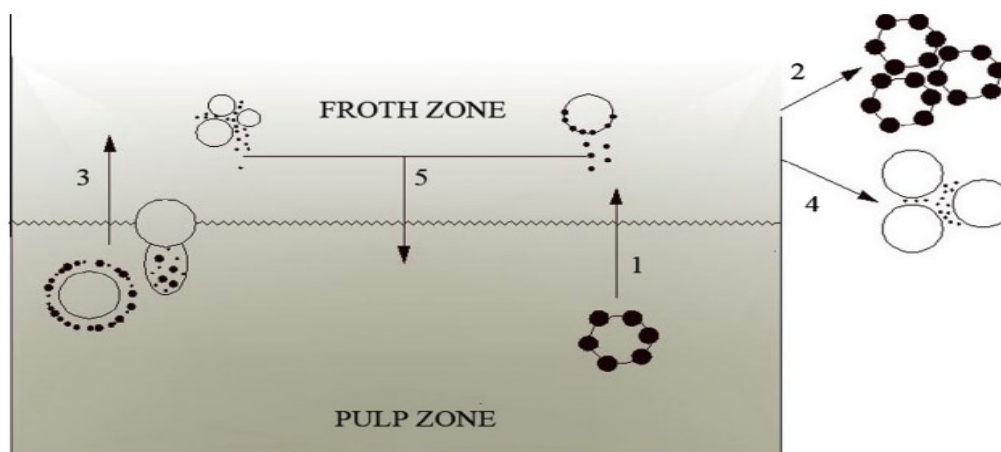


Figura 2.4 - Transporte de partículas minerais totalmente liberadas em um equipamento de flotação. Fonte: SAVASSI (1998) apud WANG *et al.* (2015).

Mecanismos de arraste estão diretamente relacionados ao estado dos sólidos em suspensão na água ou ao filme líquido das bolhas, a drenagem na fase de espuma e a recuperação de água. Os principais fatores que o afetam são: recuperação de água, porcentagem de sólidos na polpa, tamanho das partículas, velocidade/turbulência do sistema, densidade das partículas, vazão do gás injetado, altura da camada de espuma, tempo de retenção na camada de espuma, reologia e estrutura da espuma (WANG *et al.*, 2015).

O grau de arraste está diretamente relacionado ao fluxo ascendente de água, o qual, por sua vez, é diretamente controlado pelo fluxo de gás imposto. Em um sistema de flotação específico, pode ser calculado pela quantidade de ganga e água no concentrado e na polpa; através dos ensaios de tamanho, tanto do concentrado como da polpa; ou com base no rejeito e na alimentação ao invés da polpa, pois muitas vezes é difícil estimar a transferência de massa de partículas da polpa para o concentrado, do ponto de vista prático (WANG *et al.*, 2015; COLE; DICKINSON; GALVIN, 2020).

Diversos estudos têm sido realizados para compreender o fenômeno de arraste, Wiese *et al.* (2015) verificaram que o formato das partículas influencia no arraste, sendo as partículas de forma escamosa mais facilmente arrastadas do que as de formato esférico; Shen *et al.* (2018) investigaram minuciosamente os efeitos da química da polpa sobre o arraste, incluindo o potencial de polpa, pH, oxigênio dissolvido e força iônica, e concluíram que apenas o potencial de polpa teve influência significativa no grau de arraste.

Embora diferentes métodos tenham sido propostos para mitigar o arraste da ganga, ainda são encontradas dificuldades na sua aplicação prática (LIANG *et al.*, 2019). No caso da flotação em coluna, a adição de água de lavagem na zona de espuma cumpre esse objetivo de

reduzir o arraste de partículas de ganga e aumentar a estabilidade da espuma (AQUINO; OLIVEIRA; FERNANDES, 2010).

A recuperação de partículas finas é função da flotação verdadeira e flotação por arraste nos casos em que não há presença de partículas maiores no sistema. Quando partículas mais grossas estão presentes, a recuperação de partículas finas se deve ao aprisionamento, o qual pode ocorrer de duas formas, partículas finas podem se prender entre aglomerados de partículas de tamanho maior ou entre agregados formados por partículas mais grossas e bolhas (GEORGE; NGUYEN; JAMESON, 2004).

O arraste de partículas finas nos processos de flotação em tubo de Hallimond ocorre através da camada de água formada atrás das bolhas, as quais são originadas pela injeção de gás. Quando o fluxo de gás aumenta, o número de bolhas por unidade de tempo aumenta, tornando a distância entre as bolhas menor até que, para um determinado fluxo crítico do gás, a distância entre as bolhas é próxima de zero e uma cadeia de bolhas coalescentes é formada. A velocidade vertical com a qual a camada de água e as partículas se deslocam atrás das bolhas, é igual à velocidade vertical da bolha. A força da gravidade atua sobre estas partículas e faz com que existam dois movimentos opostos na camada de água fluindo atrás de uma bolha: uma parte das partículas separa-se da bolha e volta para o compartimento de alimentação do tubo de Hallimond, enquanto outra parte, as partículas cuja velocidade de sedimentação é inferior à velocidade da camada de água, é arrastada e retida na parte superior do tubo, com o produto concentrado. Observa-se então que o verdadeiro efeito de um coletor em uma partícula mineral pode ser ocultado pelo fenômeno do arraste hidráulico (DRZYMALA, 1994; GUIMARÃES JÚNIOR; SILVA; SILVA, 2015).

2.9 Flotação: química de superfície

Na tecnologia mineral um ponto extremamente relevante é a função exercida pela química de interfaces e de sistemas coloidais, podendo ser citada a flotação em espuma como exemplo da aplicação da química de superfície, pois a separação mineral é realizada em meio aquoso com adição de agentes tensoativos que agem diretamente nas superfícies das partículas para que ocorra a separação de forma eficaz (MONTE; PERES, 2010).

Uma interface pode ser entendida como uma região espacial localizada entre duas fases, com espessura extremamente reduzida, da ordem de nanômetros, na qual ocorre, gradativamente, a transição de propriedades entre as fases que a compõem. Interfaces verificadas na flotação (PERES; ARAUJO, 2006):

- sólido/sólido: partícula mineral envolvida por lamas de outra espécie;

- sólido/líquido: partícula mineral imersa em meio líquido;
- sólido/gás: agregado bolha-partícula;
- líquido/líquido: reagentes imiscíveis em água (após emulsificação estes reagentes podem acessar as interfaces sólido/líquido e líquido/gás);
- líquido/gás: película de líquido envolvendo uma bolha.

É interessante observar que o fenômeno ocorrido no processo de flotação é o contrário do que ocorreria de forma espontânea, que seria a sedimentação das partículas. A tensão superficial do meio de dispersão, causadora da formação das bolhas, e o ângulo de contato formado entre bolhas e partículas são os fatores que justificam a sua ocorrência. Pode-se aferir o grau de hidrofobicidade e hidrofiliabilidade das partículas minerais através do ângulo de contato, o qual deve ser maior do que 90° para garantir estável adesão às bolhas, e pode ser alterado com a adição de reagentes específicos (MASSI *et al.*, 2008).

A tensão superficial ou interfacial, do ponto de vista termodinâmico, é determinada como o trabalho reversível imprescindível para possibilitar a formação de uma unidade de área da superfície entre duas fases (MONTE; PERES, 2010).

As características das superfícies dos minerais permitem classificá-los em polares ou apolares. Superfícies de minerais apolares apresentam ligações moleculares relativamente fracas; os minerais são compostos por moléculas covalentes mantidas unidas por forças de van der Waals, e as superfícies não se prendem facilmente aos dipolos de água sendo, portanto, hidrofóbicas. Minerais deste tipo, por exemplo grafite, enxofre, molibdenita, diamante, carvão e talco, apresentam uma flotabilidade natural alta com ângulos de contato entre 60 e 90°, porém, mesmo que seja possível flotar esses minerais sem a ajuda de agentes químicos, sua hidrofobicidade sempre é elevada através da adição de óleos de hidrocarbonetos ou agentes espumantes. Os minerais do tipo polar apresentam superfícies com ligações covalentes ou iônicas fortes e altos valores de energia livre na superfície polar, reagindo fortemente com moléculas de água sendo, portanto, naturalmente hidrofílicos (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

A superfície mineral, inicialmente neutra, passa a ter cargas elétricas e maior área interfacial após passar pelas etapas de britagem e cominuição. Considera-se sistema coloidal o sistema formado por partículas cujas medidas são inferiores a 1 µm, as quais se deslocam de forma contínua e desordenada, fenômeno denominado como movimento browniano, aproximam-se e colidem entre si, havendo então uma atração provocada pelas forças de van der Waals e repulsão provocada pelas forças eletrostáticas (SILVA, 2018).

As interações que ocorrem quando partículas minerais estão presentes em suspensões aquosas resultam no excesso de carga elétrica nas suas superfícies, e então, naturalmente, íons com carga elétrica contrária se aproximam, originando uma camada elétrica dupla na interface sólido-líquido. Observa-se então a formação de uma nuvem com estes contra-íons, e a adesão devido às forças de atração de van der Waals é impedida pela presença em torno de cada partícula dessa atmosfera eletricamente carregada, que gera forças de repulsão entre partículas se aproximando. A repulsão é influenciada pela distância entre as partículas, amplitude da carga ou potencial de superfície e pH do solvente. As interações elétricas são influenciadas pela natureza e concentração do eletrólito, porém, a uma dada carga de superfície, não sofrem influências da natureza da partícula (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006; BALTAR, 2010).

A dupla camada elétrica (DCE), representada na Figura 2.5, é formada pela camada compactada, também denominada como camada de Stern, localizada rente à superfície da partícula e pela camada difusa, ou camada de Gouy-Chapman, localizada ao redor da compactada, na qual observa-se intensa transferência de íons com a fase dispersante, isto é, a água (TEIXEIRA, 2003; SILVA, 2018).

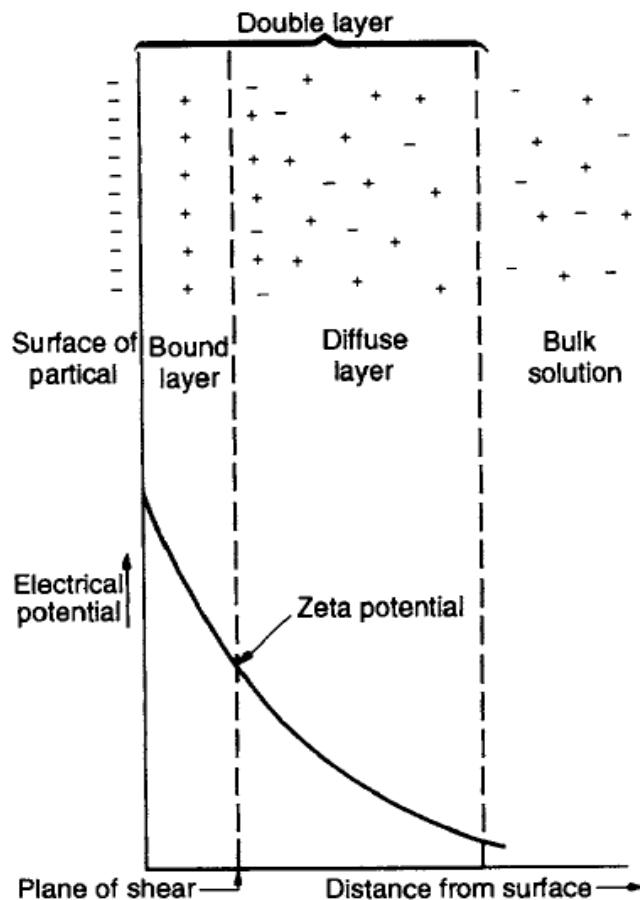


Figura 2.5 - Dupla Camada Elétrica (DCE). Fonte: WILLS e NAPIER-MUNN (2006).

Na DCE, apenas o potencial zeta (ζ) pode ser aferido de forma experimental, o qual refere-se ao potencial aferido no plano de cisalhamento entre a partícula e a solução, quando ambos se encontram em movimento relativo, sob influência de um campo elétrico. Os métodos comumente empregados para determinação do potencial zeta são o potencial de escoamento e a eletroforese, técnica na qual a mobilidade eletroforética das partículas carregadas em uma suspensão aquosa é aferida (MONTE; PERES, 2010).

A magnitude do potencial zeta é influenciada pelo potencial de superfície e pela concentração e carga dos contra-íons. Normalmente, quanto maior a carga e a concentração de contra-íons, proporcionalmente menor é o potencial zeta, embora os íons de carga alta possam causar reversão completa da carga; portanto, doses ótimas de eletrólito são críticas (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

2.10 Interação bolha-partícula

No decorrer do processo de flotação observa-se a ocorrência de eventos que abrangem a hidrodinâmica e a cinética do sistema, podendo ser citados o deslocamento de bolhas e partículas e a energia mínima de colisão para que a camada líquida que separa as bolhas e as partículas seja desfeita. Em vista disso pode-se afirmar que, a ocorrência de critérios termodinâmicos associados à interação hidrofóbica entre bolhas e partículas, de forma eficaz, não garante a realização da flotação, pois outros princípios devem ser atendidos, correlacionados à cinética e hidrodinâmica do conjunto, por exemplo (LASKOWSKI, 1986; MONTE; PERES, 2010):

- partículas e bolhas devem se chocar;
- a camada de hidratação residual que decresce com a hidrofobicidade da partícula, também denominada como filme líquido de separação, que se encontra na interface bolha-partícula, deve ter a menor espessura possível e se romper durante a colisão;
- o agregado bolha-partícula deve ter firmeza suficiente para alcançar a fase de espuma e conservar-se inalterado no equipamento de flotação, até que a espuma seja removida.

Tais parâmetros podem ser correlacionados em uma equação, como o produto de três probabilidades, resultando então na probabilidade de ocorrência da operação de flotação, conforme demonstrado na Equação 2.1 (HORNSBY; LEJA, 1983; MONTE; PERES, 2010):

$$P = P_a \cdot P_c \cdot P_s \quad (2.1)$$

Em que P indica a probabilidade de ocorrência da flotação, P_a a probabilidade de ocorrer a adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar, P_c a probabilidade de ocorrer a colisão entre partículas e bolhas e P_s a probabilidade de um agregado bolha-partícula estável ser formado.

A probabilidade de adesão, P_a , sofre influências do ambiente químico prevaiente no sistema e das forças superficiais. A probabilidade de colisão, P_c , depende da granulometria das partículas, da dimensão das bolhas e das condições hidrodinâmicas; não depende do grau de hidrofobicidade das partículas. A probabilidade de um agregado bolha-partícula estável ser formado, P_s , depende diretamente da força de adesão do agregado e do ângulo de contato (representado na Figura 2.6); isto significa que, conforme aumenta o ângulo de contato, aumenta também a força e consequentemente, o valor de P_s (ARAUJO; PERES, 1995; MONTE; PERES, 2010).

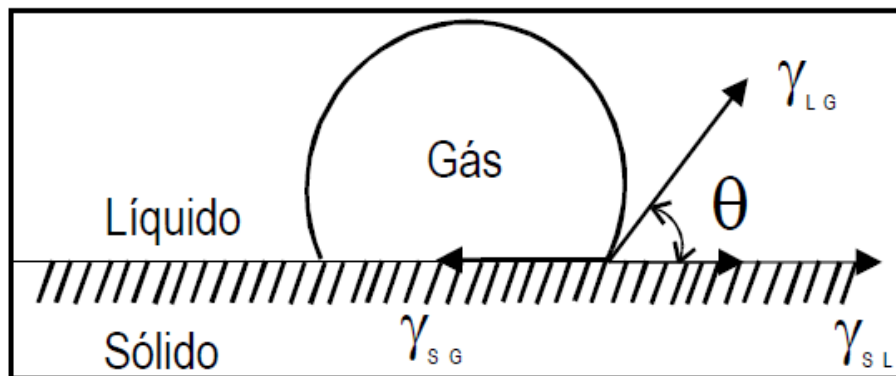


Figura 2.6 - Representação esquemática do ângulo de contato entre as fases. Fonte: MONTE e PERES, 2010.

Na Figura 2.6 estão representadas as forças que tendem a causar a separação entre uma bolha e uma partícula. O ângulo entre as superfícies da bolha e da partícula mineral é originado pelas forças de tensão. No equilíbrio verifica-se que (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006):

$$\frac{\gamma_s}{a} = \frac{\gamma_s}{w} + \left(\frac{\gamma^w}{a} \cdot \cos \theta \right) \quad (2.2)$$

Em que $\frac{\gamma_s}{a}$ representa a energia superficial entre sólido e ar, $\frac{\gamma_s}{w}$ a energia superficial entre sólido e água, $\frac{\gamma^w}{a}$ a energia superficial entre água e ar e $\cos \theta$ é o cosseno do ângulo de contato entre a bolha e a superfície mineral.

Para romper a interface entre uma bolha e uma partícula é necessário que haja uma força denominada trabalho de adesão, o qual é idêntico ao trabalho necessário para romper a interface entre sólido-ar e originar as interfaces ar-água e sólido-água. O trabalho de adesão entre bolhas e partículas aumenta proporcionalmente ao aumento do ângulo de contato e mais resistente torna-se o sistema em relação às forças destrutivas, portanto, conclui-se que uma partícula mais hidrofóbica forma um ângulo de contato maior com a bolha (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

Sob o ponto de vista microscópico, a eficácia da interação entre partículas e bolhas, majoritariamente controlada por forças hidrodinâmicas, é tida como o primeiro e mais relevante subprocesso para a flotação por espumas, com efeito significativo na constante da taxa de flotação e, por consequência, na recuperação obtida. Podem ser citados alguns parâmetros que afetam diretamente a maximização desta interação: tamanho de partícula, diâmetro da bolha, porcentagem de sólidos, distribuição do tempo de residência das partículas, ângulo de tangência, química da água, rugosidade das partículas, morfologia, densidade e velocidade de assentamento das partículas, ângulo de contato, contaminação da superfície da bolha, velocidade da bolha, velocidade superficial do gás, retenção de gás, regime de fluxo do fluido e taxa de dispersão turbulenta (HASSANZADEH *et al.*, 2019).

Quando uma bolha e uma partícula se aproximam e entram em contato, o filme líquido entre as interfaces gás-líquido e líquido-sólido torna-se menos espesso, e então inicia-se o processo de formação de agregados bolha-partícula, resultante de três subprocessos: afinamento do filme líquido, até uma espessura crítica, tornando-o instável, seguido de uma ruptura que acarreta o estabelecimento de uma linha de contato trifásica e, por fim, a expansão da linha de contato trifásica, que se espalha pela superfície e forma um perímetro de umidade estável com ângulos de contato de equilíbrio. As três etapas são necessárias para que as partículas sejam anexadas às bolhas (OCTOBER *et al.*, 2019).

O deslocamento das bolhas no interior de um equipamento de flotação e sua colisão com partículas são os fatores que exercem maior influência na cinética geral da flotação. As interações hidrofóbicas e conjunturas hidrodinâmicas dominam o contato bolha-partícula. As interações são quantificadas através do uso de ferramentas estatísticas, analisa-se a eficácia da fixação de partículas nas bolhas ascendentes em direção à espuma e ao concentrado. A eficiência de captura depende de três etapas: colisão, fixação e destacamento. É imprescindível analisar minuciosamente estes microprocessos para prever a constante da taxa de flotação (HASSANZADEH *et al.*, 2016; DARABI *et al.*, 2019).

2.10.1 Colisão

Os fatores hidrodinâmicos da colisão são objeto de pesquisa constante devido à utilidade de aplicação de seus resultados, tanto na etapa de projeto quanto na ampliação de células de flotação. A compreensão dos processos de adesão e destacamento é menor devido à química de superfície, de bolhas e partículas, que os controla e apresenta alto grau de complexidade, dificultando ainda a modelagem matemática (YOON, 2000).

A ocorrência da colisão depende do encontro de uma bolha em movimento vertical em direção à superfície e uma partícula sedimentando-se, o qual deve ocasionar uma colisão real, o que significa que a partícula deve alcançar a superfície da bolha (ÖTEYAKA; SOTO, 1995).

O deslocamento de bolhas e partículas no interior de um equipamento de flotação apresenta alto grau de complexidade. Pesquisas realizadas na área, considerando a equação de movimento de uma partícula esférica em relação a uma bolha, de tamanho superior, deslocando-se em movimento vertical ascendente, permitem observar que, devido à resistência hidrodinâmica do meio, a tendência é que a partícula seja arrastada em torno da bolha, seguindo o fluxo do escoamento, de forma que a gravidade e a inércia da partícula possuam uma ação combinada. Portanto, para que exista a colisão, a partícula deve ter uma resistência que permita evitar esta tendência e seguir o fluxo contrário, ao redor da bolha (AHMED; JAMESON, 1989).

Diversos modelos têm sido apresentados para determinar a probabilidade de colisão e, de maneira geral, verifica-se uma concordância entre eles: bolhas de tamanhos reduzidos e partículas de granulometrias mais elevadas acarretam num aumento desta probabilidade. Outros fatores exercem influência, de forma menos relevante, podendo ser citados: quantidade e forma de distribuição das bolhas geradas no equipamento de flotação (aeração), teor de sólidos na polpa de alimentação, tempo de permanência da polpa no flotor, suspensão dos sólidos, massa das partículas e fatores hidrodinâmicos (VIEIRA, 2005).

A eficiência de colisão é determinada pela razão entre o número de partículas que encontram uma bolha por unidade de tempo e o número de partículas que se aproximam da bolha a uma longa distância em um “tubo” de fluxo com uma seção transversal de área igual à área projetada da bolha. Suas características são resultantes dos seguintes fatores: velocidade relativa entre a bolha e a partícula, contribuição da turbulência devido à oscilação de velocidade, tamanhos das bolhas e das partículas, densidade das partículas (HASSANZADEH *et al.*, 2016).

Na Figura 2.7 está representada, de forma esquemática, a colisão entre uma partícula e uma bolha e a formação de uma camada de líquido entre elas.

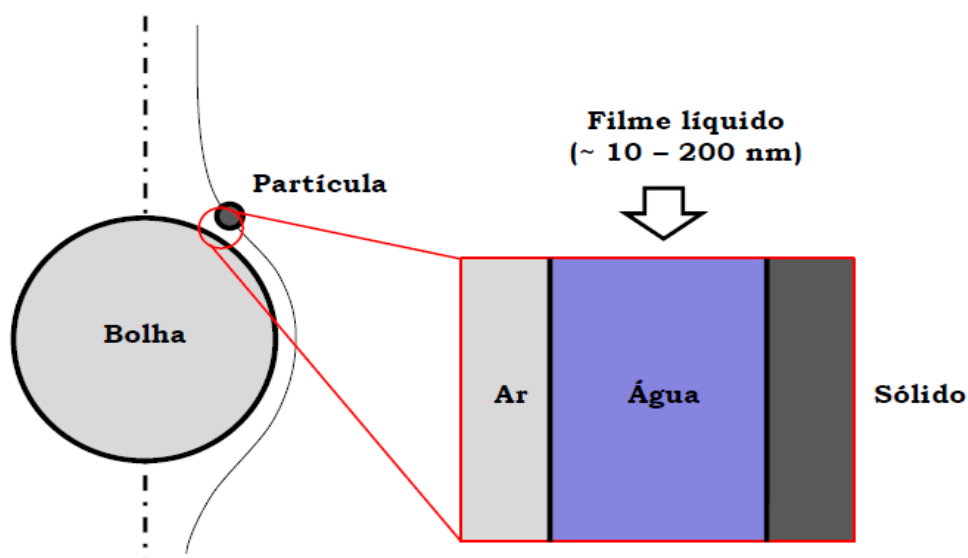


Figura 2.7 - Representação esquemática da colisão entre uma partícula e uma bolha e filme líquido formado entre elas. Fonte: ENGLERT, 2008.

2.10.2 Adesão

Após bolhas e partículas colidirem entre si elas entram em contato, e então inicia-se o deslizamento das partículas sobre a superfície da bolha; o período em que ocorre esse fenômeno é denominado tempo de deslizamento. Para que as partículas possam se fixar na superfície da bolha é necessário que o tempo de deslizamento seja maior do que o tempo de indução, termo utilizado para descrever o período necessário para ocorrer a sequência dos fenômenos de drenagem, ruptura e movimento da linha de contato, até o alcance do equilíbrio. O tempo de indução é determinado como o tempo pelo qual 50% (pode-se usar um critério diferente, como 80% ou 100%) das observações resulta em fixação, após a bolha entrar em contato com o leito de partículas (JE; KWON; CHO, 2020).

Em geral, apenas partículas hidrofóbicas podem se prender a bolhas de ar, que se separam da polpa devido ao curto tempo de indução. Trabalhos realizados na área com o objetivo de calcular a eficiência de adesão concluíram que esta diminui conforme aumenta o tamanho das partículas e o grau de hidrofilicidade; e sugeriram que a diminuição do diâmetro da bolha provoca uma redução da sua velocidade de subida, aumentando desta forma o tempo de contato deslizante (XING; GUI; CAO, 2017).

A adesão é efetivada após a ocorrência de alguns fenômenos: aproximação bolha-partícula; adelgaçamento do filme líquido até a espessura crítica (o qual se realiza se houver força de atração entre a superfície da partícula e a bolha, o que depende diretamente do grau de hidrofobicidade da superfície mineral); rompimento desta camada de líquido; formação de um

núcleo de contato das fases sólida, líquida e gasosa; expansão da linha de contato das três fases e formação de um perímetro de molhamento estável (AHMED; JAMESON, 1989; VIEIRA, 2005). Em outras palavras, o fenômeno de adesão é completado se, o contato entre a bolha e a partícula tiver duração suficiente para que se realize a indução e a seguinte sequência de eventos relacionados ao filme líquido: adelgaçamento, ruptura e deslocamento até o ponto de equilíbrio (SCHULZE, 1989). Tais fenômenos estão representados esquematicamente na Figura 2.8.

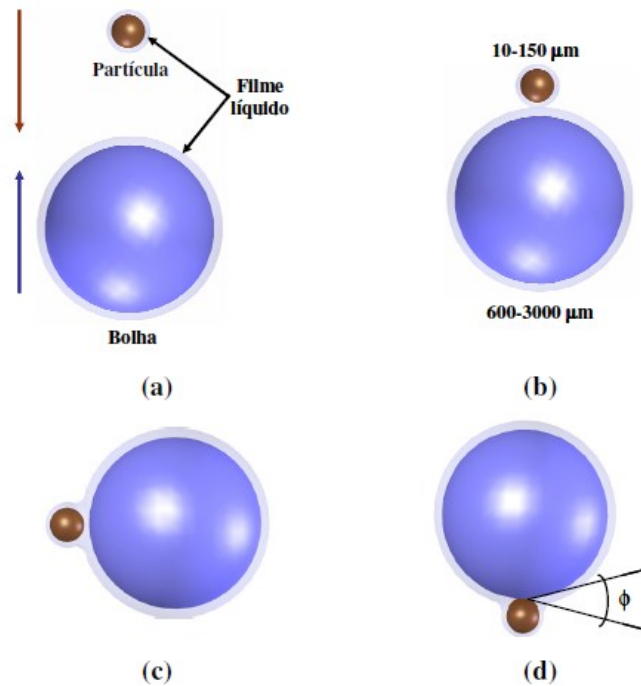


Figura 2.8 - Fenômeno de captura bolha-partícula, sendo: a) aproximação; b) colisão; c) indução, período de adelgaçamento do filme líquido; d) ruptura do filme líquido e formação de um ângulo de contato. Fonte: TESTA, 2008.

As forças de adesão atuantes neste núcleo de contato das três fases devem ser consideravelmente resistentes para garantir que o agregado bolha-partícula não seja rompido pelas forças hidrodinâmicas existentes no meio, e possa se deslocar com sucesso até a fase de espuma. A diminuição da granulometria e o aumento do grau de hidrofobicidade das partículas aliados à elevação da velocidade de agitação, até certo limite, contribuem para aumentar a probabilidade de ocorrência da adesão (BALTAR, 2008; SILVA, 2018).

Os fenômenos de colisão e adesão estão representados, de forma esquemática, nas Figuras 2.9 e 2.10. Na Figura 2.9 a representação é feita através do percurso de partículas em torno de uma bolha em movimento ascendente. A trajetória 1 indica o comportamento de partículas de granulometria reduzida e/ou com densidade aproximadamente igual à densidade

do fluido; a colisão entre tais partículas e a bolha será decorrente de mecanismos de interceptação, isto é, no momento em que o percurso seguido pelas partículas será aquele que permite o contato com a superfície da bolha. A trajetória 2 indica o comportamento de partículas coloidais. A trajetória 3 indica o comportamento de partículas que sofrem um desvio ténue do percurso como consequência do início da ação de forças inerciais. A trajetória 4 representa o comportamento de partículas de granulometria mais elevada e/ou com densidade superior à do fluido, as quais conseguem, devido à inércia que detêm, atravessar as linhas de fluxo e provocar colisão inercial com a superfície da bolha, termo utilizado para descrever a colisão originada de impacto direto (CAPPONI, 2005).

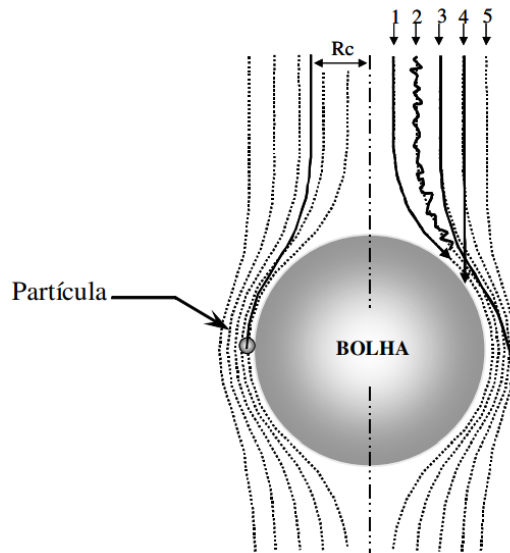


Figura 2.9 - Fenômeno de captura (colisão + adesão) de uma partícula dentro de um raio crítico R_c e trajetórias de partículas de vários tamanhos e densidades. Fonte: CAPPONI, 2005.

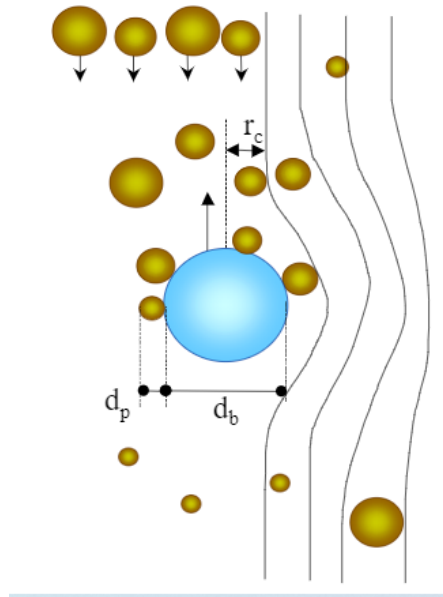


Figura 2.10 - Fenômeno de “captura” (colisão + adesão) de partículas de diâmetro d_p por bolhas de diâmetro d_b dentro de um raio crítico r_c . Fonte: MATIOLO e RUBIO (2003).

2.10.3 Desprendimento

As forças de desprendimento são de natureza gravitacional, inercial ou hidrodinâmica e aumentam conforme aumenta o tamanho das partículas e se manifestam fortemente no caso de partículas grossas, podendo ser negligenciadas para partículas pequenas (RALSTON; DUKHIN; MISHCHUK, 2002; WANG *et al.*, 2016).

Partículas com granulometrias maiores, após formarem agregados bolha-partícula, tornam-se vulneráveis a distúrbios do movimento do líquido adjacente, o que resulta no desprendimento destas partículas (WANG *et al.*, 2016). Existe uma relação entre a probabilidade de ruptura do agregado e a granulometria da partícula, obtida a partir de estudos experimentais (SILVA, 2015):

$$P_s \approx d_p^{3/2} \quad (2.3)$$

Em que P_s indica a probabilidade de desagregação e d_p é o diâmetro da partícula.

Para garantir a estabilidade de um agregado bolha-partícula em um sistema estático, as forças distintivas associadas ao peso da partícula devem ser equilibradas pela força restauradora da tensão superficial. O equilíbrio entre essas forças determina o tamanho máximo que a partícula deve ter para ser flotada (AHMED; JAMESON, 1989). O parâmetro utilizado para verificar a estabilidade do agregado é a possibilidade de ser transportado da polpa para a

espuma, sem sofrer rupturas; havendo um balanço de forças para que tal fenômeno ocorra, a força de adesão deve ter intensidade maior do que a soma das forças capazes de causar a ruptura do agregado (SILVA, 2015).

Para ocorrência do desprendimento, a situação estática não é apropriada visto que, depois que o contato é estabelecido, partículas e bolhas são unidas pelo efeito da tensão superficial atuando no sistema trifásico da linha de contato e então, alcançada esta estabilidade, a partícula só pode ser desprendida por fatores externos, por exemplo: a energia de um campo turbulento, que faz com que o agregado bolha-partícula preso em um redemoinho turbulento se movimente com uma frequência adequada ao tamanho do redemoinho e então, se a energia cinética da partícula exceder o trabalho de ruptura, a partícula irá se desprender (AHMED; JAMESON, 1989; GAUTAM; JAMESON, 2019).

As forças destrutivas que acarretam o desprendimento de partículas das bolhas, em processos de flotação, podem ter diferentes origens: ascensão (acelerada ou em equilíbrio) de uma bolha mineralizada; ações dos fluxos de líquidos; deslizamento de uma partícula ao longo de uma bolha; mudança no movimento de uma bolha; impacto e atrito de partículas na polpa contra uma superfície mineralizada de bolhas; impacto de uma bolha com um obstáculo; oscilação da superfície da bolha (WANG *et al.*, 2016).

Alguns mecanismos foram sugeridos após pesquisas realizadas na área, para separar partículas de bolhas, podendo ser citados: provocar uma mudança abrupta de velocidade na interface líquido-espuma, resultando no desalojamento de partículas das bolhas, fazendo com que elas retornem para a fase líquida; desprender as partículas das bolhas na chegada à interface, por forças induzidas por oscilações na forma da bolha; causar alteração na energia cinética durante a desaceleração na interface (IRELAND; JAMESON, 2014). A probabilidade de ruptura do agregado aumenta de acordo com o aumento da velocidade do gás introduzido no sistema (JIANG, 1991; SILVA, 2015).

Quando os agregados bolha-partícula atingem a camada de espuma, existem duas possibilidades para as partículas: retornar para a polpa ou serem conduzidas para o produto concentrado. Os fatores determinantes para que as partículas possam ser recuperadas na camada de espuma são: constante de desprendimento, período de residência nesta camada e a probabilidade de ocorrer a transferência da fase líquida para o concentrado (SILVA, 2015).

É evidente que os subprocessos de colisão, adesão e desprendimento devem ser analisados individualmente, a fim de modelar adequadamente a cinética do processo de flotação e prever, com sucesso, a taxa de recuperação do produto, a partir das variáveis de entrada. A taxa de recuperação pode ser melhorada através da manipulação destas variáveis de entrada,

sendo que é importante ressaltar que a recuperação da flotação geralmente depende do tamanho das partículas (WANG *et al.*, 2016).

2.11 Reagentes

O processo de flotação conta com a utilização de diversos reagentes, orgânicos e inorgânicos, os quais atuam na superfície mineral, interferindo na tensão superficial e no ângulo de contato. Os reagentes que têm a capacidade de se adsorver na interface ar-líquido são denominados espumantes; aqueles que se adsorvem na interface sólido-líquido são chamados de coletores, neste caso, a adsorção influencia nas características elétricas das interfaces e, como consequência, na interação entre partículas (BREMMELL; JAMESON; BIGGS, 1999; MONTE; PERES, 2010).

A maior parte dos minérios requer a adição de surfactantes nos processos de flotação, com o intuito de alcançar os resultados desejados. Existem diversos tipos de surfactantes, incluindo coletores, depressores, ativadores e espumantes. O termo é utilizado para designar substâncias cujas moléculas possuem um grupo polar em uma ponta e um grupo apolar na outra, ligados entre si, podendo haver um grande número de alterações nessa configuração, conforme o número, tamanho, tipo e combinações entre os grupos polares e apolares (MONTE; PERES, 2010; MARION; LI; WATERS, 2020).

Os surfactantes podem ser agrupados em classes, considerando suas propriedades iônicas: aniônicos, catiônicos, não-iônicos e anfóteros; sua polaridade: monopolar e multipolar, situação na qual há mais de um grupo polar ligado ao composto; e ainda é possível uma subdivisão em: tio-compostos, compostos não-tio, ionizáveis e compostos não-iônicos. O objetivo destes agrupamentos é auxiliar na descrição das suas características de adsorção nas interfaces e seu comportamento nas soluções (LEJA, 1982; MONTE; PERES, 2010).

Surfactantes do tipo tio-compostos, também denominados como compostos sulfidrílicos ou tio-coletores, são aqueles que possuem pelo menos um átomo de enxofre ligado ao carbono ou ao átomo de fósforo, mas não ligado ao oxigênio. A maior parte tem origem no ácido carbônico, ácido carbâmico, ácido fosfórico, ureia e álcoois. São comumente comercializados sob a forma de sais de sódio ou potássio (MONTE; PERES, 2010).

Os compostos ionizáveis, não-tio, são representados por: alquil carboxilatos, alquil sulfonatos e sulfatos, aminas primárias, sulfossuccinamatos e sulfossuccinatos. Uma propriedade relevante deste grupo de surfactantes, os quais possuem cadeia hidrocarbônica longa, é a geração de agregados chamados de micelas, quando é alcançado um valor crítico para a concentração da espécie em solução (MONTE; PERES, 2010).

Compostos não iônicos apresentam como característica a adsorção, preferivelmente, na interface ar-líquido, fazendo com que as bolhas de ar tenham estabilidade adequada e possam se romper e liberar as partículas anexadas a elas; interferem na cinética de ligação bolha-partícula. Exemplos: álcoois e éteres, comercializados como espumantes (MONTE; PERES, 2010).

Agentes moduladores ou reguladores também são utilizados nos processos de flotação, além dos surfactantes que agem como coletores e/ou espumantes; possuem a função de ativar ou deprimir a atuação do coletor na superfície da partícula mineral, para aumentar a seletividade da separação (MONTE; PERES, 2010).

Na flotação por espuma, a dupla camada elétrica rege a adsorção dos reagentes empregados (FUERSTENAU; 2005). Uma propriedade mineral importante na caracterização da dupla camada elétrica (DCE) é o ponto isoelétrico (PIE), que é o valor de pH para o qual o potencial zeta é zero. Se o PIE de um mineral é conhecido, o sinal da carga na superfície mineral em uma determinada faixa de pH pode ser previsto (POPE; SUTTON, 1973). Estas informações, aliadas ao conhecimento do comportamento de ionização de um surfactante, podem auxiliar a compreender os mecanismos de adsorção de reagentes e definir condições ótimas de flotação para efetivamente separar um mineral valioso de minerais de ganga (POPE; SUTTON, 1973; CHENG; HOLTHAM; TRAN, 1993; JORDENS *et al.*, 2014).

A interação eletrostática orienta a adsorção para sistemas nos quais as cargas elétricas das partículas minerais e surfactantes são opostas. Para minerais semissolúveis, caso da calcita e da apatita, a carga é originada pela dissolução preferencial dos íons da rede cristalina, acompanhada da hidrólise das espécies dissolvidas na solução e da adsorção de tais espécies na forma de hidroxocomplexos (SOMASUNDARAN *et al.*, 2007; LOPES, 2013).

A quimiossorção, adsorção química, é um mecanismo no qual forças químicas semelhantes estão envolvidas na originação de compostos químicos. Ocorre em sistemas nos quais íons metálicos da rede cristalina não possuem preferência na dissolução e então a adsorção limita-se à monocamada de íons surfactantes. A separação mineral por flotação mostra-se mais eficaz nos processos em que os surfactantes se adsorvem na superfície da partícula através de forças químicas, pois desta forma garantem maior seletividade para determinados minerais (SOMASUNDARAN *et al.*, 2007; LOPES, 2013).

Em sistemas nos quais a adsorção do coletor ocorre por atração eletrostática e ligação hidrofóbica, o processo de adsorção é caracterizado como fisissorção, e a extensão da adsorção do reagente é controlada pelo sinal e magnitude da carga de superfície (POPE; SUTTON, 1973; FUERSTENAU, 2005).

SALUM *et al.* (1990) realizaram ensaios de flotação, constituição e potencial zeta de fases minerais de um fosfato alterado de Tapira, MG, e observaram que, em minerais do tipo sal, que é o caso da apatita, a hidrofobicidade é influenciada por pequenas alterações físicas e/ou químicas, em nível superficial ou subsuperficial. A flotabilidade da apatita é prejudicada por contaminantes como: recobrimentos por ferro, adsorção de íons Ca ou Fe, de fases iodais ou soluções sólidas. O estudo mostrou que a flotabilidade é superior para a fase fosfatada cuja heterogeneidade química é inferior. Trabalhos envolvendo depósitos de fosfato do Brasil, como este realizado por SALUM *et al.* (1990) têm sido muito relevantes para aumentar a compreensão sobre as condições ótimas de flotabilidade da apatita. Uma dificuldade observada na flotação de minérios fosfáticos sílico-carbonatados, com presença de calcita e dolomita, se deve ao fato de que as partículas apresentam semelhanças em suas superfícies, o que faz com que respondam de forma similar à ação de coletores aniônicos e catiônicos (SOUZA, 2019). O Quadro 2.1 apresenta os coletores comumente utilizados para grupos de minerais.

Quadro 2.1 - Grupo de minerais e seus respectivos coletores mais comuns.

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

Fonte: SILVA (2014), adaptado de VIANA (2006).

2.11.1 Depressores

Depressores são responsáveis por inibir a absorção do coletor sobre as superfícies das partículas minerais cuja flotação não é desejada, mantendo desta forma a hidrofiliabilidade necessária para que tais partículas permaneçam na fase aquosa (SOUZA *et al.*, 2014).

Na flotação mineral, o controle da adsorção seletiva de coletores é frequentemente governado por depressores e reguladores. Um depressor só é considerado eficaz, e, portanto, pode ser selecionado e utilizado para o tratamento de determinado minério, se proporcionar uma boa depressão de determinado mineral sem afetar a flotabilidade dos minerais que se deseja flotar (BULATOVIC; WYSLOUZIL, 1995).

Na literatura, grupos bastante grandes de compostos inorgânicos e orgânicos são amplamente classificados como ativadores, depressores e modificadores. Considerando que os produtos químicos utilizados para a depressão também podem ser utilizados como dispersantes e certos modificadores de pH também funcionam como depressores, a classificação precisa de um depressor pode não ser possível. No entanto, tanto as ações depressivas como as ações dispersoras envolvem a formulação de uma camada hidrofílica sobre superfícies minerais (BULATOVIC; WYSLOUZIL, 1995).

No caso da flotação de minério fosfático, diversos estudos citam o amido como um ótimo depressor para ganga carbonática, sendo o amido de milho o depressor de maior uso na indústria mineral brasileira (SOUZA, 2019). Estudos têm sido realizados para verificar a viabilidade de desenvolver depressores a partir de outras fontes vegetais, como o trabalho realizado por Souza (2019), no qual a farinha e o amido de milho foram utilizados como depressores em comparação ao tradicional amido de milho; e a pesquisa desenvolvida por Silva (2018) que avaliou o desempenho da farinha e do amido de sorgo como depressores, também realizando a comparação com amido de milho.

2.11.2 Ácidos graxos como coletores

No início da implantação da operação de flotação no Brasil, utilizava-se como coletor o óleo saponificado importado *tall oil*. Devido às oscilações cambiais e à baixa qualidade do *tall oil* local, foram adotados coletores alternativos: óleo de farelo de arroz, óleo de soja hidrogenado, "sojuva" (uma mistura de óleo de soja com óleo extraído de sementes de uva), óleo de farelo de arroz misturado com sulfosuccinato ou sulfosuccinamato, e sarcosinato. Os chamados "óleos" são na verdade um conjunto de ácidos graxos extraídos de diferentes vegetais (GUIMARÃES; ARAUJO; PERES, 2005).

Nos processos industriais para recuperação de apatitas a partir de fosfatos, o uso de ácidos graxos como coletores está bem estabelecido. O *tall oil* tradicional pode ser substituído pelos óleos de soja e de farelo de arroz (GUIMARÃES; ARAUJO; PERES, 2005; MARION; LI; WATERS, 2020).

Alguns vegetais são capazes de reagir a moléculas de glicerol e ácidos graxos autocontidos, produzindo triactilglicerol ou moléculas de óleo. O óleo extraído dos vegetais é então purificado e submetido a um processo que combina calor, alta pressão e alcalinidade, sendo convertidos em ácidos graxos. Os ácidos graxos são saponificados com NaOH para produzir sabões solúveis que atuam como coletores da apatita (GUIMARÃES; ARAUJO; PERES, 2005).

Os ácidos graxos produzidos a partir de vegetais possuem proporções distintas de componentes individuais; as mudanças de composição para o mesmo vegetal são influenciadas pelas condições do solo, do clima e da variedade genética (GUIMARÃES; ARAUJO; PERES, 2005). Análises estruturais de coletores de ácidos graxos indicam que as propriedades de flotação dependem principalmente do comprimento da cadeia alquílica de carbono, do número de ligações insaturadas e das posições relativas das ligações (LIU *et al.*, 2017).

Os óleos vegetais podem apresentar custos relativamente elevados, afetando economicamente o processo de flotação, por isso é crucial desenvolver um coletor econômico e seletivo (LIU *et al.*, 2017). Diversos trabalhos têm sido publicados com o objetivo de analisar o desempenho de coletores alternativos, seguem alguns exemplos:

- Oliveira *et al.* (2019) avaliaram o óleo de patauá saponificado como potencial coletor na flotação de apatita e observaram que o coletor se mostrou seletivo dentro da faixa de pH neutro e alcalino;
- Silva (2014) utilizou óleo de pequi comercializado, extraído da polpa amarela do fruto, em testes de flotação de apatita e verificou que foi eficaz, apresentando resultados semelhantes aos do coletor industrial utilizado como parâmetro, Flotigam 5806 fabricado pela Clariant;
- Rocha (2014) utilizou óleo da castanha de macaúba, em testes de flotação de apatita e verificou que não se mostrou competitivo, apresentando resultados inferiores aos do coletor industrial utilizado como parâmetro, Flotigam 5806 fabricado pela Clariant;
- Costa (2012) avaliou o desempenho de óleos vegetais amazônicos em testes de flotação e flotação em escala de bancada de minérios fosfáticos; observou que o coletor do óleo da semente de maracujá constitui uma alternativa viável aos reagentes tradicionalmente utilizados na flotação de fosfatos;

- Santos e Oliveira (2012) utilizaram óleo de jojoba como coletor na separação seletiva entre apatita e calcita; os resultados confirmaram o potencial coletor deste óleo;
- Schroeder, Santos e Oliveira (2010) realizaram um estudo utilizando ácido erúxico, um ácido graxo presente nas sementes de colza, de *erysimun* e de mostarda, saponificado com KOH para verificar a influência sobre a hidrofobicidade da apatita e da calcita; e observaram que este ácido saponificado apresenta propriedades de coletor, garantindo características hidrofóbicas para as partículas dos minerais analisados.

O Flotigam® 5806 é um coletor sustentável para a flotação direta de apatita e outros minerais industriais, tais como espatoflúor, espodumênio e calcita; foi inicialmente desenvolvido para flotação de minérios de fosfato ígneo de baixo grau; pode fornecer graus concentrados elevados (acima de 35% de P_2O_5) com baixos teores de silicato e de impurezas carbonatadas. Além disso, em operações comerciais, Flotigam® 5806 requer dosagens 10% menores do que os coletores alternativos usados anteriormente na mesma mina (CLARIANT, 2020).

2.12 Flotação em tubo de Hallimond

No início da aplicação industrial do processo de flotação utilizava-se óleo como fase apolar; posteriormente, após o entendimento de que o grau de hidrofobicidade das superfícies minerais poderia ser alterado com o uso de reagentes adequados, passou-se a utilizar ar, surgindo então a técnica de flotação em espumas. Tal evolução na técnica fez com que se tornasse relevante avaliar o comportamento de espécies minerais na sua forma individual e com o uso de diferentes reagentes. Devido à grande diversidade de reagentes que poderiam ser testados, seria inviável realizar os testes em escala industrial ou de bancada, e então foram desenvolvidas algumas técnicas em escala laboratorial, dinâmicas, que permitem entender as interações que ocorrem no processo, especialmente em relação aos fenômenos interfaciais das partículas minerais. As principais técnicas utilizadas para testes de flotação em escala laboratorial, estão descritas Tabela 2.3 (ARAÚJO *et al.*, 2005).

Tabela 2.3 - Técnicas empregadas ao longo da história do processo de flotação.

Técnica	Descrição sucinta
Tubo de ensaio modificado	Precursor de outras metodologias de flotação em escala laboratorial, presente na literatura desde 1916 (Fuerstenau, 1999), (Leja e Poling, 1968)
<i>Bubble pick-up</i>	Usava tubo de vidro com entrada controlada de bolhas individuais de ar (Cooke e Digre, 1949)
Flotação a vácuo	Cilindro de vidro com precipitação de ar facilitada por vácuo (Schuhmann e Prakash, 1950)
Minicélula de flotação (50g)	Usada para minerais puros e posteriormente para misturas de minerais. Início com Gaudin e colaboradores a partir da década de 20 do século passado (Fuerstenau, 1999)
Célula de Smith & Partridge	Célula de vidro com agitador mecânico com haste de vidro permitindo uso para minerais magnéticos (Partridge e Smith, 1972)
Célula de Fuerstenau " <i>porous frit cell</i> "	Célula de vidro de 125 mL introduzida em 1963 com fundo de placa porosa e agitação com barra magnética (Fuerstenau, 1999)
Célula EMDEE Microflot	Criada por Chudaeek com forma de tubo de ensaio que é sacudida via mecanismo pneumático (Chudaeek <i>et al.</i> , 1992; Silva, 2004)
Tubo de Hallimond (original)	Introduzido em 1944 por Hallimond com ar sendo introduzido no tubo através de um tubo capilar (apud Klassen & Mokrousov, 1963)
Tubo de Hallimond (modificado 1)	Empregado por Ewers em 1952, que modificou as dimensões do tubo de Hallimond original (apud Sutherland, K. L. and Wark, I. W.; 1955)
Tubo de Hallimond (modificado 2)	Fuerstenau usou duas formas de admissão de gás: capilar ou placa porosa de vidro. Agitação com barra magnética. A versão com placa porosa é hoje usada mundialmente (Fuerstenau <i>et al.</i> , 1957)
Tubo de Hallimond (outras modificações)	Em função de algumas limitações do tubo de Hallimond, outras alterações foram introduzidas para uso em situações específicas como tubo extensor (Marciano Neto, 1989), (Siwek <i>et al.</i> , 1981)

Fonte: ARAUJO *et al.*, 2005.

A primeira técnica de flotação em escala laboratorial de minerais ocorreu através do uso de tubos de ensaio, originais ou modificados, os quais fornecem resultados qualitativos. A Figura 2.11 apresenta uma ilustração de alguns tubos usados por Ralston e Allen em 1916 (ARAUJO *et al.*, 2005).

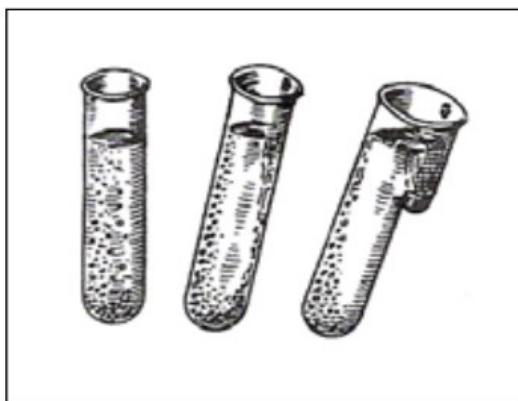


Figura 2.11 - Tubos usados por Ralston e Allen em testes de flotação em escala laboratorial. Fonte: ARAUJO *et al.*, 2005.

A Figura 2.12 apresenta um esquema da célula de Smith & Partridge, célula de vidro com agitador mecânico de vidro, na qual é possível realizar a flotação de minerais fortemente magnéticos (ARAUJO *et al.*, 2005).

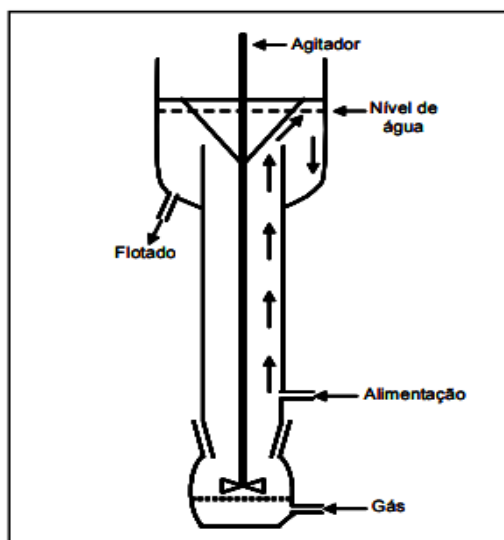


Figura 2.12 - Célula de Smith & Partridge. Fonte: ARAUJO *et al.*, 2005.

A Figura 2.13 apresenta uma ilustração do tubo criado por A. F. Hallimond em 1944, também denominado tubo de Hallimond original. O processo de flotação ocorre pela injeção de bolhas individuais de gás na parte inferior do tubo, através de um capilar; as bolhas percorrem então a camada de partículas acondicionadas no tubo; os agregados bolha-partícula formados deslocam-se verticalmente para cima até atingir a superfície da solução aquosa; as bolhas se rompem e liberam as partículas flotadas, as quais se depositam em um compartimento de coleta do tubo (ARAUJO *et al.*, 2005).

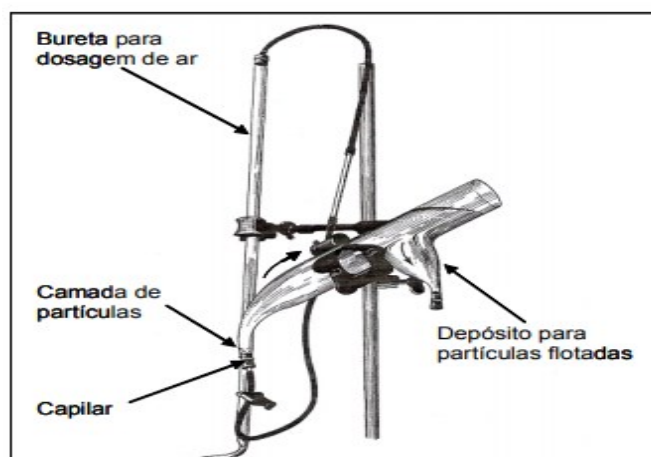


Figura 2.13 - Tubo de Hallimond original. Fonte: ARAUJO et. al., 2005.

A Figura 2.14 apresenta um esquema com duas formas do tubo de Hallimond modificado: inicialmente o tubo foi dividido em duas partes cujo encaixe ocorre com uma junta esmerilhada; posteriormente, Fuerstenau, Metzger e Seele (1957) fizeram outra modificação na qual foi incluído um capilar de 60 μm , um agitador magnético a fim de causar a suspensão das partículas e uma placa porosa de vidro sinterizado cuja função é distribuir com maior eficiência as bolhas de ar (ARAUJO *et al.*, 2005).

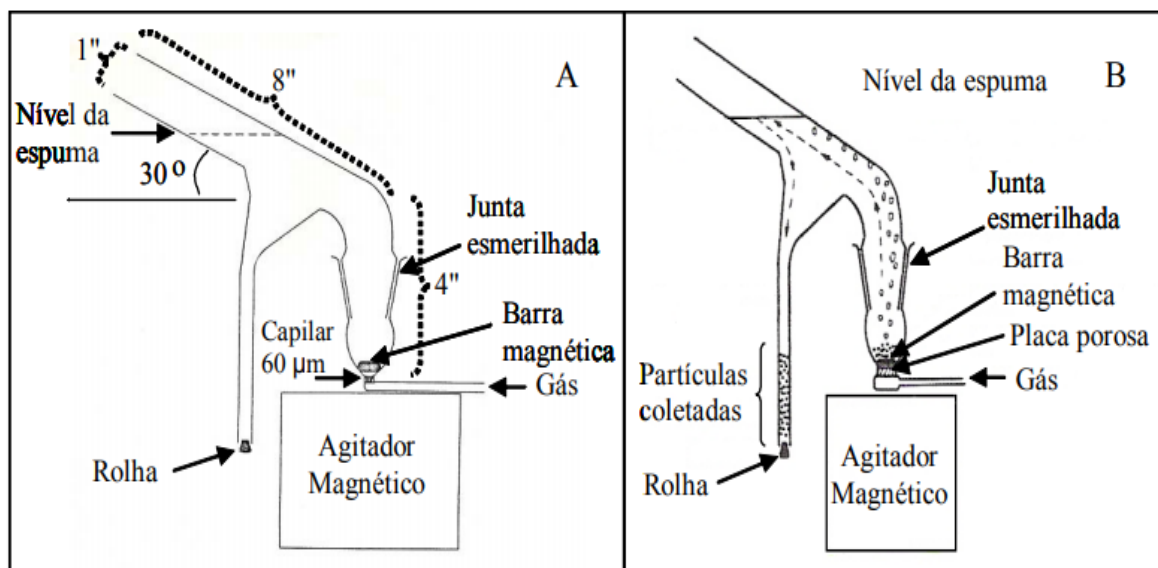


Figura 2.14 - Tubo de Hallimond modificado (A); tubo de Hallimond modificado com placa porosa (B). Fonte: ARAUJO *et al.*, 2005.

Dependendo do objetivo e das condições de teste, outras modificações podem ser feitas no tubo de Hallimond, como pode ser na Figura 2.15 em que há um exemplo com adição de um

tubo extensor, cujo objetivo é reprimir o arraste de partículas muito finas (A), proposto por Marciano (1987), e a modificação proposta por Viana (1982), (B), na qual é possível aferir continuamente o pH, para minerais carbonatados fracamente solúveis (ARAÚJO *et al.*, 2005).

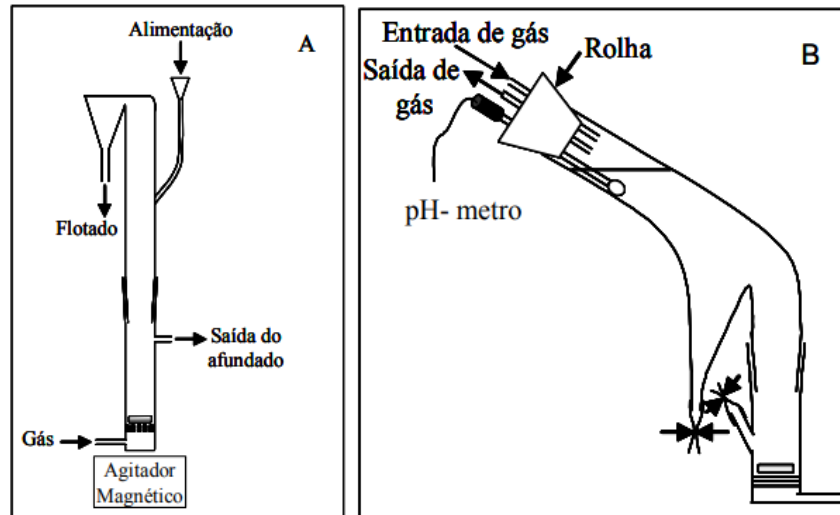


Figura 2.15 - Tubo de Hallimond (outras modificações). Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2005.

O tubo de Hallimond original (Hallimond, 1944), e suas várias modificações têm sido frequentemente utilizados para analisar parâmetros da flotação em pequena escala, devido à sua vantagem de permitir a realização de ensaios de baixo custo (DRZYMALA, 1994; WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

Na técnica de flotação com tubo de Hallimond modificado, as condições dinâmicas prevalecem: as partículas minerais são colocadas sob a placa porosa de vidro sinterizado no interior do tubo juntamente com uma pequena barra magnética; adiciona-se água destilada e o agente coletor; ar é introduzido na parte inferior do tubo, fazendo com que as bolhas sejam produzidas através da passagem do fluxo de ar pela placa porosa; as partículas minerais hidrofóbicas são levantadas pelas bolhas, as quais se rompem na superfície da água, permitindo que as partículas se depositem no compartimento de coleta (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

A flotabilidade para ensaios em tubo de Hallimond é determinada através da relação entre a massa de produto retido no compartimento de coleta, o produto flotado, e a massa de mineral puro utilizada inicialmente (WILLS; NAPIER-MUNN, 2006).

Em comparação com as outras técnicas de flotação em escala laboratorial, o uso do tubo de Hallimond se mostra vantajoso devido à facilidade de operação, nível elevado de repetibilidade e reprodutibilidade, nível baixo de dependência do operador, tempo para execução dos testes, alto controle das variáveis e o percentual de flotabilidade, resultado dos

testes, que apresenta correspondência com testes em escala de bancada e industrial (COELHO, 1968; ARAUJO *et al.*, 2005).

A Tabela 2.4 apresenta alguns exemplos de pesquisas realizadas nos últimos anos que utilizaram o tubo de Hallimond.

Tabela 2.4 - Trabalhos que utilizaram tubo de Hallimond nos últimos anos.

Autor/Universidade	Ano	Título
ÁVILA-MÁRQUEZ <i>et al.</i> / Universidad Autónoma de San Luis Potosí (México)	2020	<i>Copper sulfide flotation under acidic conditions using a xanthogen formate compound as collector: Adsorption studies and experimental design approach</i>
MARINS <i>et al.</i> / UFOP	2020	<i>Utilising starches from sugarcane and cassava residues as hematite depressants</i>
DHAR, THORNHILL e KOTA / Norwegian University of Science and Technology (Noruega)	2019	<i>Comparison of single and mixed reagent systems for flotation of copper sulphides from Nussir ore</i>
ESPIRITU <i>et al.</i> / McGill University (Canadá)	2019	<i>Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector</i>
SILVA <i>et al.</i> / UFG	2019	<i>Apatite flotation using saponified baker's yeast cells (<i>Saccharomyces cerevisiae</i>) as a bioreagent</i>
NEITZKE <i>et al.</i> / UFRN	2019	<i>Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite microflotation</i>
OLIVEIRA <i>et al.</i> / UFMG	2019	<i>Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector</i>
NURI, IRANNAJAD e MEHDILO / Amirkabir University of Technology (Irã)	2019	<i>Effect of surface dissolution by oxalic acid on flotation behavior of minerals</i>
SILVA <i>et al.</i> / UFMG	2019	<i>Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 2 – flotation tests</i>

CAPÍTULO 3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste tópico serão apresentados os procedimentos experimentais que fundamentaram este trabalho, incluindo os métodos utilizados para preparação da amostra mineral e dos reagentes, análises realizadas e execução dos ensaios de flotação de apatita.

As atividades foram desenvolvidas nas dependências do Laboratório de Sistemas Particulados da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

3.1 Preparação da amostra mineral

A amostra mineral utilizada neste trabalho (apatita pura) foi adquirida com a empresa Arlia Mineração, localizada em Itinga, Minas Gerais. A amostra recebida encontrava-se com granulometria superior ao aceitável para utilização em ensaios utilizando tubo de Hallimond, sendo necessário então realizar alguns procedimentos para obter a apatita em faixas granulométricas específicas, definidas com base em trabalhos publicados na área. O primeiro procedimento realizado foi uma limpeza com água, para retirar o pó que estava presente. A Figura 3.1 apresenta a apatita *in natura* antes e após a limpeza.

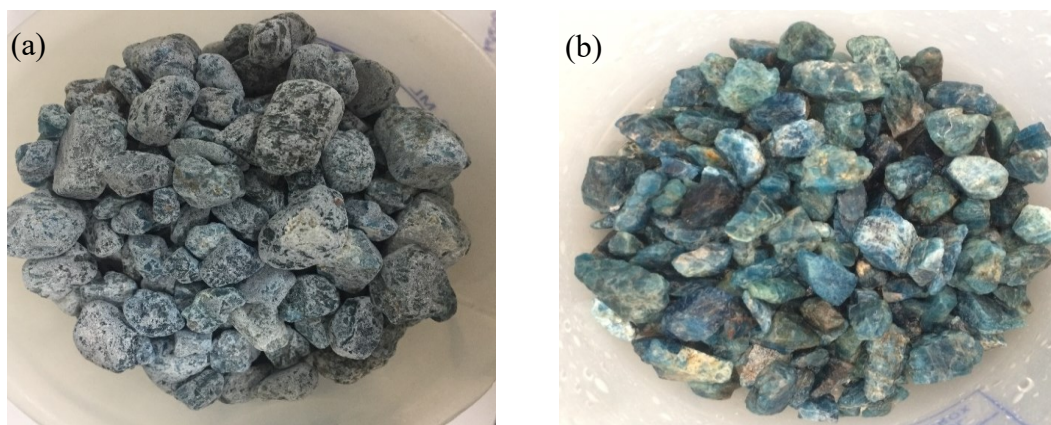


Figura 3.1 - Apatita *in natura*, antes (a) e após (b) a limpeza.

Após a limpeza e secagem em estufa a 50°C, foi realizada a moagem, inicialmente com um moinho de bolas de porcelana com 23 cm de diâmetro interno e 28,5 cm de altura interna, 77 esferas, também denominadas corpos moedores. O processo foi realizado por um período de 5 min a 21 rpm. A Figura 3.2 apresenta uma representação esquemática do equipamento e a Figura 3.3 apresenta fotos do equipamento utilizado, sendo: a) jarro de moagem; b) jarro de moagem com corpos moedores; c) jarro de moagem com corpos moedores e amostra mineral; d) jarro de moagem com corpos moedores e amostra mineral após a cominuição. Após a

cominuição, pôde-se observar que, enquanto uma parte da amostra não teve sua granulometria alterada significativamente, outra parte adquiriu granulometria muito inferior à inicial, com aspecto de pó.

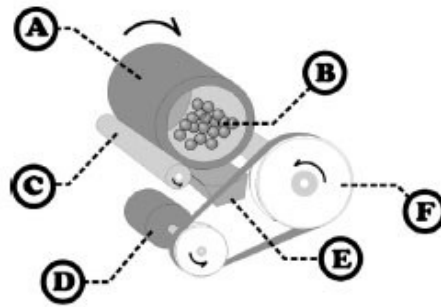


Figura 3.2 - Representação esquemática de moinho de bolas – A) Jarro de moagem; B) Meio de moagem (esferas); C) Rolos; D) Motor; E) Correia; F) Polia. Fonte: PAULA *et al.*, 2014.

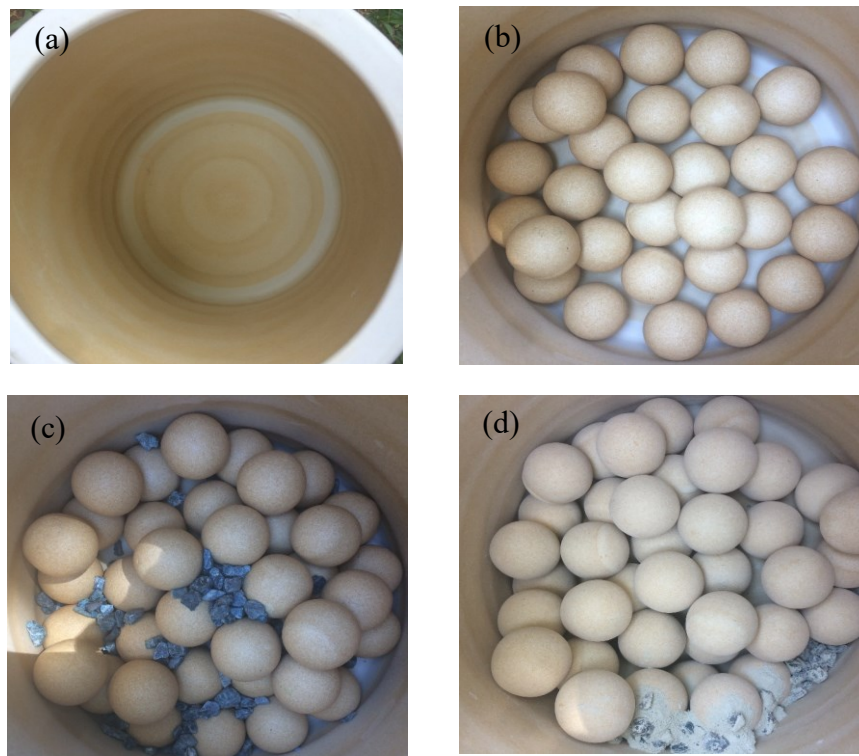


Figura 3.3 - Moinho de bolas utilizado inicialmente para cominuição da amostra mineral.

Após a moagem, seguiu-se para a etapa de peneiramento. A Figura 3.4 apresenta uma representação do conjunto de peneiras em escala de laboratório. Para este trabalho, foram utilizadas peneiras da Série Tyler e agitador horizontal AS 400 Control, da Retsch, indicado para peneirar materiais secos, o qual garante uma separação efetiva de produtos granulados finos e ásperos, devido ao movimento circular horizontal uniforme. Na Figura 3.5 pode ser

observado o sistema e uma representação de como a placa base realiza movimentos circulares horizontais (RETSCH, 2020).

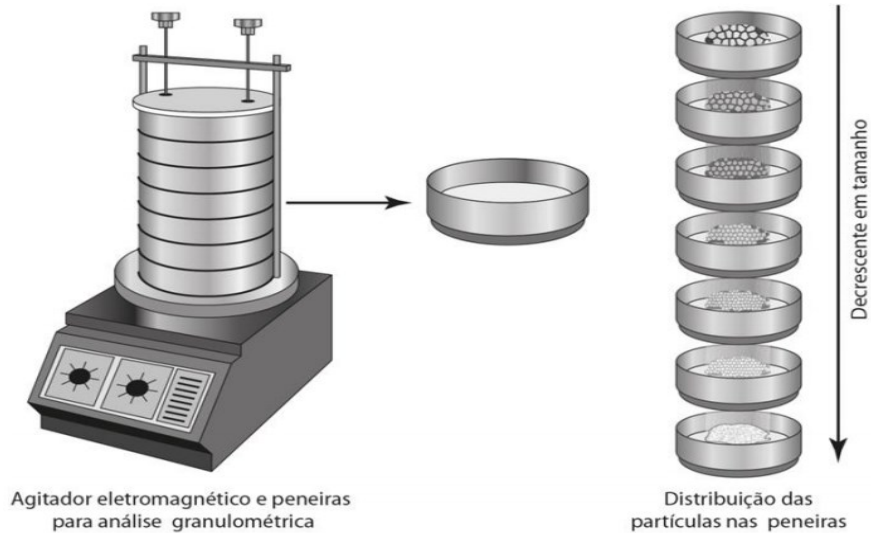


Figura 3.4 - Representação de conjunto de peneiras em escala de laboratório. Fonte: CREMASCO, 2012.

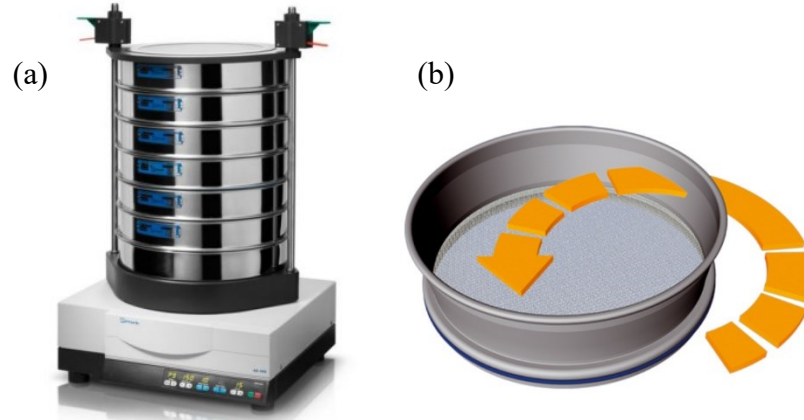


Figura 3.5 - Sistema de agitador e peneiras Retsch (a); representação esquemática do movimento realizado pela placa base (b). Fonte: RETSCH, 2020.

Inicialmente, tinha-se por objetivo separar a apatita em quatro faixas granulométricas para realização dos testes de arraste, visando a identificar qual faixa granulométrica apresentaria menor grau de arraste para então ser escolhida como a faixa que seria aplicada para os ensaios de flotação.

Tais faixas foram definidas com base em trabalhos publicados na área, Costa (2012) trabalhou com a faixa $-300+106 \mu\text{m}$, Lopes (2013) utilizou a faixa $-150+75 \mu\text{m}$, Rocha (2014) estudou apatita com granulometria $-150+106 \mu\text{m}$, Guimarães Junior, Silva e Silva (2015 a)

analisaram o grau de arraste em tubo de Hallimond para as faixas $-300+212 \mu\text{m}$, $-212+180 \mu\text{m}$, $-180+150 \mu\text{m}$ e $-150+106 \mu\text{m}$, Silva (2018) e Souza (2019) utilizaram apatita pura na faixa granulométrica $-149+105 \mu\text{m}$. Foram estabelecidas então as faixas a seguir:

- $-300+212 \mu\text{m}$ (-48+65 #);
- $-212+180 \mu\text{m}$ (-65+80 #);
- $-180+150 \mu\text{m}$ (-80+100 #);
- $-150+106 \mu\text{m}$ (-100+150 #).

O símbolo (-) indica “passante” enquanto o símbolo (+) indica “retido”.

Após diversas tentativas de moagem seguida de peneiramento, variando a quantidade de corpos moedores inseridos no jarro do moinho e o tempo de cominuição, concluiu-se que o equipamento não era adequado para este trabalho. A operação sempre resultava em uma amostra com granulometria muito mais fina do que a requerida, ou seja, a maior parte da amostra era passante em $106 \mu\text{m}$ (150 #), sendo retida no fundo do sistema de peneiras. A Figura 3.6 apresenta o interior do jarro de moagem com apatita e número reduzido de corpos moedores e a amostra resultante após cominuição.

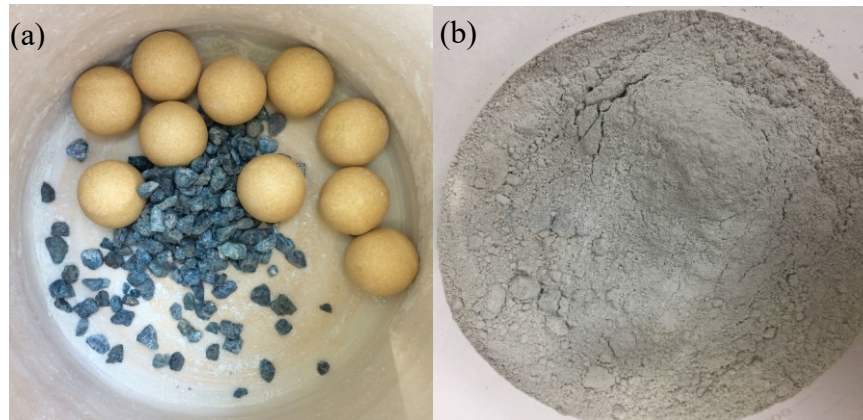


Figura 3.6 - Interior do jarro de moagem com apatita e número reduzido de corpos moedores (a); apatita com granulometria fina após cominuição (b).

A segunda tentativa de moagem foi feita utilizando um moinho de bolas de porcelana, com o mesmo princípio de funcionamento do que o utilizado inicialmente, porém com dimensões reduzidas, sendo: 13 cm de diâmetro interno, 19 cm de comprimento e 44 esferas. No entanto, desta forma também se encontrou dificuldade em obter quantidades significativas de amostra nas faixas requeridas visto que a maior parte passava em $106 \mu\text{m}$ (150 #).

Optou-se então por utilizar outro equipamento, um moinho de discos oscilantes, modelo HSM da Herzog, denominado também como moinho de pulverização, localizado no Laboratório

Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia. Trata-se de um equipamento de engenharia de alta qualidade e precisão, apresentado na Figura 3.7 (HERZOG, 2020). Desta forma, após cominuição durante 2 s seguida de peneiramento, foi possível obter a separação da apatita nas faixas granulométricas desejadas, conforme pode-se observar na Figura 3.8. Importante ressaltar que a operação foi repetida diversas vezes, visto que, o material com granulometria maior do que a requerida, retido em $300\ \mu\text{m}$ (48 #), retornava para o moinho. Vale citar também que o material passante em $106\ \mu\text{m}$ (150 #), retido no fundo do conjunto de peneiras, o qual não seria utilizado neste trabalho, foi armazenado para o caso de possível emprego em projetos futuros.

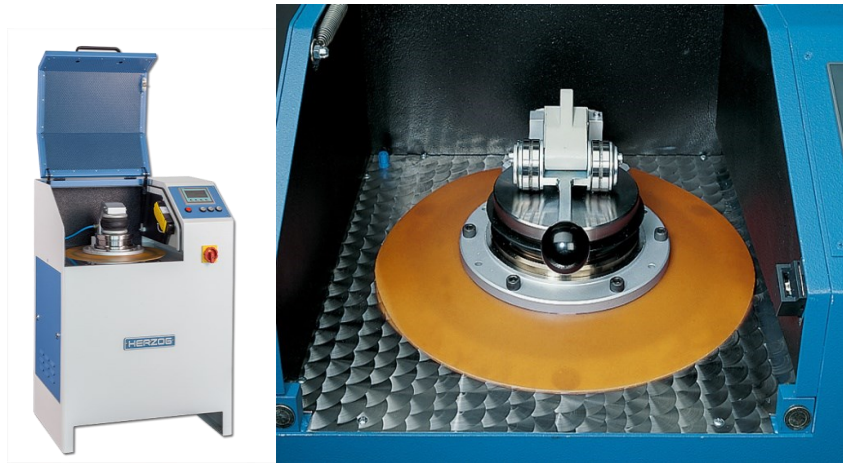


Figura 3.7 - HSM Manual Pulverizing Mill, Herzog. Fonte: HERZOG, 2020.



Figura 3.8 - Apatita após moagem e peneiramento, separada nas faixas granulométricas: - $300+212\ \mu\text{m}$; - $212+180\ \mu\text{m}$; - $180+150\ \mu\text{m}$ e - $150+106\ \mu\text{m}$.

Após execução dos testes de arraste foi identificada a faixa granulométrica que seria empregada nos ensaios de flotação: $-150+106 \mu\text{m}$ ($-100+150 \#$). Então, o processo de cominuição foi feito com o moinho de discos Herzog, sempre em um período de 2 s. Diversas repetições da operação de cominuição, seguida de peneiramento, foram executadas até obtenção de quantidade significativa de amostra.

Após o peneiramento, as amostras foram submetidas a uma separação magnética manual, com um ímã comum, com o intuito de remover possível contaminação de magnetita e, por fim, foram armazenadas para serem utilizadas nos testes.

3.2 Caracterização da amostra mineral

3.2.1 Análise microscópica

A apatita, com granulometria $-150+106 \mu\text{m}$ ($-100+150 \#$), utilizada nos testes de flotação, foi submetida a uma análise de características micro e nano estruturais em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) do fabricante ZEISS (modelo EVO - MA10), localizado no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Para realização da análise foi necessário colocar uma pequena quantidade da amostra mineral sobre uma fita condutiva de carbono, colada em um suporte de alumínio, e então revestir com uma fina camada de ouro, em um aparelho de revestimento por pulverização catódica, para possibilitar a visualização no MEV.

A análise ocorre através de um feixe de elétrons que é utilizado como fonte de “iluminação” sobre a amostra e oferece um grau detalhado de caracterizações estruturais, espectroscópicas, composicionais e cristalográficas, podendo ser aplicada em metais, ligas metálicas, cerâmicas, semicondutores, vidros, polímeros, madeira, têxteis, concreto, amostras biológicas etc. Ocorre a irradiação da superfície da amostra, onde os sinais elétricos produzidos são traduzidos na forma de imagem (Instituto de Química, USP, 2021).

3.2.2 Análise química

A identificação dos componentes constituintes do mineral foi determinada através de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), realizada no Laboratório Multiusuário da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, em equipamento do fabricante Bruker, modelo S8 Tiger.

A preparação das pérolas de minério fundido, que seriam inseridas no equipamento, seguiu a metodologia descrita por Mendes (2021), na qual inicialmente pesava-se 1 g de apatita pura (granulometria $-150+106 \mu\text{m}$) e 8 g de tetraborato de lítio (fundente), os quais eram misturados e transferidos para um cadinho de platina no equipamento Vulcan, também localizado no Laboratório Multiusuário. Com o material devidamente acomodado no cadinho o aparelho era ligado e as estações de chama que seriam utilizadas eram abertas, mantendo-se a pressão de oxigênio entre 2 e 3 bar e a pressão de ar comprimido entre 5 e 6 bar. Então, escolhia-se o programa que seria aplicado, e, após início do programa o equipamento iniciava seu funcionamento e concluía a formação das pérolas.

Ao término do processo analisava-se visualmente se as pérolas apresentavam alguma irregularidade, o que exigia refazer o processo até obtenção de pérolas sem defeitos. Pérolas em perfeito estado eram então inseridas no equipamento S8 Tiger, o qual determinava a composição química da amostra através da técnica de espectrometria de fluorescência de raio-X.

3.2.3 Análise de distribuição granulométrica

A medida da distribuição de tamanho da partícula foi realizada através do método de difração de raios *laser*, em um analisador de tamanho de partícula Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001®, equipamento localizado no Laboratório de Processos de Separação da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia.

Inicialmente foi feita a leitura de uma amostra denominada “branco”, utilizada como referencial, contendo água destilada e dispersante Calgon em uma concentração de 1g/L. Posteriormente, uma alíquota da amostra mineral foi adicionada ao béquer contendo o “branco” e esta solução foi submetida ao banho ultrassônico para dispersão de possíveis aglomerados durante 30 s sendo, em seguida, submetida à análise e posterior aquisição de dados pelo Mastersizer.

Os dados obtidos pelo equipamento foram enviados a uma planilha na qual os diâmetros volumétricos das partículas foram relacionados às respectivas frações mássicas cumulativas. Os dados de distribuição granulométrica foram então tratados no *software* Statistica® e os parâmetros do modelo RRB, n e $d_{63,2}$, foram estimados através de regressão não-linear, (Eq. 3.1).

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{d_{63,2}} \right)^n \right] \quad (3.1)$$

Em que X representa a fração cumulativa, d_p o diâmetro da esfera de igual volume que as partículas, n e $d_{63,2}$ são parâmetros estimados.

3.3 Unidade experimental

A unidade experimental montada para execução dos testes de flotação em escala laboratorial pode ser observada na Figura 3.9.

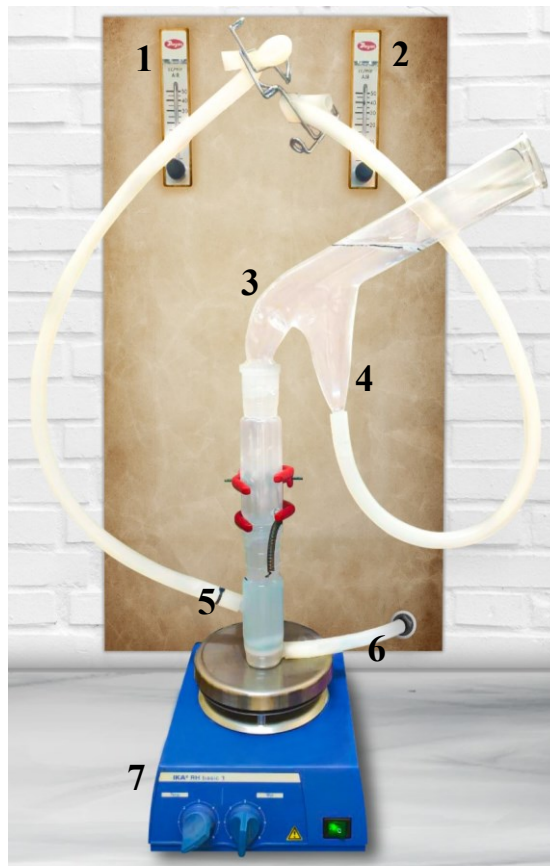


Figura 3.9 - Unidade experimental.

Na unidade experimental apresentada na Figura 3.9 podem ser identificadas as seguintes partes componentes:

- 1) Rotômetro para O_2 ;
- 2) Rotômetro para ar, N_2 e CO_2 ;
- 3) Tubo de Hallimond modificado, fabricado pela Hialoquímica;

- 4) Coletor de material flotado;
- 5) Coletor de material afundado;
- 6) Entrada de gás;
- 7) Agitador magnético.

3.4 Preparação dos reagentes

3.4.1 Flotigam 5806

O coletor Flotigam 5806, recebido através de doação feita pela CLARIANT, trata-se de um coletor aniônico projetado para atingir alto grau de concentração de P_2O_5 . Conforme informado pelo fabricante, deve ser feito o preparo de uma solução através da saponificação do reagente, para que possa ser utilizado como coletor na flotação de fosfatos. Foi seguida a recomendação enviada pela equipe técnica da CLARIANT, a qual consiste nas etapas descritas a seguir, realizadas a temperatura ambiente:

- pesar 5 g de coletor em um béquer de 150 mL previamente tarado contendo um bastão de agitação magnética;
- adicionar 20 g de água e dispor o conjunto em um agitador magnético (foi utilizado equipamento modelo IKA® RH basic 1);
- ligar a agitação atentando-se para a velocidade não projetar a solução para fora do béquer;
- adicionar 7,5 mL de hidróxido de sódio a 10%, para saponificar a solução;
- retornar para a balança e adicionar água destilada até atingir 100 g;
- dispor o conjunto novamente no agitador magnético e homogeneizar.

3.4.2 Óleo de arroz saponificado

A preparação do coletor óleo de arroz saponificado, a partir do óleo de arroz fornecido pela Mosaic Fertilizantes, foi realizada seguindo a orientação praticada por Reis (2019) que estudou a influência do tamanho de bolha na flotação em coluna para diferentes granulometrias de apatita. Descrição do processo:

- verificar se há presença de sedimentos no óleo de arroz, se houver, aquecer até 60°C;
- pesar 5 g de óleo de arroz em um béquer de vidro de 250 mL;
- pesar 7,85 g de água destilada (será usada como “água de processo”) em um béquer de plástico de 100 mL;

- pesar 180 g de água destilada (será usada como “água de diluição”) em um béquer plástico de 150 mL;
- pesar 7,15 g de solução de NaOH 10% em um béquer de vidro de 100 mL;
- adicionar a água de processo (7,85 g) no béquer contendo a solução de NaOH e tampar com um vidro relógio;
- aquecer o béquer contendo óleo de arroz e o béquer contendo água de processo e solução de NaOH em um sistema com agitador mecânico (foi utilizado um equipamento IKA® RW 20);
- ajustar a hélice do agitador mecânico dentro do béquer contendo óleo;
- inserir um termômetro em cada béquer e controlar as temperaturas até atingirem 65°C;
- após ambos os termômetros atingirem 65°C, adicionar a solução de NaOH com água ao béquer contendo óleo e aquecer rapidamente até 70°C;
- manter nesta temperatura durante 15 min, sob agitação constante (1200 rpm);
- retirar da chama e adicionar a água de diluição (180 g);
- manter em agitação (1300 rpm) constante por 10 min;
- concentração final do coletor saponificado: 2,5%.

3.5 Testes de flotação

A metodologia adotada para execução dos ensaios de flotação em tubo de Hallimond foi baseada no procedimento descrito por Costa (2012) com algumas alterações que se mostraram necessárias após execução de ensaios preliminares:

- inicialmente, os papéis de filtro (usados para filtração a vácuo dos produtos da flotação após o teste) eram identificados e colocados em estufa a 50°C durante 24 h, e então eram retirados e mantidos em um dessecador durante 30 min para, então, terem suas massas aferidas, tal procedimento mostrou-se necessário para garantir que não houvesse umidade nos papéis;
- preparação de água destilada, destilador do tipo Pilsen da QUIMIS®;
- amostras de 1,0 g de apatita pura, faixa granulométrica -150+106 µm (-100+150 #) eram devidamente separadas;
- preparo do coletor, com ajuste de concentração e pH, de acordo com as condições do teste;
- montagem do tubo de Hallimond com introdução da barra magnética e da amostra mineral na parte inferior do tubo;

- adição da solução coletora (cerca de 50 mL) e início da agitação para condicionamento durante o tempo pré-estabelecido (7 min);
- adição de água destilada até completar o volume do tubo (320 mL);
- abertura da válvula do rotâmetro para iniciar a introdução de gás e, conseqüentemente, a flotação durante o período pré-estabelecido (1 min);
- fechamento da válvula do rotâmetro para encerrar a entrada de gás e desligamento do agitador magnético;
- coleta do material flotado pela abertura da parte superior do tubo, e do afundado pela parte inferior, realizando-se a lavagem das partes do tubo e da barra magnética, com o auxílio de um pegador de barra magnética e pisseta contendo água destilada;
- filtragem dos produtos flotado e afundado, utilizando-se os papéis de filtro previamente identificados, em um sistema com funil de Büchner e bomba de vácuo;
- secagem dos papéis de filtro em estufa a 50°C durante 24h;
- retirada dos papéis de filtro da estufa e aferição das massas, após terem atingido temperatura ambiente (cerca de 30 min);
- realização do cálculo da recuperação.

A recuperação, ou porcentagem flotada, foi determinada através da Equação 3.3, sendo a razão resultante entre a massa de produto flotado e a massa total (flotado e afundado), descontando-se o percentual de arraste hidráulico.

$$R(\%) = \frac{M_F}{M_T} 100\% - A(\%) \quad (3.2)$$

Em que R (%) indica a recuperação, M_F (g) a massa de produto flotado, M_T (g) a massa total, isto é, flotado e afundado e A (%) representa o arraste hidráulico.

A vazão de gás, 40 cm³/min, teve como referência um estudo realizado por Guimarães Junior, Silva e Silva (2015b). Os autores avaliaram a influência da vazão de ar no arraste hidráulico em tubo de Hallimond modificado, executando ensaios com 30, 35, 40 e 50 cm³/min de vazão, apatita pura na faixa granulométrica -180+150 µm, sem adição de reagentes. Ao término dos testes, verificou-se a ocorrência de um baixo percentual de arraste, o ideal é abaixo de 5%, na vazão de 40 cm³/min. O mesmo valor foi aplicado também por Costa (2012), Lopes (2013), Rocha (2014), Silva (2018) e Souza (2019).

A medição da vazão foi feita através de rotâmetros, sendo o modelo RMA-151-SSV, Dwyer, utilizado para ar, N₂ e CO₂; e o modelo RMA-151-SPCL-SSV-VIT, Dwyer de uso

exclusivo para O₂. De acordo com o fabricante, o rotâmetro utilizado para o gás oxigênio necessita passar por uma limpeza especial no processo de fabricação, por isso foi utilizado um rotâmetro específico para este gás, e outro, modelo *standard*, para os demais gases.

O tempo de condicionamento (7 min), o tempo de flotação (1 min) e a massa do mineral (1 g) seguem o padrão aplicado em experimentos com tubo de Hallimond.

A faixa granulométrica da espécie mineral foi determinada a partir da análise dos resultados dos testes de arraste, sendo a faixa para a qual ocorreu menor grau de arraste; conforme será apresentado no capítulo seguinte.

O volume de solução utilizado foi de 320 mL, que correspondeu à capacidade do tubo.

A agitação da solução foi provocada por um conjunto de barra e agitador magnético, modelo IKA® RH basic 1, operando na velocidade de 860 rpm, velocidade para a qual a totalidade das partículas minerais ficavam em suspensão, sem ocorrer turbulência no sistema.

3.6 Planejamento Experimental

O planejamento de experimentos é uma etapa fundamental do projeto. É a oportunidade em que se identificam quais são as variáveis, qualitativas e quantitativas, que serão trabalhadas e quantos níveis cada variável possui.

Para cada etapa de testes, foi feito um planejamento específico, que mais se adequava à situação, conforme será apresentado nos próximos tópicos.

Vale citar que, em todas as condições, os testes foram realizados em triplicata e, então, foi considerada a média dos valores de recuperação obtida.

3.6.1 Testes de arraste

Testes de arraste são ensaios realizados sem adição de reagentes, apenas com água destilada, a fim de verificar o percentual de arraste hidráulico, a quantidade de mineral arrastada para o compartimento de coleta do tubo.

Quatro faixas granulométricas de apatita, sendo: -300+212 μm (-48+65 #); -212+180 μm (-65+80 #); -180+150 μm (-80+100 #) e -150+106 μm (-100+150 #), foram empregadas com o intuito de verificar a diferença do arraste para cada granulometria e então, escolher a granulometria cujo arraste é menor para realização dos ensaios de flotação. Inicialmente, foi utilizado apenas ar, variando a granulometria do mineral, conforme Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 – Planejamento Testes de Arraste 1, realizados com ar e variação na granulometria da apatita.

TESTES DE ARRASTE	
Testes (realizados em triplicata)	Faixas granulométricas
1	-300+212 μm
2	-212+180 μm
3	-180+150 μm
4	-150+106 μm

Tabela 3.2 - Condições dos Testes de Arraste 1, realizados com ar e variação na granulometria da apatita.

Condições	Valores
Vazão de gás (cm^3/min)	40
Tipo de gás	ar
Tempo de condicionamento (min)	1
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixas granulométricas (μm)	-300+212; -212+180; -180+150 e -150+106
Volume solução (mL)	320

Após definição da granulometria que fornecia o menor grau de arraste em testes com ar, foram realizados novos testes de arraste, para tal granulometria, empregando os demais gases (O_2 , N_2 e CO_2) para verificar se haveria diferença estatística no resultado, conforme Tabelas 3.3 e 3.4

Tabela 3.3 - Planejamento Testes de Arraste 2, realizados com granulometria fixa e variação do tipo de gás.

TESTES DE ARRASTE	
Testes (realizados em triplicata)	Tipo de gás
1	ar
2	O_2
3	N_2
4	CO_2

Tabela 3.4 - Condições dos Testes de Arraste 2, realizados com granulometria fixa e variação do tipo de gás.

Condições	Valores
Vazão de gás (cm ³ /min)	40
Tipo de gás	ar, O ₂ , N ₂ e CO ₂
Tempo de condicionamento (min)	1
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-150+106
Volume solução (mL)	320

O cálculo do arraste hidráulico (A) foi efetuado com a mesma equação aplicada para calcular o percentual de recuperação, com a diferença apenas na nomenclatura, sendo neste caso a razão entre o material arrastado (M_A) e o total (M_T), constituído pelo arrastado e o afundado.

$$A = \frac{M_A}{M_T} 100\% \quad (3.3)$$

Em que A (%) indica o arraste hidráulico, M_A (g) a massa de produto arrastado e M_T (g) representa a massa total posta no início do ensaio.

3.6.2 Testes preliminares

Inicialmente foram executados testes preliminares (em triplicata), a fim de identificar e, caso encontrados, eliminar erros sistemáticos.

Para tais testes, foram elaborados dois planejamentos do tipo 2^k, contemplando duas variáveis, tipo de gás e tipo de coletor, com dois níveis (2²). Cada planejamento empregou dois tipos de gás, totalizando então os quatro gases estudados, mantendo-se os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado, conforme apresentado na Tabela 3.5.

Os pH naturais de cada coletor foram mantidos, após os processos de saponificação. Nessas condições, o óleo de arroz tinha pH equivalente a 10,8, enquanto o Flotigam 5806 apresentava pH de 12,5. As condições experimentais estão apresentadas na Tabela 3.6.

Tabela 3.5 – Planejamento Testes Preliminares.

1. Planejamento 2 ^k (2 ²)			2. Planejamento 2 ^k (2 ²)		
Testes (realizados em triplicata)	variáveis		Testes (realizados em triplicata)	variáveis	
	x1 (gás)	x2 (coletor)		x1 (gás)	x2 (coletor)
1	ar	óleo de arroz	5	N ₂	óleo de arroz
2	O ₂	óleo de arroz	6	CO ₂	óleo de arroz
3	ar	Flotigam 5806	7	N ₂	Flotigam 5806
4	O ₂	Flotigam 5806	8	CO ₂	Flotigam 5806

Tabela 3.6 - Condições experimentas dos Testes Preliminares.

Condições	Valores
Vazão de gás (cm ³ /min)	40
Tipo de gás	ar, O ₂ , N ₂ e CO ₂
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-150+106
Volume solução (mL)	320
Concentração coletor (mg/L)	10
pH coletor	12,5 (Flotigam 5806) / 10,8 (óleo de arroz)

3.6.3 Planejamento Experimental 1

Após realização dos testes preliminares, foi executado o planejamento experimental 1 e, neste caso, além da variação do tipo de gás, foi feita também a variação da concentração e do pH de cada coletor, sendo Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado.

Foram elaboradas 8 matrizes de planejamento 3^k, conforme modelo apresentado na Tabela 3.7, para contemplar as duas variáveis quantitativas (concentração de coletor e pH), com três níveis cada (3²), os quatro tipos de gás e os dois tipos de coletor. Portanto, foi executado em duas etapas específicas, totalizando 216 testes, sendo:

Etapa 1: 4 planejamentos 3^k (3²), 1 para cada gás combinado com o coletor Flotigam 5806;

Etapa 2: 4 planejamentos 3^k (3²), 1 para cada gás combinado com o coletor óleo de arroz saponificado.

Tabela 3.7 – Planejamento Experimental 1 aplicado a todas as combinações de gases e coletores, mediante variação de concentração de coletor e pH.

1. Planejamento 3^k (3²)		
Testes (realizados em triplicata)	variáveis	
	x1 (concentração de coletor)	x2 (pH)
1	8	8
2	10	8
3	12	8
4	8	9
5	10	9
6	12	9
7	8	10
8	10	10
9	12	10

As condições experimentais estão descritas na Tabela 3.8.

Em relação à concentração de coletor, optou-se por utilizar os valores de 8, 10 e 12 mg/L após análise de trabalhos publicados na área. Verificou-se que, em geral, utiliza-se uma concentração máxima de 10 mg/L, citando como referência um estudo de ângulo de contato da apatita em relação à concentração de oleato de sódio, realizado por Sis e Chander (2003). Os autores citam que a apatita, por ser hidrofílica, apresenta um pequeno ângulo de contato em água destilada na ausência de qualquer surfactante. As medidas do ângulo de contato foram realizadas em várias concentrações de oleato de sódio, tendo sido observado que o ângulo de contato máximo de 95° foi obtido com cerca de 10 mg/L de oleato de sódio, e que, o aumento da concentração para valores maiores que esse causou uma diminuição de tal ângulo, conforme verifica-se na Figura 3.10.

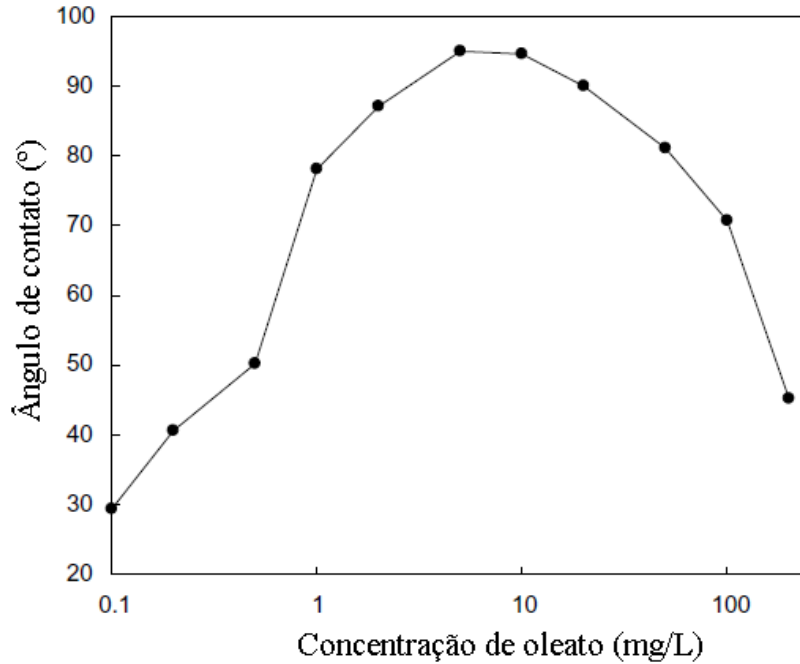


Figura 3.10 - Variação do ângulo de contato da apatita com a concentração de oleato de sódio. Fonte: Sis e Chander, 2003.

Os autores mencionam ainda que, a variação do ângulo de contato pode ser explicada em termos de adsorção do surfactante na superfície da espécie mineral. Em baixas concentrações, o oleato de sódio adsorve na superfície da apatita como uma monocamada e a saturação da superfície ocorre com cerca de 10 mg/L. Para concentrações acima deste valor, a adsorção pode ocorrer através de multicamadas, resultando então em uma diminuição do ângulo de contato.

Como não foi encontrado um estudo semelhante ao realizado por Sis e Chander (2003) para os coletores aplicados neste projeto, decidiu-se analisar também a eficiência de flotação para uma concentração superior a 10 mg/L.

Os valores de pH dos coletores foram determinados com base em estudos publicados e a informação da CLARIANT (2020) de que o pH de flotação adequado para o Flotigam 5806 está na faixa de 8 a 10. Considera-se o pH dos testes como sendo o pH da solução coletora, com base no trabalho desenvolvido por Costa (2012), o qual observou que não ocorria alteração significativa entre o pH da solução e o pH após o condicionamento e/ou a flotação das espécies minerais. A correção do pH foi feita com HCl e NaOH.

Tabela 3.8 - Condições dos testes de flotação, Planejamentos Experimentais 1 e 2.

Condições	Valores
Vazão de gás (cm ³ /min)	40
Tipo de gás	ar, O ₂ , N ₂ e CO ₂
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-150+106
Volume solução (mL)	320
Concentração coletor (mg/L)	8, 10 e 12
pH coletor	8, 9 e 10

3.6.4 Planejamento Experimental 2

Nesta fase de testes, os tensoativos SDBS, Genagen e Flotigor foram empregados com a função de coletores, a fim de verificar se realmente possuem ação coletora. As variações de pH e concentração foram realizadas conforme condições experimentais apresentadas na Tabela 3.8, item 3.6.3.

Foram elaboradas 3 matrizes de planejamento 3^k, conforme apresentado nas Tabelas 3.9 a, b e c. Cada matriz foi elaborada para um tensoativo estudado, contemplando as variáveis quantitativas investigadas (concentração de tensoativo e pH) com três níveis cada (3²).

As Tabelas 3.9 a, b e c foram executadas para cada tipo de gás, totalizando, portanto, 324 testes.

Tabela 3.9 – Planejamento Experimental 2, para os tensoativos SDBS (a), Genagen (b) e Flotigor (c).

a) 1. Planejamento 3 ^k (3 ²) SDBS			b) 2. Planejamento 3 ^k (3 ²) Genagen			c) 3. Planejamento 3 ^k (3 ²) Flotigor		
Testes (realizados em triplicata)	variáveis		Testes (realizados em triplicata)	variáveis		Testes (realizados em triplicata)	variáveis	
	x1 (conc.)	x2 (pH)		x1 (conc.)	x2 (pH)		x1 (conc.)	x2 (pH)
1	8	8	10	8	8	19	8	8
2	10	8	11	10	8	20	10	8
3	12	8	12	12	8	21	12	8
4	8	9	13	8	9	22	8	9
5	10	9	14	10	9	23	10	9
6	12	9	15	12	9	24	12	9
7	8	10	16	8	10	25	8	10
8	10	10	17	10	10	26	10	10
9	12	10	18	12	10	27	12	10

3.6.5 Planejamento Experimental 3

Os testes executados nesta etapa tinham por objetivo verificar a possível ação coletora do tensoativo SDBS em condições similares às trabalhadas na coluna de flotação por Mendes (2021), considerando os resultados satisfatórios obtidos pela autora, que trabalhou com minério fosfático e empregou o tensoativo SDBS como espumante.

Neste planejamento foram aplicadas então as condições estudadas por Mendes (2021), concentração de 60 mg/L em pH 5 e 9. O objeto era verificar se tal tensoativo desempenharia um bom papel como coletor na flotação em tubo de Hallimond, já que se trata de um reagente aniônico, característica comum aos coletores utilizados para rocha fosfática.

O planejamento experimental e as condições trabalhadas estão descritas nas Tabelas 3.10, 3.11 e 3.12.

Tabela 3.10 – Planejamento Experimental 3, pH 9.

TESTES SDBS, pH 9, 60 mg/L	
Testes (realizados em triplicata)	Tipo de gás
1	ar
2	O ₂
3	N ₂
4	CO ₂

Tabela 3.11 – Planejamento Experimental 3, pH 5.

TESTES SDBS, pH 5, 60 mg/L	
Testes (realizados em triplicata)	Tipo de gás
1	ar
2	O ₂
3	N ₂
4	CO ₂

Tabela 3.12 - Condições dos testes de flotação, Planejamento Experimental 3.

Condições	Valores
Vazão de gás (cm ³ /min)	40
Tipo de gás	ar, O ₂ , N ₂ e CO ₂
Tempo de condicionamento (min)	7
Tempo de flotação (min)	1
Massa do mineral (g)	1
Faixa granulométrica (µm)	-150+106
Volume solução (mL)	320
Concentração coletor (mg/L)	60
pH coletor	5 e 9

3.7 Análise FTIR

Após execução dos testes de flotação, algumas amostras de apatita foram submetidas à análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR), a fim de verificar a adsorção do coletor à partícula mineral, através do método de Reflectância Total Atenuada (ATR). Foi utilizado o equipamento MIRACLE ATR / FT-IR Spectrometer / Spectrum Two do fabricante PIKE TECHNOLOGIES, localizado na Laboratório de Fermentações da Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia.

O espectrômetro é composto por uma fonte de radiação no infravermelho médio, um interferômetro de Michelson, formado por dois espelhos (um fixo e outro móvel), e um divisor de feixe, composto de um cristal de KBr (CIENFUEGOS; VAITSMAN, 2000).

A análise ocorre quando um feixe de radiação é incidido no interferômetro de Michelson, o qual divide-se, ao passar pelo espelho semi-prateado (divisor de feixe), e então percorre dois caminhos distintos e perpendiculares entre si, fazendo com que 50% da radiação seja transmitida e 50% refletida. Ambos retornam ao divisor de feixes e se recombinam com um perfil do batimento, formando interferências construtivas e destrutivas, direcionadas à célula de ATR (FIGUEIREDO, 2009; IZIDA, 2007).

De acordo com a posição do espelho móvel, tem-se determinada frequência como máxima interferência construtiva, tal que no intervalo de espaço percorrido pelo espelho, as frequências entre 650 e 4000^{cm}⁻¹ assumem o máximo de interferência pelo menos uma vez. Após o feixe incidir na amostra, é direcionado a um detector fotossensível responsável pela captação do sinal luminoso, transformando-o em um interferograma, o qual passa pela Transformada de Fourier, e o interferograma converte-se em um espectro de absorção óptica infravermelha, sendo do tipo intensidade de absorção (ou absorbância) em função do número

de onda, que está relacionado com a energia vibracional da molécula (FIGUEIREDO, 2009; IZIDA, 2007).

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão apresentados e analisados os resultados de todas as etapas que compõem este trabalho, considerando as médias obtidas, pois os testes foram executados em triplicata. As tabelas com todos os resultados obtidos são apresentadas no Apêndice A.

4.1 Caracterização da amostra mineral

4.1.1 Análise microscópica

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam imagens obtidas através da análise de características micro e nano estruturais realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), com aumento de cinquenta vezes e duzentas vezes o tamanho real, respectivamente.

A amostra utilizada na análise possuía granulometria $-150+106\ \mu\text{m}$, que foi empregada também nos ensaios de flotação.

O objetivo da análise foi observar o formato dos cristais, os quais não são visíveis a olho nu. De acordo com o Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert (UNESP, 2020), a apatita geralmente forma agregados granulares de cristais prismáticos. Estes agregados podem ser observados como cristais isolados ou em agregados compactos ou maciços, geralmente com a formação de cristais prismáticos (prismas longos e curtos) terminados em bi pirâmides proeminentes e um plano basal. Os cristais podem ser tabulares, às vezes exibindo faces de bi pirâmide hexagonal (UNESP, 2020).

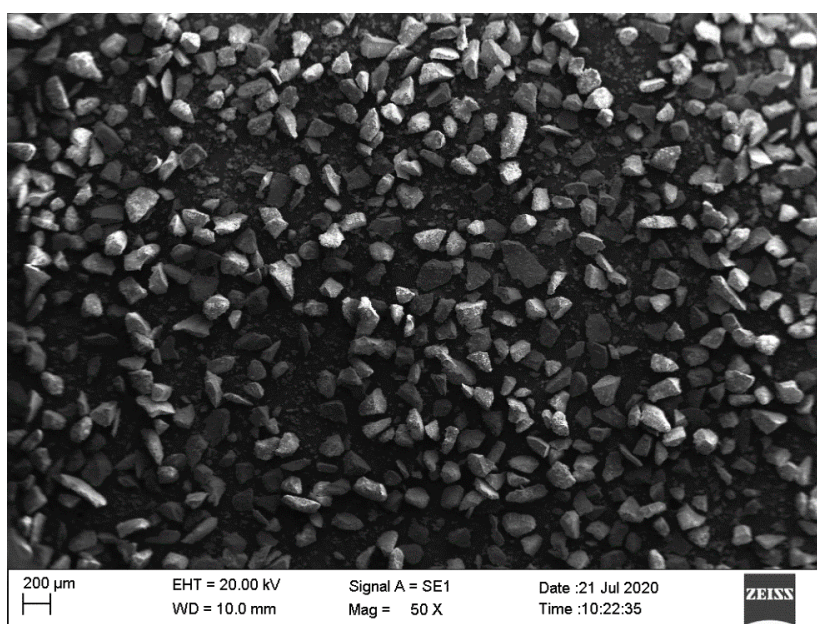


Figura 4.1 - Imagem obtida em análise no MEV, aumento de 50 X.

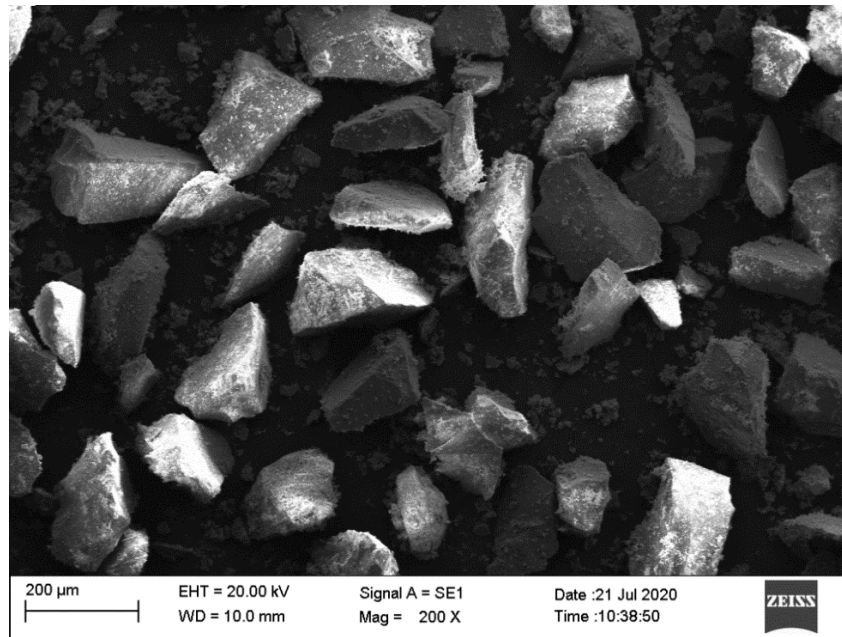


Figura 4.2 - Imagem obtida em análise no MEV, aumento de 200 X.

4.1.2 Análise química

A Tabela 4.1 apresenta o resultado da caracterização química da amostra mineral, obtido por espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), detalhando os principais óxidos encontrados e seus respectivos percentuais. Nota-se que a amostra utilizada neste trabalho possui elevado grau de pureza com 50,51% de CaO e 34,1% de P₂O₅ em sua composição, valor este que corresponde ao apresentado pelo Museu de Minerais, Minérios e Rochas Heinz Ebert (UNESP, 2020).

Tabela 4.1 - Caracterização química da apatita por meio de fluorescência de raios X.

Óxido	%
CaO	50,51
P ₂ O ₅	34,1
SiO ₂	1,29
Fe ₂ O ₃	0,1
SO ₃	0,09
ThO ₂	0,09
Br	0,07
SrO	0,04
MnO	0,03
CuO	0,02

4.1.3 Análise de distribuição granulométrica

A análise de distribuição granulométrica foi determinada por meio de técnicas de difração a laser no equipamento Mastersizer Microplus da Malvern. O ajuste dos dados experimentais foi realizado com o apoio do *software* Statistica®.

A distribuição granulométrica da apatita moída e separada na faixa de -150+106 μm no conjunto de peneiras enquadrou-se satisfatoriamente ao modelo de distribuição granulométrica RRB (Rosin-Rammler-Bennet) com parâmetros ajustados ao modelo $d_{63,2}$ e n iguais a 169,3 μm e 2,16, respectivamente, apresentando R^2 de 0,99. O gráfico de distribuição granulométrica é apresentado na Figura 4.3.

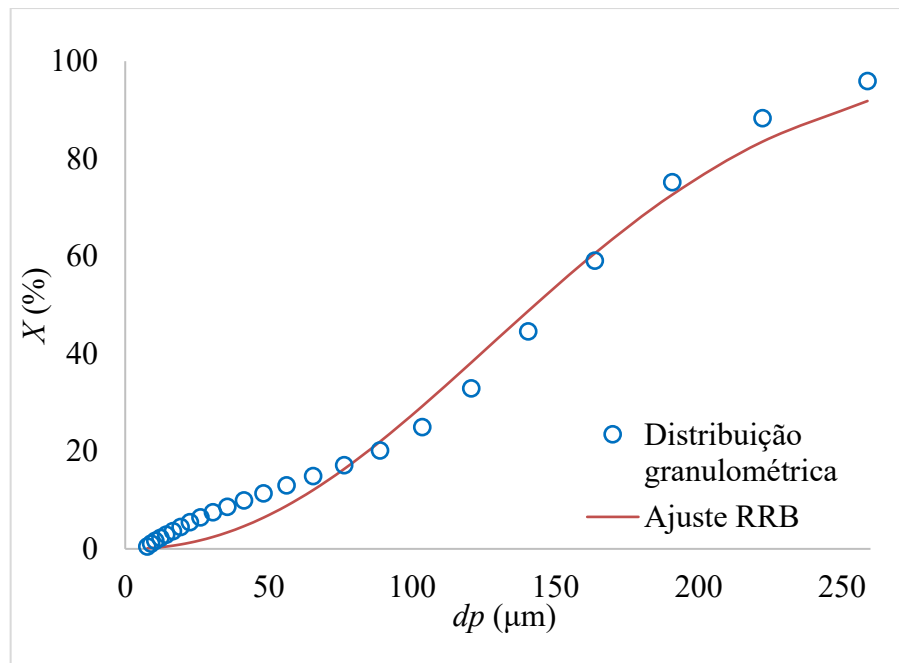


Figura 4.3 - Distribuição granulométrica da apatita.

4.2 Ensaio de flotação

Conforme descrito no tópico de materiais e métodos, foram executados diversos planejamentos experimentais, cujos resultados serão apresentados neste item.

4.2.1 Testes de arraste

Os primeiros testes executados foram os de arraste, com a introdução de ar e variação na faixa granulométrica da amostra mineral, com o intuito de definir a faixa que seria empregada nos demais testes, considerando aquela cujo percentual de arraste seria menor, resultados apresentados na Figura 4.4.

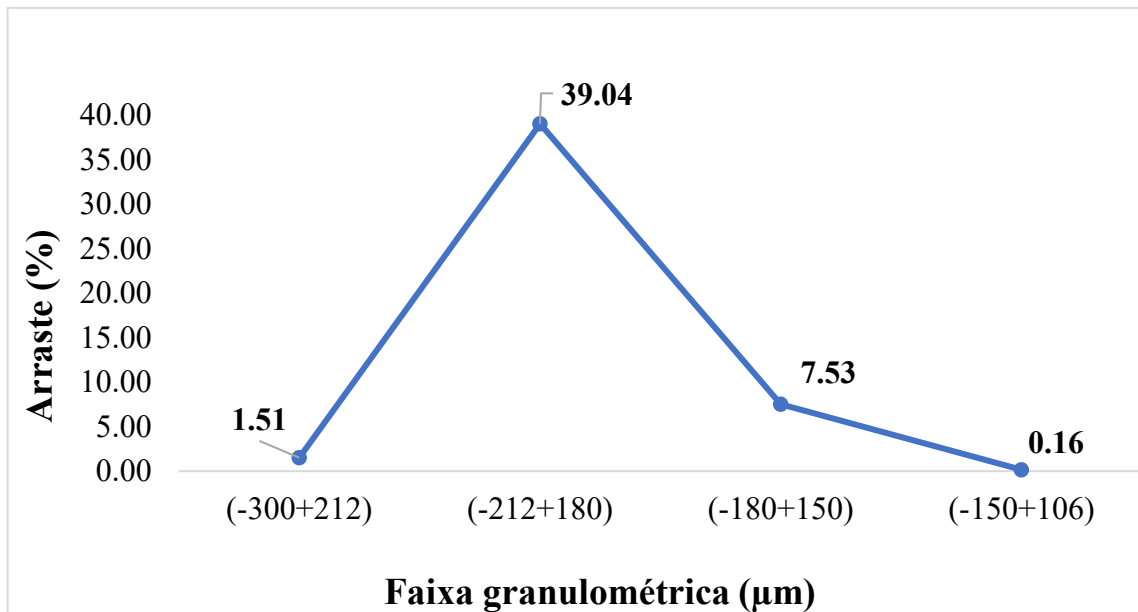


Figura 4.4 - Testes de arraste realizados para apatita com ar.

Conforme pode ser observado na Figura 4.4, a faixa granulométrica $-150+106 \mu\text{m}$ forneceu o menor percentual de arraste e, portanto, foi definida para ser aplicada nos demais testes.

Tal resultado corresponde ao obtido por Guimarães Junior, Silva e Silva (2015 a) em estudo realizado com o objetivo de avaliar a influência da granulometria da apatita no arraste hidráulico em tubo de Hallimond a vazão de gás de $40 \text{ cm}^3/\text{min}$. Os autores observaram uma relação não linear entre o percentual de arraste e a granulometria das partículas, tal relação é descrita por uma função gaussiana. O estudo também resultou na observação de que o maior grau de arraste foi obtido para a faixa granulométrica $-212+180 \mu\text{m}$, resultado também obtido no presente trabalho.

Posteriormente, foram realizados novos testes de arraste, mantendo-se fixa a faixa granulométrica e variando-se o tipo de gás, a fim de obter o percentual específico para cada gás. Os resultados podem ser observados na Figura 4.5.

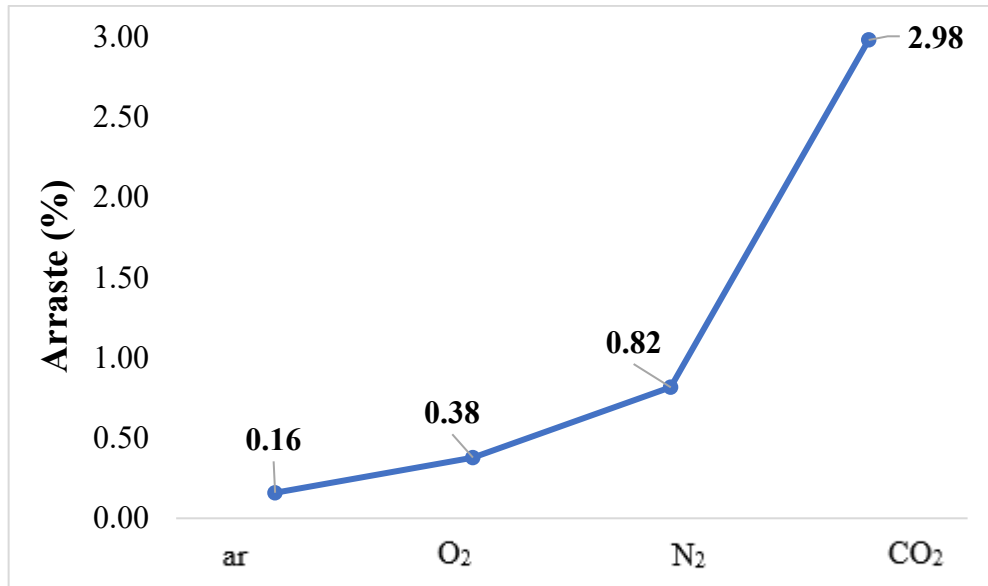


Figura 4.5 - Testes de arraste para apatita em tubo de Hallimond com variação do tipo de gás.

Após verificar a diferença no arraste provocado pelo dióxido de carbono em relação aos demais gases, decidiu-se realizar novos testes para avaliar a alteração no pH da água destilada após a realização dos ensaios de arraste, com o intuito de confirmar se estava ocorrendo acidificação da água quando era introduzido CO₂.

Os resultados estão apresentados na Tabela 4.3, na qual pode-se observar que o pH da água diminuiu após a introdução de CO₂ no sistema, e aumentou quando foram introduzidos ar, oxigênio e nitrogênio, confirmando a ocorrência da acidificação da água através da reação:



Tabela 4.2 - Análise de pH em testes de arraste.

pH		
H ₂ O	5,63	Diferença (%)
ar	6,74	111
O ₂	5,95	32
N ₂	7,06	143
CO ₂	4,96	-67

Lopes (2013) avaliou a alteração provocada pelo CO₂ na carga superficial da apatita e da calcita, sem adição de reagentes ao sistema, e verificou que a apatita teve uma reversão no sinal de sua carga após um período de contato com o gás de 5 min, conforme pode ser observado na Figura 4.6. A carga positiva pode ser uma consequência da formação de hidroxocomplexos

de cálcio com CaOH^+ , CaHPO_4^{4+} entre outros. Importante ressaltar que o potencial zeta da apatita utilizada no presente trabalho por ser diferente daquela avaliada por Lopes (2013), visto que são amostras diferentes.

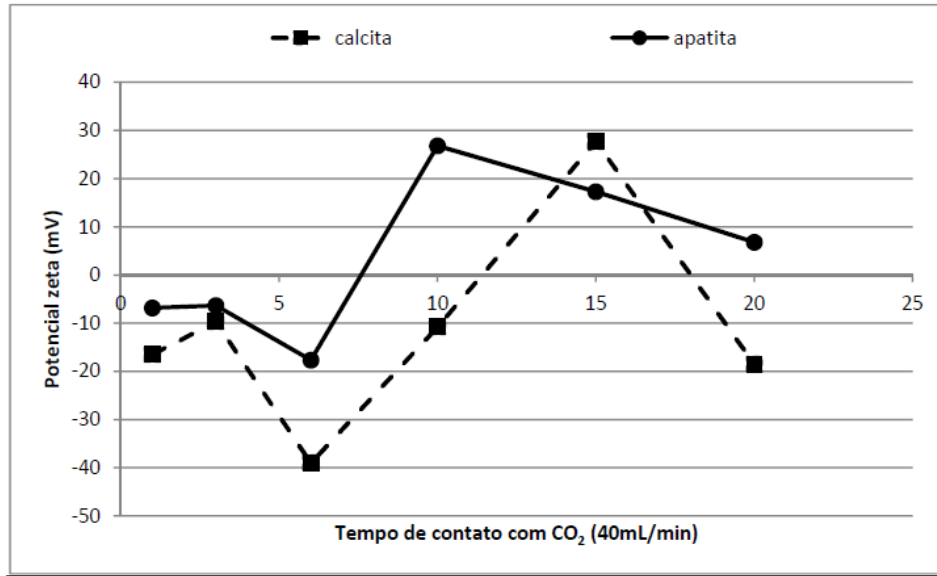


Figura 4.6 - Evolução do potencial zeta de apatita e calcita em função do tempo de contato com o CO₂. Fonte: Lopes, 2013.

4.2.2 Análise estatística

Todos os resultados dos ensaios de flotação que serão apresentados nos próximos itens foram analisados através do teste de hipóteses, considerando da seguinte forma:

- H0: não há diferença na recuperação, R (%), obtida considerando o gás analisado em relação ao ar;
- H1: há diferença na R (%) obtida considerando o gás analisado em relação ao ar.

Foi utilizado o *software* Statistica® para realização do teste-t, sempre para um nível de significância de 5%.

Os resultados serão apresentados nos tópicos a seguir, na forma de tabelas, contemplando:

- Coluna ar: valores de R (%) obtidos com a injeção de ar, considerados os valores de referência visto que é o gás comumente utilizado;
- Colunas dos gases alternativos O₂, N₂ e CO₂:
 - Preto: indica que não há diferença estatística entre o valor obtido para aquele gás em comparação com o ar;

- **Verde:** indica que há diferença estatística entre o valor obtido para aquele gás em comparação com o ar, sendo um valor maior de R (%). Neste caso, observa-se uma maior eficiência de flotação quando é aplicado o gás alternativo;
- **Vermelho:** indica que há diferença estatística entre o valor obtido para aquele gás em comparação com o ar, sendo um valor menor de R (%). Neste caso, observa-se uma eficiência menor de flotação obtida com o uso do gás alternativo.

4.2.3 Testes preliminares

Testes foram realizados com o intuito de identificar e, caso encontrados, eliminar os erros sistemáticos. Portanto, para tais testes não havia necessidade de variar as condições experimentais.

Foram mantidos os pH naturais de cada coletor após a saponificação e concentração de coletor de 10 mg/L, comumente trabalhada em ensaios em tubo de Hallimond, a título de exemplo, Lopes (2013), Rocha (2014) e Silva (2014). Os resultados estão apresentados nas Tabelas 4.3 (a) e (b).

Tabela 4.3 - Resultados testes preliminares realizados com coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado.

(a)	Flotigam 10mg/L e pH 12,5	(b)	Óleo de arroz 10mg/L e pH 10,8
	TIPO DE GÁS		TIPO DE GÁS
	R (%)		R (%)
	ar		ar
	88,59		85,84
	O ₂		O ₂
	82,63		86,11
	N ₂		N ₂
	88,16		83,85
	CO ₂		CO ₂
	84,32		76,54

Para o coletor Flotigam 5806 não houve diferença estatística na recuperação, R (%), obtida para nenhum gás alternativo em comparação com o ar, tendo sido obtidas recuperações na faixa de 82,63 a 88,59%.

No caso do óleo de arroz, houve diferença estatística apenas para o CO₂ (76,54%) em relação ao ar (85,84%), indicando uma eficiência menor de flotação.

Ao analisar os resultados obtidos nos testes preliminares foi identificado um erro sistemático, em alguns casos, a massa do papel filtro após coleta de material e secagem em estufa apresentava valor inferior ao inicial.

Observou-se então que no período de realização de tais testes a umidade do ar estava alta (período chuvoso). O papel filtro continha umidade quando era retirado da embalagem e tinha sua massa aferida, resultando num valor maior do que o papel com material, o qual havia permanecido 24h em estufa a 50°C.

Vale ressaltar que a massa total do teste é de 1 g de apatita, portanto a massa de apatita retida no papel filtro tem um valor baixo, tanto para o produto afundado quanto para o arrastado ou flotado. Para eliminar esse erro, passou-se a secar o papel filtro puro previamente ao uso em estufa a 50°C durante 24 h e, após retirada, permanência de 30 min em um dessecador, para posteriormente realizar-se a aferição de sua massa.

4.2.4 Planejamento Experimental 1

Nesta etapa da pesquisa foram executados ensaios de flotação com os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado nas concentrações 8, 10 e 12 mg/L, e pH 8, 9 e 10. Os resultados podem ser observados nas Tabelas 4.4 e 4.5.

Tabela 4.4 – Recuperações da apatita nos testes de flotação com utilização do Flotigam 5806 (Planejamento Experimental 1).

Flotigam 5806			R (%)		
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
8	8	95,35	89,24	90,79	78,07
	10	91,83	88,88	91,27	86,73
	12	91,74	88,61	92,73	84,18
9	8	93,61	92,62	92,58	87,87
	10	98,44	94,75	92,98	88,79
	12	97,13	95,09	95,48	88,75
10	8	94,79	92,80	93,38	87,25
	10	94,19	92,01	92,68	84,76
	12	95,60	94,25	96,89	87,63

Tabela 4.5 – Recuperações da Apatita nos testes de flotação com utilização de óleo de arroz (Planejamento Experimental 1).

Óleo de arroz		R (%)			
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
8	8	80,29	78,80	81,46	70,59
	10	84,46	86,96	93,29	72,79
	12	90,55	87,39	89,01	80,32
9	8	79,83	76,31	52,82	68,99
	10	91,11	86,36	86,31	68,89
	12	91,99	90,15	85,40	85,32
10	8	72,90	90,65	78,84	71,65
	10	88,09	73,51	83,44	77,35
	12	88,72	88,26	94,16	84,72

Observa-se que, para o Flotigam 5806, os gases O₂ e N₂ resultaram em valores estatisticamente iguais ou inferiores, em relação ao ar. Já no caso do CO₂, todas as condições experimentais resultaram em recuperações estatisticamente menores.

No caso do coletor óleo de arroz, os resultados foram bem diversificados, o dióxido de carbono apresentou a maior parte dos resultados com diferença estatística em relação ao ar, com recuperações menores. Por outro lado, a flotação com o oxigênio e o nitrogênio apresentaram valores iguais, menores e, em duas condições experimentais, eficiências maiores de flotação, as quais serão apresentadas nas Figuras 4.7 e 4.8 para melhor visualização.

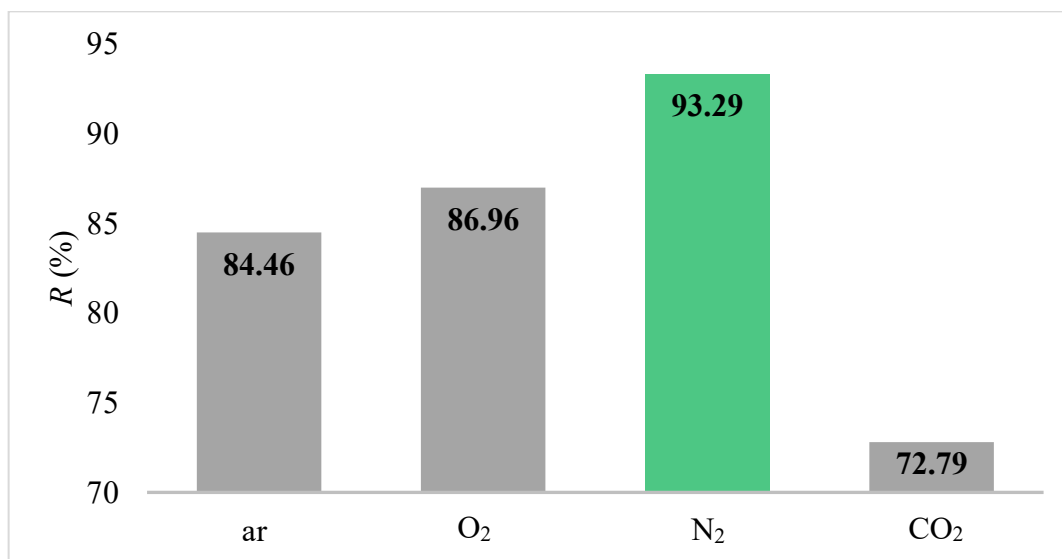


Figura 4.7 - Recuperação de apatita obtida em flotação com óleo de arroz (pH 8 e concentração 10 mg/L).

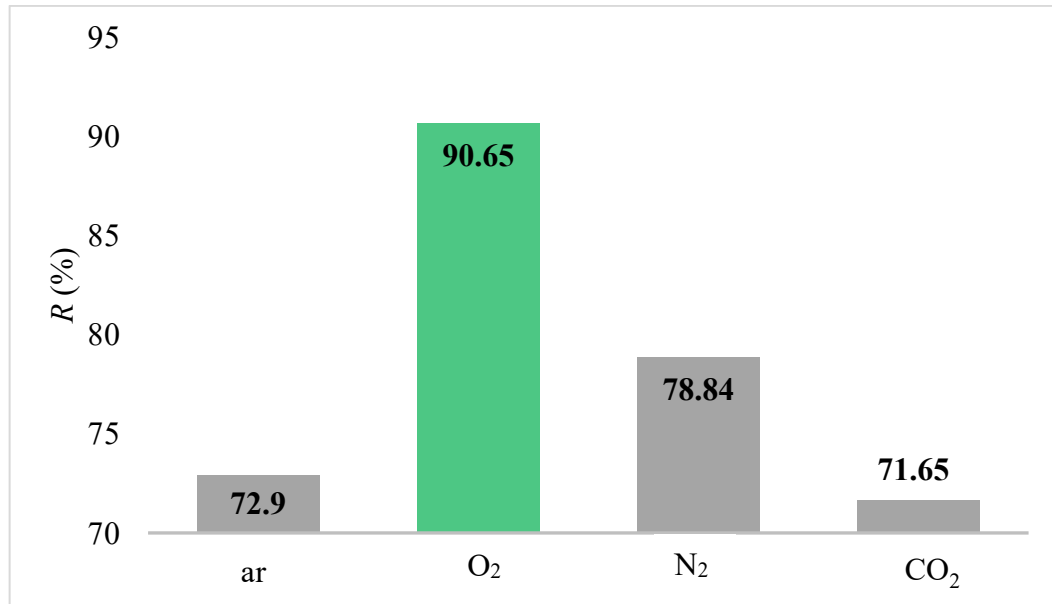


Figura 4.8 - Recuperação de apatita em flotação obtido com óleo de arroz (pH 10 e concentração 8 mg/L).

Ao comparar os resultados entre os coletores, observa-se que as maiores recuperações de apatita ocorreram para o Flotigam 5806, atingindo o valor máximo de 98,44% com o uso de ar, no pH 9 para uma concentração de coletor de 10 mg/L. Por sua vez, o valor mínimo foi de 78,07% com dióxido de carbono, pH 8 e concentração de 8 mg/L. Em se tratando do óleo de arroz, o valor máximo foi 94,16% com o uso de N₂ em pH 10 e concentração de 12 mg/L. Para esse mesmo coletor, a recuperação mínima foi 68,89% com CO₂ em pH 9 e concentração de 10 mg/L.

Os resultados obtidos com o coletor Flotigam 5806 à concentração 10 mg/L e ar, foram todos acima de 90% e similares aos obtidos por Rocha (2014). Este autor desenvolveu um trabalho para verificar a viabilidade da utilização do óleo de castanha de macaúba como coletor na flotação da apatita.

Em relação ao óleo de arroz, Mata (2019) verificou que a Concentração Micelar Crítica (CMC) para este coletor era 160 mg/L, conforme pode ser observado Figura 4.9. Tal parâmetro revela, em testes de flotação, qual é a concentração máxima de coletor a ser utilizada, visando evitar consumo excessivo de reagente, o qual não resultaria em maior flotabilidade do mineral de interesse.

As concentrações aplicadas no presente estudo com base nos diversos trabalhos publicados na área, os quais empregam geralmente um valor máximo de 10 mg/L, diferem do valor máximo que poderia ser aplicado. Caso fosse aplicado, altas concentrações de coletores

poderiam resultar numa maior flotabilidade (MATA, 2019). Porém, vale ressaltar que a grande afinidade que ocorre entre a superfície de uma partícula mineral e um surfactante específico, em um processo de flotação, faz com que seja formada uma monocamada na superfície mineral, ocorrendo então adsorção química. Logo, quando é utilizado um valor de concentração menor do que a concentração de saturação (CMC), já é possível garantir a hidrofobicidade para as partículas minerais antes que ocorra a saturação da interface ar-solução com moléculas do surfactante (VIANA, 2006). Este fato indica que a concentração ideal para se trabalhar com o óleo de arroz pode ser muito abaixo do valor de sua CMC, fato que pode ser corroborado com os resultados encontrados, visto que, nas concentrações aplicadas neste estudo já foram obtidas recuperações superiores a 90%.

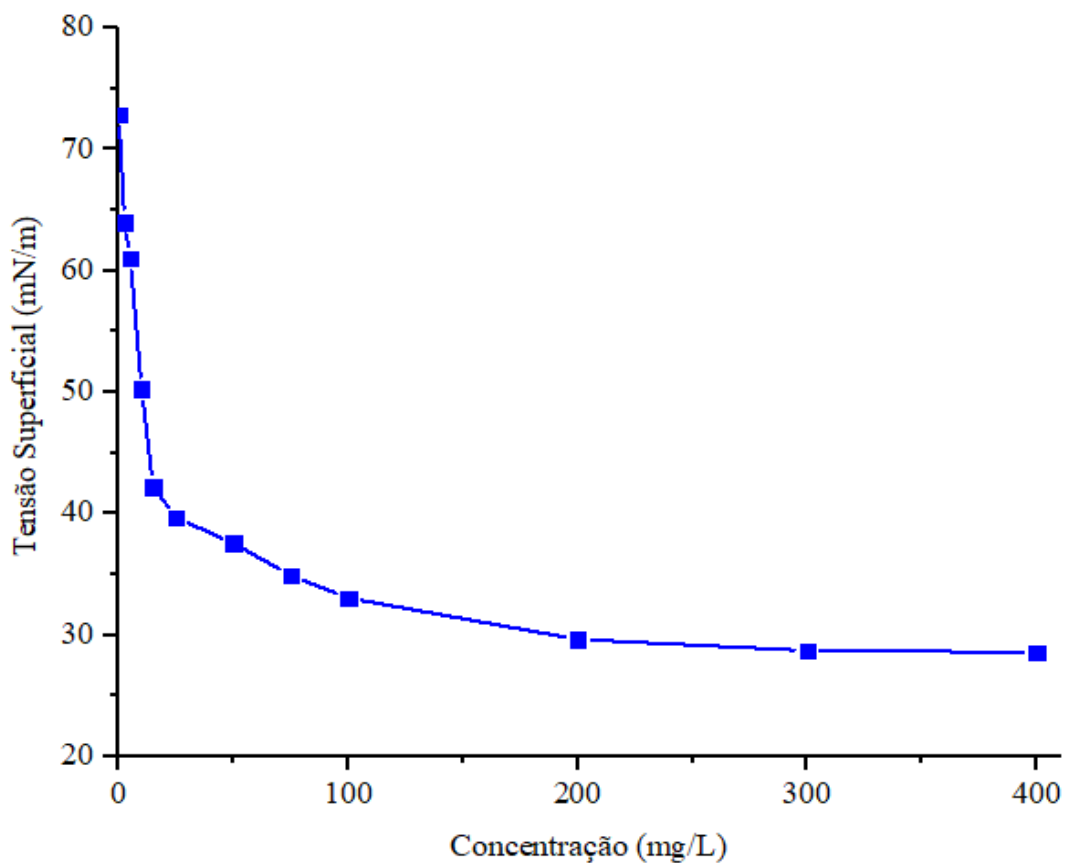


Figura 4.9 - Tensão superficial em função da concentração de sabão de óleo de farelo de arroz, CMC = 160 mg/L. Fonte: Adaptado de Mata, 2019.

Mata (2019) utilizou o método do anel de Du Noüy para elaboração da curva de tensão superficial em função da concentração de coletor na solução em completa ausência de partículas suspensas. O objetivo do teste foi averiguar se havia adsorção na interface ar/solução por parte dos reagentes e diminuição da tensão superficial.

4.2.5 Planejamento Experimental 2

Para esta etapa do trabalho, três tensoativos foram empregados como coletores (SDBS, Genagen e Flotigor), a fim de observar eventual ação coletora na flotação da apatita. Para isso, mantiveram-se as condições experimentais do Planejamento Experimental 1 (pH: 8, 9 e 10; concentração de coletor: 8, 10 e 12 mg/L).

Os principais resultados de recuperação podem ser observados nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 para os tensoativos SDBS, Genagen e Flotigor, respectivamente.

Tabela 4.6 - Recuperação de Apatita em flotação com SDBS (*Sodium Dodecylbenzene Sulfonate*) segundo o Planejamento de Experimentos 2.

SDBS			R (%)		
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
8	8	26,64	32,21	29,01	13,68
	10	31,35	31,39	32,52	17,60
	12	30,09	26,31	27,31	19,96
9	8	9,40	16,33	25,32	19,38
	10	16,17	20,03	18,45	18,76
	12	27,59	28,24	9,19	18,48
10	8	13,75	20,82	25,54	5,68
	10	14,69	23,98	26,51	8,07
	12	14,82	28,95	26,66	9,05

Tabela 4.7 - Recuperação de Apatita em flotação com Genagen segundo o Planejamento de Experimentos 2.

Genagen			R (%)		
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
8	8	4,94	13,89	2,98	-0,61
	10	6,85	9,91	4,05	0,11
	12	4,69	12,26	4,97	-1,6
9	8	8,36	24,32	-0,13	-1,19
	10	8,06	24,42	1	-0,93
	12	8,77	24,16	1,09	-0,26
10	8	0,01	7,86	-0,7	-2,92
	10	0,18	8,24	-0,7	-2,91
	12	-0,07	9,76	-0,59	-2,87

Tabela 4.8 - Recuperação de Apatita em flotação com Flotigor segundo o Planejamento de Experimentos 2.

Flotigor		R (%)			
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
8	8	15,19	14,74	14,66	12,66
	10	15,01	12,08	13,48	12,61
	12	12,24	11,70	9,48	13,66
9	8	19,09	11,72	9,11	4,16
	10	14,09	14,50	9,96	4,74
	12	13,02	20,47	10,92	3,78
10	8	2,02	-0,33	11,36	-1,31
	10	2,67	-0,32	11,39	2,27
	12	2,69	-0,32	11,64	9,13

Ao analisar os resultados obtidos com os tensoativos, em comparação com os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado, verifica-se valores estatisticamente inferiores de recuperação. De maneira geral, para as condições experimentais investigadas, a recuperação máxima foi 32,52% com SDBS em pH 8 e concentração 10 mg/L a partir do uso com gás nitrogênio.

O tensoativo SDBS (*Sodium Dodecylbenzene Sulfonate*) apresentou valores mais baixos com o uso de CO₂ (5,68%). As maiores eficiências de flotação foram observadas com o uso dos gases O₂ e N₂, obtendo-se valores máximos de 32,21% e 32,52%, respectivamente.

Para o tensoativo Genagen, maiores recuperações foram obtidas com o uso de oxigênio, atingindo um valor máximo de 24,42%. Para o ar, houve uma recuperação máxima e mínima de 8,77% e -0,07%, respectivamente. O valor negativo de recuperação (-0,07%) indica maior concentração de produto no material afundado do que no flotado, resultado de uma baixa interação entre o tensoativo e as partículas minerais. Tal situação ocorreu de forma frequente com a injeção de nitrogênio e dióxido de carbono. Para este último gás (CO₂), o mínimo valor atingido foi -2,92%.

Mesmo com a informação de que a Clariant é fabricante do Genagen, não foi possível obter maiores detalhes. No catálogo da Clariant existem diversos tensoativos denominados “Genagen” seguidos por algum código. Infelizmente, não foi informado o nome completo do tensoativo no momento da doação. Pelas características avaliadas por Mendes (2021) em ensaios realizados na coluna de flotação, tudo indica tratar-se de um tensoativo anfótero.

O uso do tensoativo Flotigor, cujo comportamento observado por Mendes (2021) indica tratar-se de tensoativo anfótero, resultou em baixas recuperações para o ar (2,02% a 19,09%). O uso de oxigênio proporcionou um valor máximo de 20,47% e mínimo de -0,33%. Com o gás nitrogênio não houve grandes variações (9,11% a 14,66%). A injeção de dióxido de carbono resultou na mínima recuperação obtida com este tensoativo (-1,31%), caracterizando a aptidão do CO₂ para flotação reversa de apatita.

Os valores numéricos negativos de recuperação obtidos com dióxido de carbono são corroborados por trabalhos publicados na área, os quais têm utilizado este gás na flotação reversa de minérios. A título de exemplo, Matiolo, Gonzaga e Guedes (2015) aplicaram CO₂ na flotação reversa da apatita, com o intuito de separá-la da calcita, presentes no minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria (CE). De acordo com os autores mencionados, o mineral de interesse (apatita) concentrou-se no produto afundado.

4.2.6 Planejamento Experimental 3

Na Tabela 4.9 estão apresentadas todas as recuperações obtidas para o SDBS, sendo que os resultados obtidos nesta última etapa de testes encontram-se destacados, grifados em amarelo.

Tabela 4.9 - Resultados SDBS, com destaque para o Planejamento Experimental 3, tensoativo aplicado em pH 5 e 9 na concentração de 60 mg/L.

SDBS		R (%)			
pH	conc (mg/L)	ar	O ₂	N ₂	CO ₂
5	60	92,05	82,54	92,31	95,86
8	8	26,64	32,21	29,01	13,68
	10	31,35	31,39	32,52	17,60
	12	30,09	26,31	27,31	19,96
9	8	9,4	16,33	25,32	19,38
	10	16,17	20,03	18,45	18,76
	12	27,59	28,24	9,19	18,48
10	60	56,06	82,78	85,76	92,91
	8	13,75	20,82	25,54	5,68
	10	14,69	23,98	26,51	8,07
	12	14,82	28,95	26,66	9,05

Observa-se que, na concentração de 60 mg/L, os resultados foram estatisticamente maiores do que nas concentrações trabalhadas anteriormente, 8, 10 e 12 mg/L, indicando que, para o SDBS (e provavelmente para os demais tensoativos) é necessária uma concentração muito superior àquela trabalhada com os coletores tradicionais para que seja observada uma ação coletora.

No pH 5, os gases N_2 e CO_2 não apresentaram diferença estatística em relação ao ar, ao passo que o O_2 apresentou um valor estatisticamente inferior de recuperação. Por outro lado, no pH 9, as recuperações com os gases alternativos se mostraram mais eficientes em comparação ao ar.

4.3 Análise de FTIR

A comparação do espectro infravermelho foi feita entre o mineral puro e após a flotação, a fim de verificar a adsorção dos coletores na partícula mineral e se o gás injetado no sistema influenciava na adsorção.

Para os coletores tradicionais (Flotigam 5806 e óleo de arroz saponificado) em pH 8, foram observadas expressivas bandas de adsorção, especialmente na combinação ar/Flotigam e dióxido de carbono/óleo de arroz, conforme apresentado nas Figuras 4.10 e 4.11.

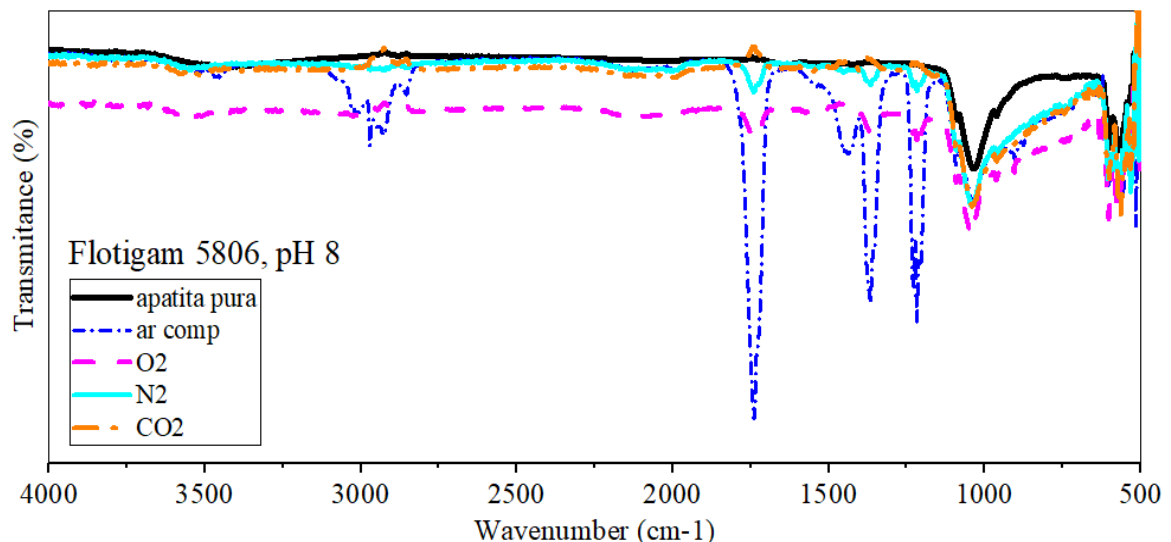


Figura 4.10 – Resultados análise FTIR com coletor Flotigam 5806 em pH 8.

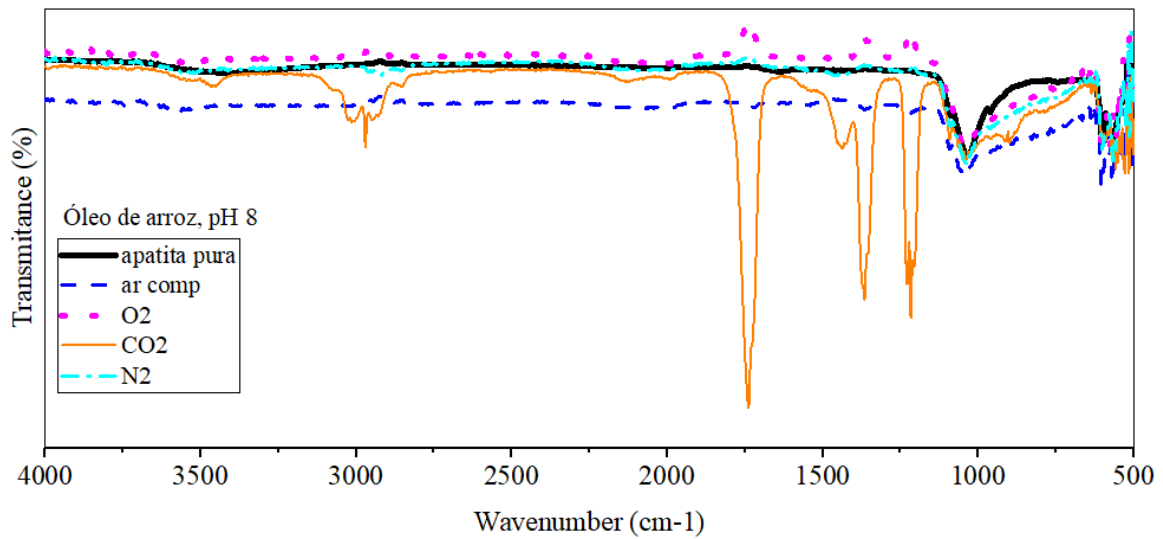


Figura 4.11 - Resultados análise FTIR com coletor óleo de arroz em pH 8.

Não foram observadas bandas de adsorção para os tensoativos avaliados como potenciais coletores (SDBS, Flotigor e Genagen), indicando então que não houve adsorção química dos tensoativos nas partículas minerais, o que poderia justificar os baixos resultados de recuperação obtida quando tais reagentes foram usados.

A Figura 4.12 ilustra um exemplo do resultado da análise para o tensoativo Flotigor em pH 8, os demais resultados estão disponíveis no Apêndice C.

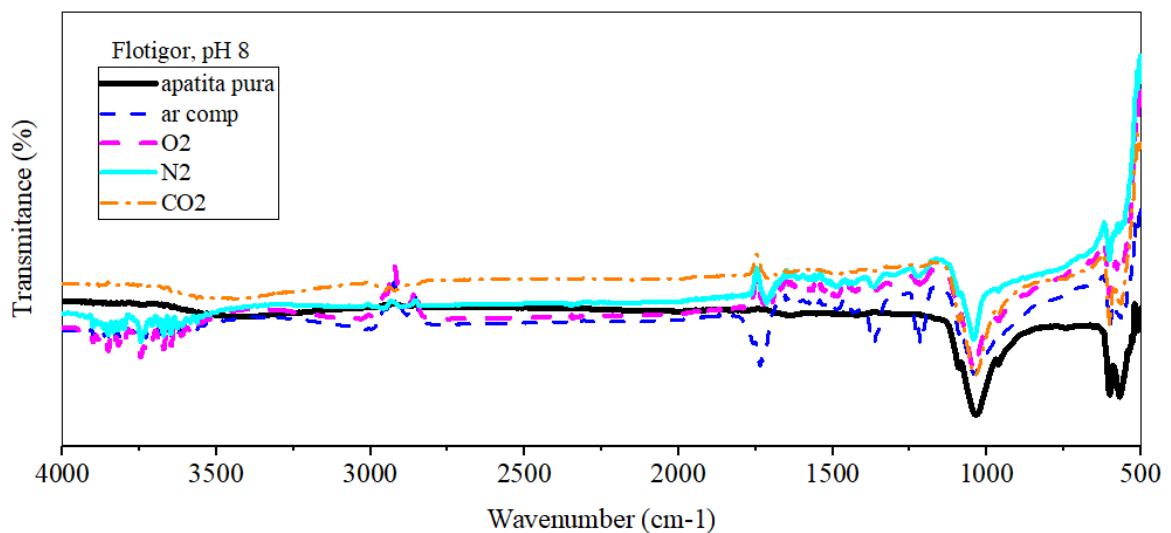


Figura 4.12 - Resultados análise FTIR com Flotigor em pH 8.

Para o tensoativo SDBS esperava-se identificar a ocorrência de adsorção devido à informação citada por Gomes (2017) de que se trata de um tensoativo aniônico com potencial

zeta negativo, pois, no trabalho de Costa (2012), é citado que a adsorção ocorre com a carga de superfície negativa da apatita, e que, se tal carga for semelhante à carga do reagente utilizado, acredita-se que ocorrerá adsorção química. Verificou-se então que não foi o caso para tal tensoativo, o potencial zeta negativo do SDBS não estava na mesma faixa que o da apatita.

Na Figura 4.13 é possível observar que a superfície da apatita se tornou mais negativa após o contato com os coletores avaliados por Costa (2012), ressaltando a adsorção do coletor na superfície mineral.

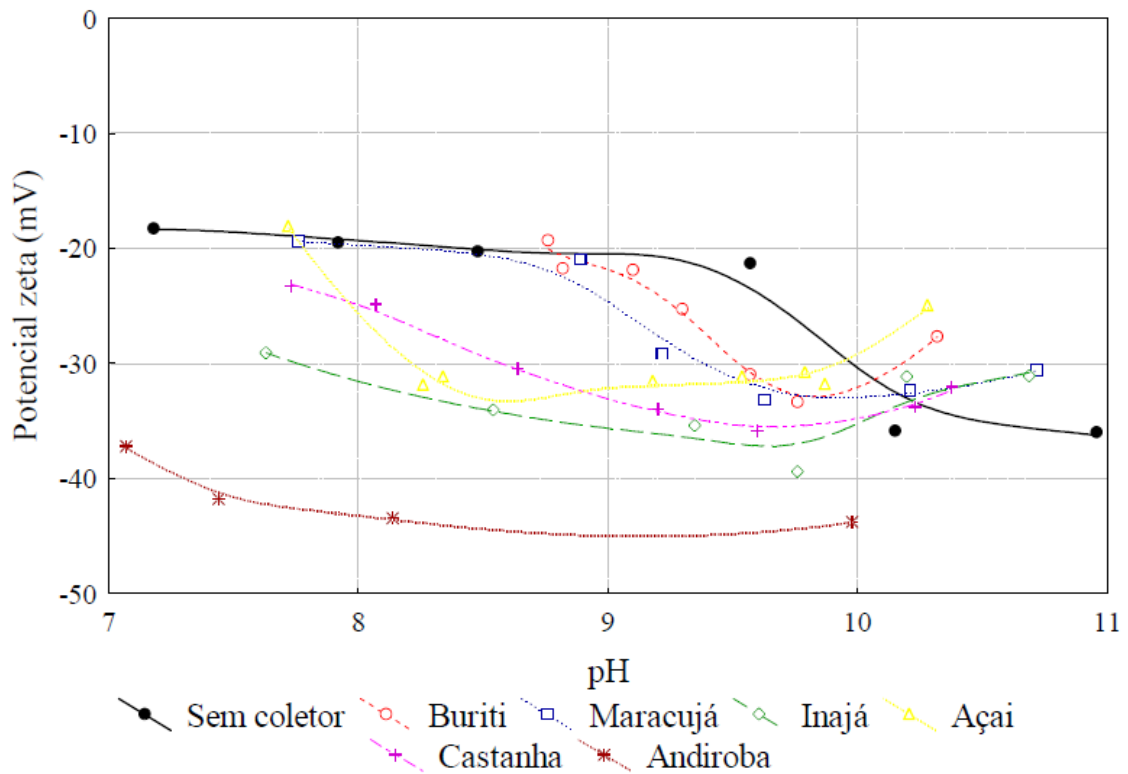


Figura 4.13 - Potencial zeta da apatita na ausência e na presença dos coletores amazônicos.

Fonte: Costa (2012).

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Este tópico apresenta as principais conclusões obtidas no desenvolvimento desta dissertação e algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros.

5.1 Conclusões

O gás nitrogênio apresentou a maior eficiência de flotação entre os gases alternativos, resultando numa recuperação máxima de 96,89% quando foi utilizado o coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração de 12 mg/L. A menor recuperação para este gás foi -0,70% que ocorreu com o uso do tensoativo Genagen em pH 10 e concentrações 8 e 10 mg/L.

Para o oxigênio, valores altos de recuperação foram semelhantes àqueles obtidos com o N₂. O valor máximo de recuperação com o oxigênio foi 95,09% com o uso de Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 12 mg/L. Por sua vez, a recuperação mínima foi -0,33% com o uso do tensoativo Flotigor em pH 10 a 8 mg/L.

O dióxido de carbono foi o gás que apresentou o maior grau de arraste hidráulico (2,98%) e diminuiu a flotabilidade da apatita. Foram registrados um máximo de recuperação de 88,79% para Flotigam 5806 em pH 9 a 10 mg/L e um mínimo de -2,92% com o tensoativo Genagen em pH 10 a 8 mg/L. Importante citar que o CO₂ foi o único gás que diminuiu o pH do sistema em testes realizados com água destilada.

Os tensoativos analisados não apresentaram resultados satisfatórios nas condições iniciais de pH (8, 9 e 10) e concentrações de 8, 10 e 12 mg/L. As recuperações de apatita por flotação apresentaram um máximo de 32,52% com a combinação N₂/SDBS em pH 8 a 10 mg/L. No entanto, o uso desse tensoativo (SDBS) ainda foi muito inferior aos patamares alcançados com os coletores Flotigam 5806 e óleo de arroz. No entanto, em concentrações mais elevadas (60 mg/L), o tensoativo SDBS apresentou altas eficiências de flotação, com máximo de 95,86% em pH 5 com CO₂. Tal fato indicou que, em se tratando de tensoativos, a concentração necessária para obter resultados satisfatórios deve ser superior àquelas trabalhadas com coletores tradicionais.

Os tensoativos Genagen e Flotigor resultaram em valores negativos de recuperação em algumas condições, com destaque para o gás CO₂, indicando nestes casos um potencial para deprimir a apatita e ser aplicado em flotação reversa, na qual ocorre maior concentração do mineral de interesse no produto afundado e não no flotado.

As maiores eficiências de flotação obtidas foram com a combinação ar/Flotigam 5806 em pH 9 e 10 mg/L (R = 98,44%) e 12 mg/L (R = 97,30%).

Apesar de ter sido verificada uma maior flotabilidade da apatita com a injeção do já comumente utilizado ar e com o uso de um coletor fabricado para este fim, foram obtidos resultados bastante satisfatórios com outros gases também, especialmente nitrogênio e oxigênio e, considerando a busca contínua por melhorias nos sistemas de flotação de minérios, o campo de pesquisas de potenciais reagentes, visando alcançar sempre uma maior eficiência do processo, entende-se que o presente trabalho contribui e fornece dados que poderão ser utilizados no desenvolvimento de trabalhos futuros.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados obtidos no presente trabalho, sugere-se:

- dar continuidade aos trabalhos de flotação em tubo de Hallimond na UFU;
- desenvolver trabalhos utilizando tubo de Hallimond e coluna de flotação, em paralelo, a fim de comparar resultados;
- avaliar o potencial coletor de outros tensoativos em concentração elevada, como foi feito para o SDBS;
- avaliar o potencial coletor de misturas envolvendo tensoativos e coletores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIQUIM (Associação Brasileira da Indústria Química). O Desempenho da Indústria Química Brasileira 2018. São Paulo. Disponível em: https://www.abiquim.org.br/uploads/guias_estudos/Livreto_Desempenho_da_Ind%C3%BAstria_Qu%C3%ADmica_Brasileira_R4_-_Abiquim_DIGITAL.pdf. Acesso em: 14/09/2019. 20 p.

AHMED, N.; JAMESON, G. J. Flotation Kinetics. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 5, p. 77 – 99, 1989. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/08827508908952645>>

ALEXANDRINO, J. S.; BUSSULAR, D. P.; ROCHA, G. M.; GIGLI, J. O.; PEREIRA, C. A. Potencial redox e suas consequências na flotação de galena e esfarelita. XXIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Gramado, RS, 2009.

AQUINO, J. A. de; OLIVEIRA, M. L. M. de; FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. *Tratamento de Minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2010, p. 515 - 556.

ARAÚJO, A. C.; GALERY, R.; VIANA, P. R. de M.; ARENARE, D. de S. Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica. XXI ENTMMME, Natal, RN, 2005.

ARAÚJO, A. C.; PERES, A. E. C. "Froth Flotation: Relevant Facts and the Brazilian Case", *Tecnologia Mineral*, vol.70, p.1-38, 1995.

ATA, S.; AHMED, N.; JAMESON, G. J. The effect of hydrophobicity on the drainage of gangue minerals in flotation froths. *Minerals engineering*, v. 17, p. 897-901, 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.04.005>>

ÁVILA-MÁRQUEZ, D. M.; BLANCO-FLORES, A.; REYES-DOMÍNGUEZ, I. A.; TOLEDO-JALDIN, H. P.; AGUILAR-CARRILO, J.; CRUZ-GAONA, R. Copper sulfide flotation under acidic conditions using a xanthogen formate compound as collector: Adsorption

studies and experimental design approach. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 585, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124032>>

BALTAR, C. A. D. M. Flotação no tratamento de minérios. 1ª ed., Recife: UFPE, 2008.

BALTAR, CARLOS ADOLPHO MAGALHÃES. Processos de Agregação. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. Tratamento de Minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2010, p. 559 - 594.

BERALDO, J. L. Concentração por flotação, Apostila, Escola Politécnica da USP, São Paulo, 1983.

BRASIL. Decreto nº 86.955, de 18 de fevereiro de 1982. Regulamenta a Lei n. 6894, de 16 de dezembro de 1980, alterada pela Lei n. 6934, de 13 de julho de 1981, que dispõe sobre a inspeção e a fiscalização da produção e do comércio de fertilizantes, corretivos, inoculantes, estimulantes ou biofertilizantes destinados à agricultura, e pelo Decreto-Lei n. 1899, de 1981, que institui taxas relativas às atividades do Ministério da Agricultura. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 24 fev. 1982.

BRASIL. Resolução nº 54, de 28 de novembro de 2005. Estabelece modalidades, diretrizes e critérios gerais para a prática de reuso direto não potável de água, e dá outras providências. Diário Oficial da União, Brasília, DF, 9 mar. 2006.

BREMMELL, K. E.; JAMESON, G. J.; BIGGS, S. 1999. "Adsorption of ionic surfactants in particulate systems: flotation, stability, and interaction forces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol.146, p.75-87. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00802-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00802-4)>

BULATOVIC, S.; WYSLOUZIL, D. M. Selection and evaluation of different depressants systems for flotation of complex sulphide ores. *Minerals Engineering*, v. 8, p. 63-76, 1995. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)00103-J](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)00103-J)>

CAPPONI, F. N. Avanços na recuperação de finos de minérios pelo processo de flotação "extensora", o caso da mina de Chuquicamata. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2005.

CHAVES, A. P. Teoria e Prática do Tratamento de Minérios: A flotação no Brasil, Oficina de Textos, ISBN 9788579750717, 3ª ed., v. 4, 511 p, 2013.

CHAVES, Arthur Pinto; L. FILHO, Laurindo de Salles; BRAGA, Paulo Fernando A. FLOTAÇÃO. In: LUZ, Adão Benvindo da; SAMPAIO, João Alves; FRANÇA, Silvia Cristina Alves (Ed.). Tratamento de Minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: Cetem – Centro de Tecnologia Mineral, 2010. p. 465-512.

CHENG T-W; HOLTHAM P. N.; TRAN T. Froth flotation of monazite and xenotime. Minerals Engineering. 1993; 6:341-51. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/0892-6875\(93\)90014-E](https://doi.org/10.1016/0892-6875(93)90014-E) >

CHUDACEK, M.W.; FICHERA, M.A.; ROSA, M.D.; SILVA, R.V.G., Flotation testing: from pure minerals to real ores, in: Salum, M.J.G. & Ciminelli, V.S.T. (eds), Flotation: fundamentals, practice and environment, Belo Horizonte, p.338-349, Belo Horizonte, ABTM, 1992.

CHULA, A. M. D. 2004. Caracterização mineralógica de minério fosfático da Mina de Tapira. Tese de Doutorado. CPGEM/UFMG. 336p.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. Análise Instrumental. Editora Interciência Ltda, Rio de Janeiro – RJ, 2000.

CLARIANT. FLOTIGAM® 5806. Eco-tain certified collector for industrial minerals. Disponível em: <https://www.clariant.com/pt/Solutions/Products/2019/09/30/16/08/FLOTIGAM-5806>. Acesso em: 01/04/2020.

COELHO, E. M. Interpretation of microflotation test results. Dissertação de Mestrado. Stanford University, 38 p., 1968. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.116641> >

COLE, M. J.; DICKINSON, J. E.; GALVIN, K. P. Recovery and cleaning of fine hydrophobic particles using the Reflux™ Flotation Cell. *Separation and Purification Technology*, vol. 240, 2020.

COOKE, S. R. B.; DIGRE, M. Studies on the activation of quartz with calcium ion. *Mining Transactions*, v. 184, p.299-308, 1949.

COSTA, DENILSON DA SILVA. Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2012.

CREMASCO, M.A. Operações Unitárias em sistemas particulados e fluido mecânicos. Blucher, 423p. 2012.

DARABI, HOSSNA; KOLEINI, S. M. JAVAD; DEGLON, DAVID; REZAI, BAHRAM; ABDOLLAHY, MAHMOUD. Investigation of bubble-particle interactions in a mechanical flotation cell, part 1: Collision frequencies and efficiencies. *Minerals Engineering*, vol. 134, p. 54 – 64, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.01.012>>

DHAR, PRIYANKA; THORNHILL, MARIA; KOTA, HANUMANTHA RAO. Comparison of single and mixed reagent systems for flotation of copper sulphides from Nussir ore. *Minerals Engineering*, v. 142, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105930>>

DRZYMALA, J. Characterization of materials by Hallimond tube flotation. Part 1: maximum size of entrained particles. *International Journal of Mineral Processing*. Volume 42, Polônia, 1994, p. 139-152. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(94\)00036-0](https://doi.org/10.1016/0301-7516(94)00036-0)>

ENGLERT, ALEXANDRE HAHN. Flotação por ar dissolvido (FAD) de micropartículas, caracterização de microbolhas e medidas de força de interação bolha-partícula, Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 139 p., 2008.

ESKANLOU, AMIR; KHALESİ, MOHAMMAD REZA; ABDOLLAHY, MAHMOUD. Bubble loading profiles in a flotation column. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v. 54, n. 2, p. 355-362, 2017.

ESPIRITU, E. R. L.; SILVA, G. R. da; AZIZI, D.; LARACHI, F.; WATERS, K. E. Flotation behavior and electronic simulations of rare earth minerals in the presence of dolomite supernatant using sodium oleate collector. *Journal of Rare Earths*, v. 37, p. 101 – 112, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jre.2018.04.016>>

FERRAN, Alex Paul Noel de. *A mineração e a flotação no Brasil: Uma perspectiva histórica*. Brasília. DPPM, 2007.

FIGUEIREDO, M.S. *Estudo das Propriedades Ópticas e Termo-Ópticas do Biodiesel e suas Misturas*. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Física Aplicada) - Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande-MS. 2009.

FUERSTENAU D. W., METZGER P. H., SEELE G. D. How to use this modified Hallimond tube for better flotation testing. *Eng Min J* 1957; 158(3):93–5.

FUERSTENAU D. W., PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2005;114-115:9-26. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2004.08.006>>

FUERSTENAU D. W. The froth flotation century. In: *Advances in flotation technology*. Parekh, B. K. & Miller. J. D. (eds). Littleton, p. 3-21, 1999.

GAUTAM, SHINA; JAMESON, GRAEME J. The detachment of particles from bubbles at various locations in a turbulent flotation cell. *Minerals Engineering*, vol. 132, pág. 316-325, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.06.004>>

GEORGE, P.; NGUYEN, A. V.; JAMESON, G. J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles, *Minerals Engineering*, vol. 17, p. 847 – 853, 2004. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.02.002>>

GOMES, ANA RITA DUARTE. Remediação da contaminação de um solo por metais pesados com recurso a nanopartículas. Dissertação (Mestrado Integrado em Engenharia Química). Universidade de Coimbra, 2017.

GUIMARÃES JÚNIOR, Paulo; SILVA, André Carlos; SILVA, Elenice Maria Schons. A influência da granulometria no arraste hidráulico em tubo de Hallimond. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Poços de Caldas, MG, 2015, a.

GUIMARÃES JÚNIOR, Paulo; SILVA, André Carlos; SILVA, Elenice Maria Schons; "INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR NO ARRASTE HIDRÁULICO EM TUBO DE HALLIMOND", p. 187 -199. In: Coletânea Interdisciplinar em Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação - vol. 3. São Paulo: Blucher, 2015, b. Disponível em < https://doi.org/10.5151/9788580391138-V3_Cap12>

GUIMARÃES, R. C.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. Minerals Engineering, vol. 18, p. 199-204, 2005. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.022>>

HALLIMOND, A. F., 1944. Laboratory apparatus for flotation tests. Min. Mag., 70: 87-91.

HASSANZADEH, A.; HASSAS, B.V.; KOUACHI, S.; BRABCOVA, Z.; CELIK, M.S. Effect of bubble size and velocity on collision efficiency in chalcopyrite flotation. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 498, p. 258-267, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.03.035>>

HASSANZADEH, AHMAD; AZIZI, ASGHAR; KOUACHI, SABRI; KARIMI, MOHSEN; CELIK, MEHMET S. Estimation of flotation rate constant and particle-bubble interactions considering key hydrodynamic parameters and their interrelations. Minerals Engineering, vol. 141, 2019. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.105836>>

HERNÁINZ, F.; CALERO, M.; BLÁZQUEZ, G. Flotation of low-grade phosphate ore. Advanced Powder Technology, vol. 15, p. 421 – 433, 2004. Disponível em < <https://doi.org/10.1163/1568552041270491>>

HERZOG, HSM 100 / HSM 250: Manual Pulverizing Mill. Disponível em: <https://www.herzog-maschinenfabrik.de/us/products/hsm-100-hsm-250-manual-pulverizing-mill/>. Acesso em: 03/05/2020.

HORNSBY, D. T.; LEJA, J. Critical surface tension of floatability. *Colloids and Surfaces*, vol.7., p.339-349, 1983. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/0166-6622\(83\)80060-2](https://doi.org/10.1016/0166-6622(83)80060-2)>

IBGM (INSTITUTO BRASILEIRO DE GEMAS E METAIS PRECIOSOS) / DNPM (DEPARTAMENTO NACIONAL DE PRODUÇÃO MINERAL). Manual Técnico de Gemas. 3. ed. rev. e atual. / Consultoria, supervisão e revisão técnica desta edição, Jane Leão N. da Gama. - Brasília, 2005. 156 p.; il.; 29 cm.

IBRAM (INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO). Gestão e manejo de rejeitos da mineração. Brasília, 2016. 128 p. Disponível em: <http://www.ibram.org.br/sites/1300/1382/00006222.pdf>. Acesso em: 23/01/2020.

IMA (International Mineralogical Association). The New IMA List of Minerals – A Work in Progress – Updated: November 2020. Acesso em 13/11/2020. Disponível em: <http://cnmnc.main.jp/>.

INSTITUTO DE QUÍMICA. UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Microscopia eletrônica: varredura e transmissão - MEV e MET. Acesso em 25/01/2021. Disponível em: http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=16.

IPNI (INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE). A importância do fósforo no desenvolvimento inicial da planta. *Jornal Informações Agronômicas*, número 95, setembro/2001. Disponível em [http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/43C5E32F5587415C83257AA30063E620/\\$FILE/Page1-5-95.pdf](http://www.ipni.net/publication/ia-brasil.nsf/0/43C5E32F5587415C83257AA30063E620/$FILE/Page1-5-95.pdf) Acesso em 26/08/2019.

IPNI (INTERNATIONAL PLANT NUTRITION INSTITUTE). Evolução do consumo aparente de N, P, K e Total de NPK no Brasil. FÓSFORO - 1950 a 2017. Disponível em <http://brasil.ipni.net/article/BRS-3132>. Acesso em 03/09/2019.

IRELAND, PETER M.; JAMESON, GRAEME J. Collision of a rising bubble–particle aggregate with a gas–liquid interface. *International Journal of Mineral Processing*, vol. 130, p. 1 – 7, 2014. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2014.05.002>>

IZIDA, T. Distinção de Espécies e Castas de Formigas com a Técnica FTIR-PAS. Monografia (Graduação de Licenciatura em Física) – Universidade Estadual do Mato Grosso do Sul. Dourados-MS. 2007.

JE, JINYOUNG; KWON, JIHOE; CHO, HEECHAN. Simulation of bubble–plate attachment and estimation of induction time using smoothed particle hydrodynamics. *Minerals Engineering*, vol. 149, 2020. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106227>>

JIANG, Z. Modelling of flotation process by quantitative analysis of the collision and adhesion between particles and bubbles. In: 17 INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 1991, Dresden, v2, p.429-440.

JORDENS, A., MARION, C., KUZMINA, O., WATERS, K. E. Surface chemistry considerations in the flotation of bastnäsite. *Minerals Engineering*. 2014;66–68:119-29. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.04.013>>

KLASSEN, V. I.; MOKROUSOV, V. A. An Introduction to the Theory of Flotation. Butterworths, London, p. 417-432, 1963.

KULAIF, YARA. A Nova Configuração da Indústria de Fertilizantes Fosfatados no Brasil, Série Estudos e Documentos, nº 0, Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 299p., 1999.

LAPIDO-LOUREIRO, Francisco Eduardo de Vries.; MELAMED, Ricardo. O fósforo na agricultura brasileira: uma abordagem minero-metalúrgica, Série Estudos e Documentos, CETEM/MCT 67, 2006.

LASKOWSKI, J., 1986, "The Relationship between Floatability and Hydrophobicity". In: Somasumaran, P. (ed), *Advances in Mineral Processing*, Chapter 11, Colorado, Littleton.

LEAL FILHO, L. S. Concentração por Flotação. Escola Politécnica da USP, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mineral, São Paulo, 1995.

LEJA, J.; POLING, G.W. Unit Operations in Mineral Processing: Laboratory Manual, The University of British Columbia, Vancouver, 1968.

LEJA, J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press, 1982. 758 p. Disponível em < <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-7975-5>>

LIANG, LONG; TAN, JIAKUN; LI, BIAO; XIE, GUANGYUAN. Reducing quartz entrainment in fine coal flotation by polyaluminum chloride. Fuel, vol. 235, 2019, p. 150 – 157. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.07.106>>

LINS, FERNANDO A. FREITAS. Água e Energia na Mineração. In: MELFI, ADOLPHO JOSÉ; MISI, AROLDI; CAMPOS, DIOGENES de ALMEIDA; CORDANI, UMBERTO GIUSEPPE. Recursos Minerais no Brasil – Problemas e Desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 278 – 281.

LINS, FERNANDO A. FREITAS; RIZZO, ANDREA C.; CUNHA, CLAUDIA DUARTE; LIMA, FRANCISCO MARIANO. Tecnologias para a Sustentabilidade Ambiental. In: MELFI, ADOLPHO JOSÉ; MISI, AROLDI; CAMPOS, DIOGENES de ALMEIDA; CORDANI, UMBERTO GIUSEPPE. Recursos Minerais no Brasil – Problemas e Desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, 2016, p. 282 – 287.

LIU, XING; LI, CHENGXIU; LUO, HUIHUA; CHENG, RENJU; LUI, FEIYAN. Selective reverse flotation of apatite from dolomite in collophanite ore using saponified gutter oil fatty acid as a collector. International Journal of Mineral Processing, vol. 165, p. 20-27, 2017. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2017.06.004>>

LOPES, GILMARA MENDONÇA. Coletores potencialmente seletivos na separação de apatita, calcita e dolomita. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 165 p., 2013.

LUZ, ADÃO BENVINDO DA; LINS, FERNANDO ANTONIO FREITAS. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. Tratamento de Minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2010, p. 3 - 20.

MARCIANO, 1987 in ARAÚJO, A. C.; GALERY, R.; VIANA, P. R. de M.; ARENARE, D. de S. Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica. XXI ENTMME, Natal, RN, 2005.

MARCIANO Neto, A. Influência dos silicatos de sódio e de potássio na flutuabilidade do sistema apatita/quartzo, dissertação de mestrado, CPGEM/UFMG, Belo Horizonte, 175p., 1989.

MARION, CHRISTOPHER; LI, RONGHAO; WATERS, KRISTIAN E. A Review of Reagents Applied to Rare-Earth Mineral Flotation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102142>>

MARTINS, TATIANA FERNANDES; RODRIGUES, OTÁVIA MARTINS SILVA; REIS, ÉRICA LINHARES; BELTRÃO, JESSICA GOULART. Utilising starches from sugarcane and cassava residues as hematite depressants. *Minerals Engineering*, v. 145, 2020. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106090>>

MASSI, LUCIANA; SOUZA, SANDRO ROGÉRIO de; LALUCE, CECÍLIA; JUNIOR, MIGUEL JAFELICCI. Fundamentos e Aplicação da Flotação como Técnica de Separação de Misturas. *Química Nova na Escola*, vol. 28, 2008.

MATA, C. E. D. da. Desempenho de ácidos graxos na flotação seletiva de apatita proveniente do minério fosfático de Angico dos Dias-BA. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral), Universidade Federal de Ouro Preto, 2019.

MATIOLO, E., GONZAGA, L. M., GUEDES, A. L. Flotação reversa com o uso de gás carbônico aplicada ao minério fósforo-uranífero de Santa Quitéria. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Poços de Caldas, MG. 2015.

MATIOLO, ELVES; RUBIO, JORGE. Flotação avançada para o tratamento e reaproveitamento de águas poluídas. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água – Fonte da Vida, 2003.

MENDES, Thessa Fuzaro. Estudo da influência de tensoativos na flotação da apatita em coluna. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2021.

METCALF & EDDY. Wastewater Engineering: Treatment and reuse. Ed. McGraw Hill: New York, 2003. 4 ed. 1819 p.

Ministério de Minas e Energia (MME). Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação Mineral. Departamento de Transformação e Tecnologia Mineral. Anuário Estatístico do Setor de Transformação de Não Metálicos 2018. Atualizado em 21/08/2018. Brasília. Disponível em: <http://www.mme.gov.br/documents/1138775/1732813/ANU%C3%81RIO+N%C3%83O-METALICOS+2018+21.08.2018.pdf/62490d76-b923-4592-98a7-10e2bd98279b>. Acesso em 08/09/2019. 85 p.

MM Gerdau – Museu das Minas e do Metal. Inventário Mineral – Apatita. Belo Horizonte. Disponível em: <http://www.mmgerdau.org.br/ descubra/inventario-mineral/apatita/>. Acesso em: 17/01/2020.

MONTE, MARISA BEZERRA de M.; PERES, ANTÔNIO EDUARDO C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. Tratamento de Minérios. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2010, p. 399 - 461.

NEITZKE, P. R. de M. C.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A.; PERES, A. E. C.; NETO, A. A. D. Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite microflotation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, p. 5529 – 5535, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.021>>

NORORI-MCCORMAC, A.; BRITO-PARADA, P.R.; HADLER, K.; COLE, K.; CILLIERS, J.J. The effect of particle size distribution on froth stability in flotation. *Separation and Purification Technology*, v. 184, p. 240-247, 2017. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.04.022>>

NUEMANN, REINER; SCHNEIDER, CLAUDIO LUIZ; ALCOVER NETO, ARNALDO. Caracterização Tecnológica de Minérios. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. *Tratamento de Minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), 2010, p. 85 - 139.

NURI, O. S.; IRANNAJAD, M.; MEHDILO, A. Effect of surface dissolution by oxalic acid on flotation behavior of minerals. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, p. 2336 – 2349, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.03.013>>

OCTOBER, LISA; CORIN, KIRSTEN; SCHREITHOFER, NORA; MANONO, MALIBONGWE; WIESE, JENNY. Water quality effects on bubble-particle attachment on pyrrhotite. *Mineral Engineering*, vol. 131, pág. 230 – 236, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2018.11.017>>

OLIVEIRA, José Farias de. TENDÊNCIAS EVOLUTIVAS NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO. In: FERRAN, Axel Paul Noël de. *A Mineração e a Flotação no Brasil: Uma Perspectiva Histórica*. Brasília: Dnpm - Departamento Nacional de Produção Mineral, 141 p. 2007.

OLIVEIRA, PRISCILA de; MANSUR, HERMAN; MANSUR, ALEXANDRA; SILVA, GILBERTO da; PERES, ANTONIO EDUARDO CLARK. Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 8, p. 4612-4619, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.08.005>>

ÖTEYAKA, B.; SOTO, H. Modelling of negative bias column for coarse particles flotation. *Minerals Engineering*, v. 8, n. 1/2, p. 91 – 100, 1995. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0892-6875\(94\)00105-L](https://doi.org/10.1016/0892-6875(94)00105-L)>

PAULA, LUCAS F. de; ALVES, ALBERTH C.; ALVES, HEDEN C. S.; RIBEIRO, EDIMAR A.; MADURRO, ANA G. B.; MADURRO, JOÃO M. Diretrizes para a construção de um moinho de bolas para a moagem de sólidos em laboratórios. *Química Nova*, Vol. 37, p. 736-739, 2014.

PARTRIDGE e SMITH, 1972 in ARAÚJO, A. C.; GALERY, R.; VIANA, P. R. de M.; ARENARE, D. de S. Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica. XXI ENTMME, Natal, RN, 2005.

PERES, A. E. C., ARAUJO, A. C., EL SHALL, H., ZHANG, P., KHALEK. Plant practice: non sulfide minerals. In: MAURICE C FUERSTENAU, GRAEME JAMESON, R. Y. (Ed.). *Froth Flotation. A century of innovation*. Littleton: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, p. 845–857, 2007.

PERES, A.; ARAÚJO, A. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: CHAVES, A. (Org.). *Teoria e Prática no Tratamento de Minérios*. Vol. 4 – Flotação – O Estado da Arte no Brasil. 1ª ed. São Paulo: Signus Editora, 2006.

POPE, M. I., SUTTON, D. I. The correlation between froth flotation response and collector adsorption from aqueous solution. Part I. Titanium dioxide and ferric oxide conditioned in oleate solutions. *Powder Technology*; 7:271-9, 1973. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0032-5910\(73\)80035-X](https://doi.org/10.1016/0032-5910(73)80035-X)>

PORMIN (Portal de Apoio ao Pequeno Produtor Mineral). Beneficiamento de Minérios. Disponível em: <https://www.yumpu.com/pt/document/read/6928767/beneficiamento-de-minerios-pormingovbr>. Acesso em: 17/01/2020. 10 p.

PORPHÍRIO, NEY H.; BARBOSA, MARÍLIA INÊS M.; BERTOLINO, LUIZ CARLOS. Caracterização Mineralógica de Minérios. In: LUZ, ADÃO BENVINDO DA; SAMPAIO, JOÃO ALVES; FRANÇA, SILVIA CRISTINA ALVES. *Tratamento de Minérios*. 5. ed. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), p. 57 – 84, 2010.

PRAKASH, R.; MAJUMDER, S.K.; SINGH, A. Flotation technique: Its mechanisms and design parameters. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, v. 127, p. 249-270, 2018. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.03.029>>

RALSTON, J.; DUKHIN, S. S.; MISHCHUK, N.A. Wetting film stability and flotation kinetics. *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 95, pág. 145-236, 2002. Disponível em < [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(00\)00083-X](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(00)00083-X)>

REIS, ANGÉLICA da SILVA. Estudo da influência do tamanho de bolha na flotação em coluna para diferentes granulometrias de apatita. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal de Uberlândia, MG, 2019.

RETSCH, Agitador Horizontal AS 400 Control. Disponível em: <https://www.retsch.pt/pt/produtos/peneiramento/peneiradoras/as-400-control/funcao-caracteristicas/>. Acesso em: 03/05/2020.

ROCHA, TÉRCIO WILLIAM PEREIRA. Utilização do óleo da castanha de macaúba como coletor na microflotação de apatita. Dissertação (Mestrado em Gestão Organizacional), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

SALUM, M. J. G.; ASSIS, S. M.; PINTO, A. P.; ARAÚJO, M. A. C.; BARROS, L. A. F. Microflotação, constituição e potencial zeta de fases minerais de um fosfato alterado de Tapira (MG). IN: XIV ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, Salvador (BA), p. 148-160, 1990.

SANTANA, RICARDO CORRÊA de. Efeito da altura da coluna na flotação de minério fosfático em diferentes granulometrias. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, MG, 192 p., 2011.

SANTOS, E.; OLIVEIRA, J. Utilização de óleo de jojoba como coletor alternativo na flotação seletiva entre apatita e calcita. PEMM/ COPPE/ UFRJ. Rio de Janeiro, 2012.

SAVASSI, O. N. Direct estimation of the degree of entrainment and the froth recovery of attached particles in industrial cells, PhD thesis. The University of Queensland, Brisbane, Australia, 1998.

SCHNEIDER, CLAUDIO L.; MATIOLO, ELVES; NEUMANN, REINER; GOMES, OTÁVIO F. M. Beneficiamento de Minérios. In: MELFI, ADOLPHO JOSÉ; MISI, AROLDO; CAMPOS, DIOGENES de ALMEIDA; CORDANI, UMBERTO GIUSEPPE. Recursos Minerais no Brasil – Problemas e Desafios. Rio de Janeiro: Academia Brasileira de Ciências, p. 256 – 262, 2016.

SCHROEDER, PRISCILA; SANTOS, EVERTON PEDROSA dos; OLIVEIRA, JOSÉ FARIAS de. Utilização de ácido erúxico como reagente alternativo na flotação de apatita. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2010.

SCHUHMANN, R.; PRAKASH, B. Effect of $BaCl_2$ and other activators on soap flotation of quartz. Transactions AIME, 187, p. 591-600, 1950.

SCHULZE, H. J. Hydrodynamics of bubble-mineral particle collisions. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, vol. 5, pág. 43 – 76, 1989. Disponível em <<https://doi.org/10.1080/08827508908952644>>

SHENI, NANJI; CORIN, KIRSTEN; WIESE, JENNY. Considering the effect of pulp chemistry during flotation on froth stability. Minerals Engineering, vol. 116, pág. 15 – 23, 2018. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2017.11.002>>

SILVA, A. C.; CARA, D. V. C.; SILVA, E. M. S.; LEAL, G. S.; MACHADO, A. M.; SILVA, L. M. da. Apatite flotation using saponified baker's yeast cells (*Saccharomyces cerevisiae*) as a bioreagent. Journal of Materials Research and Technology, v. 8, p. 752 – 758, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.05.018>>

SILVA, ANGELO QUINTILIANO NUNES da. Modelagem da relação teor-recuperação da célula de flotação pneumática. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SILVA, E. M. S.; PERES, A. E. C.; SILVA, A. C.; FLORÊNCIO, D. L.; CAIXETA, V. H. Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 2 – flotation tests. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, p. 403 – 410, 2019. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2018.04.002>>

SILVA, ELENICE MARIA SCHONS. Utilização de amido de sorgo como depressor na flotação de minérios. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2018.

SILVA, R. R. R. Sistemas de reagentes surfatantes na flotação reversa de minérios de ferro, dissertação de mestrado, CPGEM/UFMG, 2004.

SILVA, TATIANE CARVALHO. Utilização do óleo de pequi como coletor na microflotação de apatita. Dissertação (Mestrado em Gestão Organizacional), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2014.

SIS, H., CHANDER, S. Adsorption and contact angle of single and binary mixtures of surfactants on apatite. *Minerals Engineering*, v. 16, p. 839-848, 2003. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00202-4](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00202-4)>

SIWEK, B., ZEMBALA, M.; POMIANOWSKI, A. A method for determination of fine particle floatability. *International Journal of Mineral Processing*, v.8, p. 85-88, 1981. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/0301-7516\(81\)90009-0](https://doi.org/10.1016/0301-7516(81)90009-0)>

SOMASUNDARAN, P., ZHANG, L., HEALY, T.W., DUCKER, W., HERRERAURBINA, R., FUERTENAU, M. C. G. J. R.-H. Y. (Ed.). Froth Flotation - a century of innovation. Littleton, Colorado: Society for Mining, Metallurgy and Exploration, p. 904, 2007.

SOUZA, Antônio Eleutério de; FONSECA, David Siqueira. Fosfato. In: RODRIGUES, Antônio Fernando da Silva. *Economia mineral do Brasil*. Brasília: DNPM, p. 546-568, 2009.

- SOUZA, A. L. de; ALBUQUERQUE, R. O. de; LAMEIRAS, F. S.; PRAES, P. E.; PERES, A. E. C. Use of depressants in the direct flotation of a silicate-carbonate phosphate ore. REM: R. Esc. Minas, Ouro Preto, 67(2), p. 191-196, 2014. Disponível em <<https://doi.org/10.1590/S0370-44672014000200010>>
- SOUZA, Débora Nascimento. Avaliação do uso da farinha e amido de milho como depressores na flotação de minerais. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas), Universidade Federal de Goiás, Catalão, 142 p., 2019.
- STRAATEN, P. V. Rocks for Crops, Agro minerals of sub-Sahara Africa. (CD), ICRAF, Nairobi, Kenya. ISBN: 0-88955-512-5, pp. 7–24. 338 pp. 2002.
- SUTHERLAND, K. L.; WARK, I. W. Principles of Flotation. Melbourne: Australian Institute of Mining and Metallurgy, 1955.
- TEIXEIRA, P. D. C. Emprego da flotação por ar dissolvido no tratamento de efluentes de lavagem de veículos visando a reciclagem da água. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2003.
- TESTA, FRANCISCO GREGIANIN. Avanços na flotação de finos de minério com condicionamento de alta intensidade, Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2008.
- UNESP. Apatita. Museu de Minerais e Rochas Heinz Ebert. Disponível em: <https://museuhe.com.br/site/wp-content/uploads/2018/02/Museu-HE-APATITA.pdf>. Acesso em: 19/11/2020.
- USGS (United States Geological Survey), 2019. Mineral commodity summaries 2019, 200 p. Disponível em <<https://doi.org/10.3133/70202434>> Acesso em: 07/09/2019.

VIANA, 1982 in ARAÚJO, A. C.; GALERY, R.; VIANA, P. R. de M.; ARENARE, D. de S. Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica. XXI ENTMMME, Natal, RN, 2005.

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

VIEIRA, ANA MARIA. Efeito da granulometria na flotação de quartzo. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.

WANG, GUICHAO; NGUYEN, ANH V.; MITRA, SUBHASISH; JOSHI, J. B.; JAMESON, GRAEME J.; EVANS, GEOFFREY M. A review of the mechanisms and models of bubble-particle detachment in froth flotation. Separation and purification technology, vol. 170, pág. 155-172, 2016. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.041>>

WANG, L.; PENG, Y.; RUNGE, K.; BRADSHAW, D. A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. Minerals Engineering, vol. 70, pág. 77 – 91, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.09.003>>

WIESE, J.; BECKER, M.; YORATH, G.; O'CONNOR, C. An investigation into the relationship between particle shape and entrainment. Minerals Engineering, vol. 83, p. 211 – 216, 2015. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.09.012>>

WILLS, B. A., NAPIER-MUNN, T. J. Mineral Processing Technology; An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery. 7th Edition, Brisbane: Elsevier Science & Technology Books, 444p, 2006.

XING, YAOWEN; GUI, XIAHUI; CAO, YIJUN. Effect of bubble size on bubble-particle attachment and film drainage kinetics - A theoretical study. Powder Technology, vol. 322, p. 140 – 146, 2017. Disponível em < <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.007>>

YIANATOS, J.; CONTRERAS, F. Particle entrainment model for industrial flotation cells. *Powder Technology*, v. 197, n. 3, p. 260-267, 2010. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.10.001>>

YOON, R.H. The role of hydrodynamic and surface forces in bubble-particle interaction. *International Journal of Mineral Processing*, v. 58, p 129 – 143, 2000. Disponível em <[https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(99\)00071-X](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(99)00071-X)>

APÊNDICE A

Este apêndice apresenta os resultados obtidos em todos os testes, os quais foram executados em triplicata, e a análise estatística realizada através do teste-t, no *software* Statistica®.

A análise possibilitou a verificação do teste de hipóteses, com a escolha de H0 ou H1, concluindo então se havia diferença estatística entre o gás alternativo e o ar, para cada teste executado.

O teste de hipóteses, conforme descrito no Capítulo 4 do presente trabalho, considerou:

- H0: não há diferença na recuperação, R (%), obtida considerando o gás analisado em relação ao ar;
- H1: há diferença na R (%) obtida considerando o gás analisado em relação ao ar.

As tabelas a seguir apresentarão os valores de p obtidos no Statistica, sempre comparando os gases alternativos analisados em relação ao ar.

Valores de p menores do que 0,05 indicam que o valor de recuperação obtido está dentro da região de rejeição de H0; desta forma é possível assegurar que há diferença estatística entre a R (%) obtida devido à utilização do gás alternativo, em comparação com o ar, para um nível de significância de 5%, nas condições empregadas para o teste. Tal diferença pode indicar uma eficiência maior (valor será representado em verde) ou menor (valor em vermelho) de flotação.

Valores de p maiores do que 0,05 indicam que o valor de R (%) está fora da região de rejeição de H0; desta forma é possível assegurar que não há diferença estatística entre a R (%) obtida devido à utilização do gás alternativo, em comparação com o ar, para um nível de significância de 5%, nas condições empregadas para o teste. Nestes casos os valores serão representados em preto.

Tabela A 1 – Resultados testes preliminares com coletor Flotigam 5806 em pH 12,54 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	82,23	84,32	0,1817
	84,13		
	86,60		
	87,21		
N ₂	86,59	88,16	0,8807
	90,69		
	82,39		
	82,18		
O ₂	83,31	82,63	0,0639
	85,26		
	87,45		
	93,05		
ar		88,59	NA (não se aplica)

Tabela A 2 - Resultados testes preliminares com coletor óleo de arroz em pH 10,8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	78,53	76,54	0,0038
	76,90		
	74,18		
	81,01		
N ₂	84,40	83,85	0,3178
	86,16		
	84,32		
	87,04		
O ₂	86,96	86,11	0,8466
	87,26		
	86,05		
	84,24		
ar		85,84	NA (não se aplica)

Tabela A 3 – Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	71,08	78,07	0,0132
	78,31		
	84,82		
	89,26		
N ₂	90,58	90,79	0,0262
	92,52		
	88,61		
O ₂	89,22	89,24	0,0036
	89,89		
	93,60		
ar	96,75	95,35	NA
	95,69		

Tabela A 4 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	89,02	86,73	0,0394
	84,39		
	86,77		
	91,07		
N ₂	90,37	91,27	0,662
	92,36		
	86,42		
O ₂	89,41	88,88	0,1507
	90,81		
	93,91		
ar	90,87	91,83	NA
	90,72		

Tabela A 5 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 8 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	80,93	84,18	0,0121
	85,13		
	86,47		
	91,88		
N ₂	93,74	92,73	0,2363
	92,58		
	88,88		
O ₂	87,70	88,61	0,0089
	89,24		
	92,56		
ar	90,94	91,74	NA
	91,71		

Tabela A 6 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	88,92	87,87	0,0057
	87,13		
	87,56		
	92,31		
N ₂	93,40	92,58	0,3649
	92,03		
	90,27		
O ₂	95,35	92,62	0,5985
	92,23		
	92,20		
ar	95,33	93,61	NA
	93,30		

Tabela A 7 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 10 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	87,37	88,79	0,0008
	88,17		
	90,85		
	93,65		
N ₂	93,11	92,98	0,0004
	92,19		
	94,36		
O ₂	92,57	94,75	0,059
	97,32		
	98,20		
ar	98,17	98,44	NA
	98,94		

Tabela A 8 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 9 e concentração 12 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	90,85	88,75	0,005
	87,22		
	88,17		
	93,57		
N ₂	97,50	95,48	0,3443
	95,37		
	96,09		
O ₂	93,75	95,09	0,1794
	95,46		
	97,72		
ar	98,54	97,13	NA
	95,11		

Tabela A 9 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 8 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	85,77	87,25	0,0079
	86,02		
	89,95		
	94,05		
N ₂	93,79	93,38	0,1928
	92,30		
	93,23		
O ₂	91,78	92,8	0,0883
	93,40		
ar	96,21	94,79	NA
	93,83		
	94,35		

Tabela A 10 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 10 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	86,31	84,76	0,0008
	85,07		
	82,91		
	93,41		
N ₂	92,41	92,68	0,0297
	92,25		
	92,47		
O ₂	92,24	92,01	0,0081
	91,32		
ar	94,10	94,19	NA
	93,77		
	94,71		

Tabela A 11 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor Flotigam 5806 em pH 10 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	87,43	87,63	0,0057
	87,47		
	87,98		
	96,40		
N ₂	97,31	96,89	0,4351
	96,97		
	92,76		
O ₂	95,59	94,25	0,4663
	94,41		
ar	94,90	95,6	NA
	93,49		
	98,42		

Tabela A 12 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	70,01	70,59	0,0011
	69,69		
	72,09		
	85,04		
N ₂	76,57	81,46	0,6862
	82,77		
	78,38		
O ₂	79,29	78,8	0,1819
	78,74		
ar	81,63	80,29	NA
	78,62		
	80,62		

Tabela A 13 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	71,39	72,79	0,0009
	75,01		
	71,95		
	92,93		
N ₂	91,80	93,29	0,0019
	95,15		
	85,97		
O ₂	86,50	86,96	0,0749
	88,41		
	85,71		
ar	84,50	84,46	NA
	83,16		

Tabela A 14 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 8 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	75,90	80,32	0,0452
	86,65		
	78,40		
	84,65		
N ₂	89,31	89,01	0,6149
	93,06		
	87,54		
O ₂	87,38	87,39	0,0958
	87,24		
	92,74		
ar	91,11	90,55	NA
	87,80		

Tabela A 15 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	68,73	68,99	0,0121
	65,43		
	72,82		
N ₂	51,46	52,82	0,0001
	54,49		
	52,51		
O ₂	63,05	76,31	0,6483
	78,66		
	87,20		
ar	77,67	79,83	NA
	82,09		
	79,72		

Tabela A 16 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	72,15	68,89	0,0028
	62,42		
	72,13		
N ₂	84,54	86,31	0,0438
	88,88		
	85,51		
O ₂	83,85	86,36	0,0424
	87,99		
	87,24		
ar	92,89	91,11	NA
	90,94		
	89,47		

Tabela A 17 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 9 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	88,40	85,32	0,0533
	82,23		
	85,33		
	88,60		
N ₂	83,12	85,4	0,0494
	84,49		
	86,85		
O ₂	91,94	90,15	0,4811
	91,66		
	88,96		
ar	94,80	91,99	NA
	92,19		

Tabela A 18 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	67,84	71,65	0,6348
	71,23		
	75,88		
	78,55		
N ₂	75,44	78,84	0,0532
	82,54		
	91,06		
O ₂	90,46	90,65	0,0001
	90,42		
	72,56		
ar	74,33	72,9	NA
	71,82		

Tabela A 19 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	76,88	77,35	0,0031
	79,98		
	75,18		
	82,87		
N ₂	82,71	83,44	0,0144
	84,74		
	73,45		
O ₂	73,33	73,51	0,0001
	73,76		
	87,87		
ar	89,78	88,09	NA
	86,62		

Tabela A 20 - Resultados Planejamento Experimental 1 com coletor óleo de arroz em pH 10 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	86,57	84,72	0,3589
	78,47		
	89,11		
	94,59		
N ₂	93,52	94,16	0,0663
	94,39		
	90,68		
O ₂	82,23	88,26	0,9075
	91,85		
	86,00		
ar	92,96	88,72	NA
	87,20		

Tabela A 21 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	11,80	13,68	0,0165
	11,58		
	17,66		
	25,68		
N ₂	31,73	29,01	0,4909
	29,63		
O ₂	33,72	32,21	0,1919
	35,48		
	27,44		
ar	24,08	26,64	NA
	31,81		
	24,03		

Tabela A 22 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	17,98	17,6	0,0009
	17,64		
	17,18		
	30,43		
N ₂	31,82	32,52	0,6072
	35,29		
O ₂	35,62	31,39	0,9881
	32,48		
	26,09		
ar	32,69	31,35	NA
	33,04		
	28,31		

Tabela A 23 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 8 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	19,47	19,96	0,0123
	20,15		
	20,25		
	28,70		
N ₂	27,08	27,31	0,3175
	26,15		
	25,02		
O ₂	29,23	26,31	0,2398
	24,65		
	26,20		
ar	34,25	30,09	NA
	29,85		

Tabela A 24 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	18,20	19,38	0,0005
	20,33		
	19,60		
	22,93		
N ₂	25,63	25,32	0,0005
	27,40		
	16,52		
O ₂	17,64	16,33	0,0034
	14,83		
	10,41		
ar	7,91	9,4	NA
	9,88		

Tabela A 25 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	19,39	18,76	0,0104
	17,92		
	18,98		
	18,82		
N ₂	18,34	18,45	0,0051
	18,20		
	19,10		
O ₂	19,05	20,03	0,0198
	21,96		
	15,59		
ar	16,09	16,17	NA
	16,84		

Tabela A 26 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	16,63	18,48	0,0099
	19,24		
	19,58		
	9,16		
N ₂	9,26	9,19	0,0005
	9,17		
	27,82		
O ₂	26,96	28,24	0,758
	29,93		
	31,07		
ar	25,61	27,59	NA
	26,11		

Tabela A 27 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 8 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	6,96	5,68	0,0052
	4,78		
	5,30		
N ₂	24,68	25,54	0,0011
	25,52		
	26,41		
O ₂	21,14	20,82	0,0057
	20,57		
	20,73		
ar	13,45	13,75	NA
	16,14		
	11,67		

Tabela A 28 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 10 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	8,81	8,07	0,0215
	5,40		
	10,00		
N ₂	28,52	26,51	0,0016
	25,89		
	25,13		
O ₂	27,47	23,98	0,0243
	19,48		
	25,02		
ar	13,97	14,69	NA
	16,99		
	13,12		

Tabela A 29 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo SDBS em pH 10 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	8,20	9,05	0,0107
	9,09		
	9,86		
	25,49		
N ₂	27,23	26,66	0,0008
	27,25		
	34,38		
O ₂	26,83	28,95	0,0089
	25,66		
	13,15		
ar	17,11	14,82	NA
	14,19		

Tabela A 30 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-0,76	-0,61	0,0018
	0,24		
	-1,31		
	2,09		
N ₂	2,27	2,98	0,1238
	4,60		
	13,81		
O ₂	13,43	13,89	0,0002
	14,45		
	4,25		
ar	6,13	4,94	NA
	4,44		

Tabela A 31 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-0,92	0,11	0,0017
	0,21		
	1,04		
	4,98		
N ₂	2,38	4,05	0,0618
	4,78		
	9,34		
O ₂	10,27	9,91	0,0155
	10,11		
ar	8,24	6,85	NA
	6,27		
	6,03		

Tabela A 32 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 8 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-1,87	-1,6	0,0012
	-1,74		
	-1,20		
	4,26		
N ₂	5,53	4,97	0,7557
	5,12		
	14,42		
O ₂	11,21	12,26	0,0045
	11,14		
ar	4,71	4,69	NA
	3,40		
	5,97		

Tabela A 33 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-1,18	-1,19	0,0001
	-0,96		
	-1,45		
	-0,10		
N ₂	-0,10	-0,13	0,0001
	-0,21		
	24,88		
O ₂	22,88	24,32	0,0001
	25,21		
	8,06		
ar	8,75	8,36	NA
	8,26		

Tabela A 34 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-1,32	-0,93	0,0001
	-0,92		
	-0,54		
N ₂	0,82	1,00	0,0001
	0,88		
	1,31		
O ₂	23,87	24,42	0,0001
	24,08		
	25,32		
ar	9,23	8,06	NA
	7,40		
	7,55		

Tabela A 35 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 9 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-0,61	-0,26	0,0001
	-0,70		
	0,51		
	0,74		
N ₂	1,76	1,09	0,0002
	0,79		
	26,50		
O ₂	23,91	24,16	0,0004
	22,07		
	8,51		
ar	9,78	8,77	NA
	8,02		

Tabela A 36 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-2,92	-2,9166	0,0000
	-2,91		
	-2,92		
N ₂	-0,69	-0,70	0,0000
	-0,71		
	-0,71		
O ₂	7,16	7,86	0,0000
	8,20		
	8,21		
ar	0,03	0,009	NA
	0,01		
	-0,01		

Tabela A 37 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-2,90	-2,91	0,0000
	-2,91		
	-2,91		
N ₂	-0,68	-0,70	0,0000
	-0,72		
	-0,71		
O ₂	8,62	8,24	0,0001
	7,11		
	8,98		
ar	0,15	0,18	NA
	0,18		
	0,20		

Tabela A 38 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Genagen em pH 10 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	-2,87	-2,87	0,0000
	-2,87		
	-2,88		
N ₂	-0,57	-0,59	0,0000
	-0,63		
	-0,57		
O ₂	10,90	9,76	0,0001
	8,57		
	9,80		
ar	-0,09	-0,07	NA
	-0,03		
	-0,08		

Tabela A 39 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	11,93	12,66	0,2999
	13,71		
	12,37		
	13,72		
N ₂	14,65	14,66	0,8138
	15,61		
	16,18		
O ₂	15,57	14,74	0,8555
	12,47		
	11,23		
ar	18,14	15,19	NA
	16,22		

Tabela A 40 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	11,30	12,61	0,0469
	13,02		
	13,51		
	15,00		
N ₂	15,64	13,48	0,4710
	9,82		
	11,72		
O ₂	14,59	12,08	0,1138
	9,93		
	14,42		
ar	14,58	15,01	NA
	16,03		

Tabela A 41 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 8 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	12,51	13,66	0,0774
	14,41		
	14,08		
N ₂	10,55	9,48	0,0086
	9,22		
	8,67		
O ₂	11,44	11,7	0,6730
	13,87		
	9,79		
ar	12,05	12,24	NA
	12,18		
	12,50		

Tabela A 42 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 8 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	4,61	4,16	0,0011
	4,46		
	3,41		
N ₂	10,59	9,11	0,0078
	9,57		
	7,16		
O ₂	15,06	11,72	0,0469
	8,42		
	11,68		
ar	22,58	19,09	NA
	17,17		
	17,52		

Tabela A 43 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 10 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	5,63	4,74	0,0009
	4,82		
	3,77		
N ₂	9,22	9,96	0,0200
	9,42		
	11,26		
O ₂	11,71	14,50	0,8208
	15,27		
	16,53		
ar	15,77	14,09	NA
	12,74		
	13,77		

Tabela A 44 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 9 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	2,87	3,78	0,0052
	2,85		
	5,63		
N ₂	9,32	10,92	0,2687
	12,19		
	11,26		
O ₂	18,01	20,47	0,0165
	22,18		
	21,25		
ar	11,92	13,02	NA
	11,34		
	15,78		

Tabela A 45 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 8 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	-1,19	-1,31	0,0009
	-1,44		
	-1,31		
N ₂	12,35	11,36	0,0001
	10,94		
	10,80		
O ₂	-0,33	-0,33	0,0035
	-0,32		
	-0,33		
ar	1,68	2,02	NA
	1,60		
	2,77		

Tabela A 46 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 10 mg/L.

Gás	<i>R</i> (%)	<i>R</i> (%) (média)	<i>p</i> (Statística)
CO ₂	1,99	2,27	0,3789
	1,86		
	2,98		
N ₂	11,23	11,39	0,0000
	11,14		
	11,80		
O ₂	-0,32	-0,32	0,0000
	-0,31		
	-0,33		
ar	2,91	2,67	NA
	2,31		
	2,78		

Tabela A 47 - Resultados Planejamento Experimental 2 com tensoativo Flotigor em pH 10 e concentração 12 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	7,40	9,13	0,0042
	8,83		
	11,17		
	12,06		
N ₂	11,19	11,64	0,0000
	11,68		
	-0,33		
O ₂	-0,31	-0,32	0,0000
	-0,32		
	2,81		
ar	2,62	2,69	NA
	2,65		

Tabela A 48 - Resultados Planejamento Experimental 3 com tensoativo SDBS em pH 9 e concentração 60 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	94,11	92,91	0,0000
	92,24		
	92,38		
	94,98		
N ₂	77,24	85,76	0,0044
	85,06		
	82,13		
O ₂	83,73	82,78	0,0000
	82,48		
	56,16		
ar	55,80	56,06	NA
	56,23		

Tabela A 49 - Resultados Planejamento Experimental 3 com tensoativo SDBS em pH 5 e concentração 60 mg/L.

Gás	R (%)	R (%) (média)	p (Statística)
CO ₂	96,73	95,86	0,2497
	96,23		
	94,63		
	96,00		
N ₂	93,66	92,31	0,9486
	87,28		
	81,31		
O ₂	80,82	82,54	0,0384
	85,48		
	97,29		
ar	90,95	92,05	NA
	87,92		

APÊNDICE B

Este apêndice apresenta os resultados obtidos na análise de FTIR, na forma de gráficos produzidos no *software* Origin®, cujo objetivo era a identificação de bandas de adsorção. As bandas fornecem a informação sobre a ocorrência, ou não, do fenômeno de adsorção entre o reagente utilizado, coletor ou tensoativo, e a partícula mineral.

Conforme pode ser verificado nas figuras a seguir, não foram observadas bandas de adsorção para os tensoativos trabalhados.

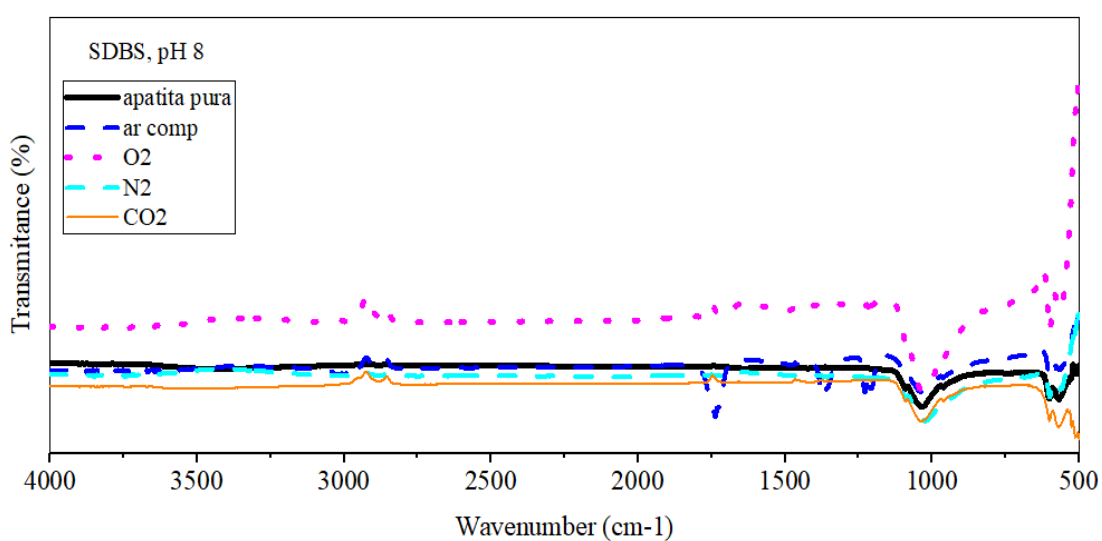


Figura B 1 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 8

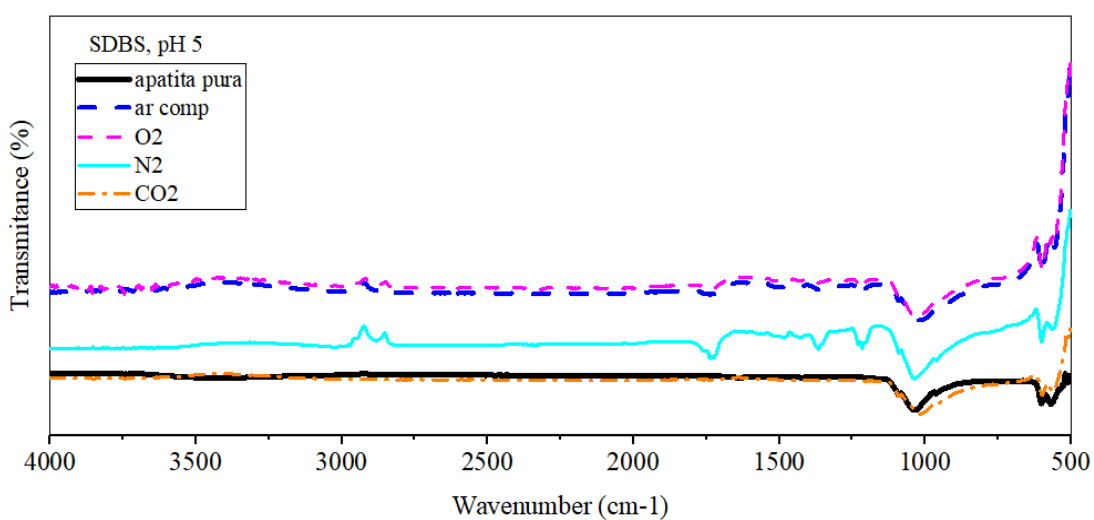


Figura B 2 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 5.

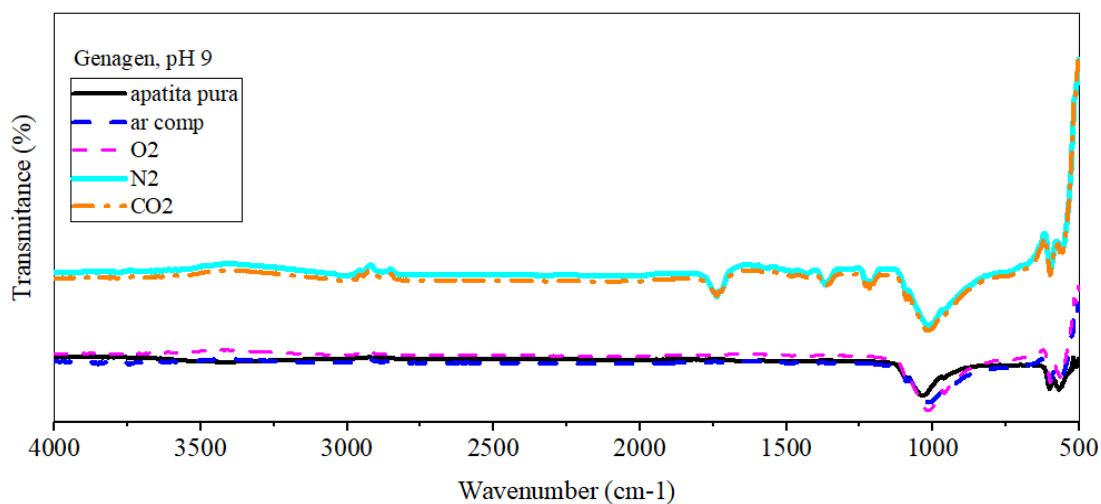


Figura B 3 - Resultados análise FTIR com Genagen em pH 9.

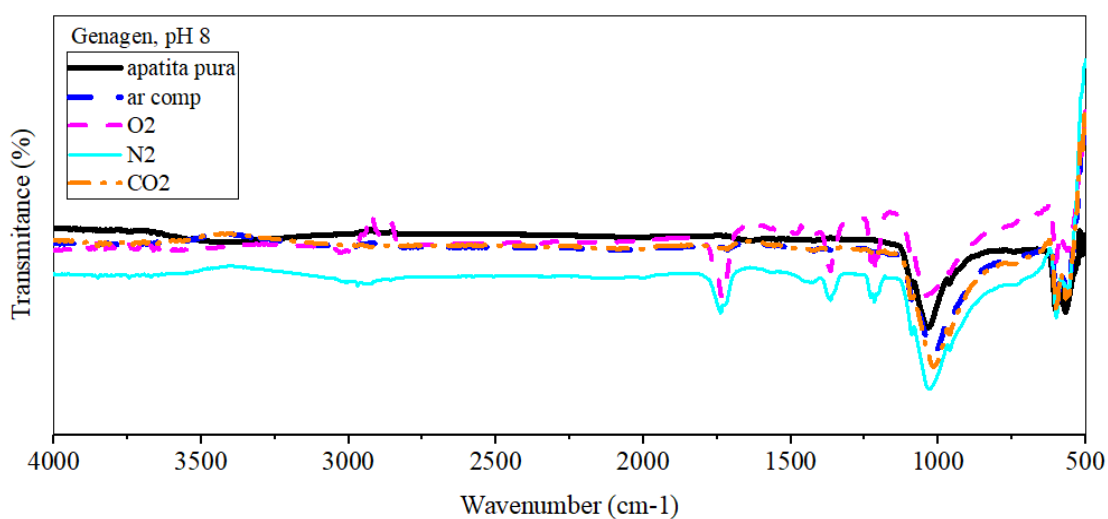


Figura B 4 - Resultados análise FTIR com Genagen em pH 8.

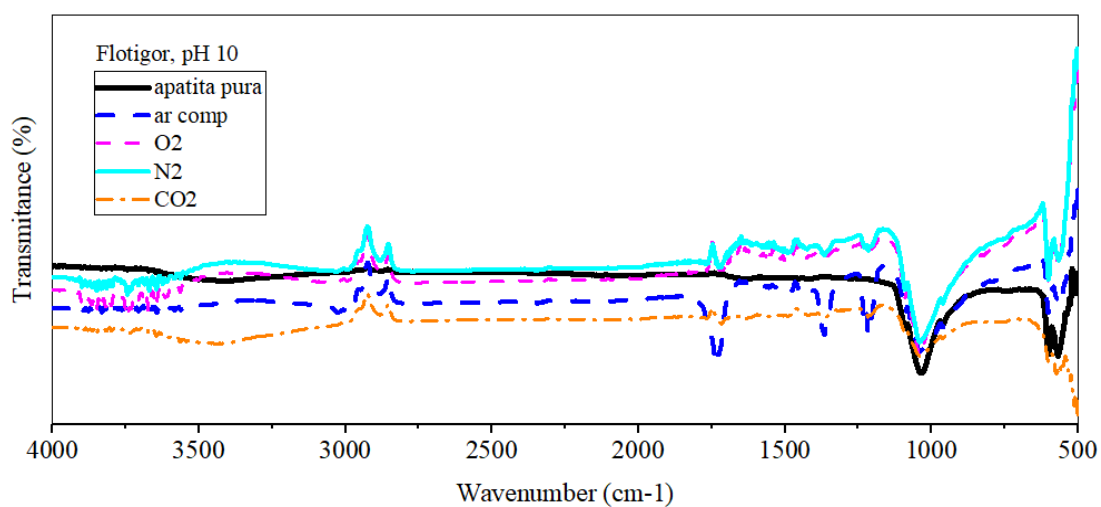


Figura B 5 - Resultados análise FTIR com Flotigor em pH 10.

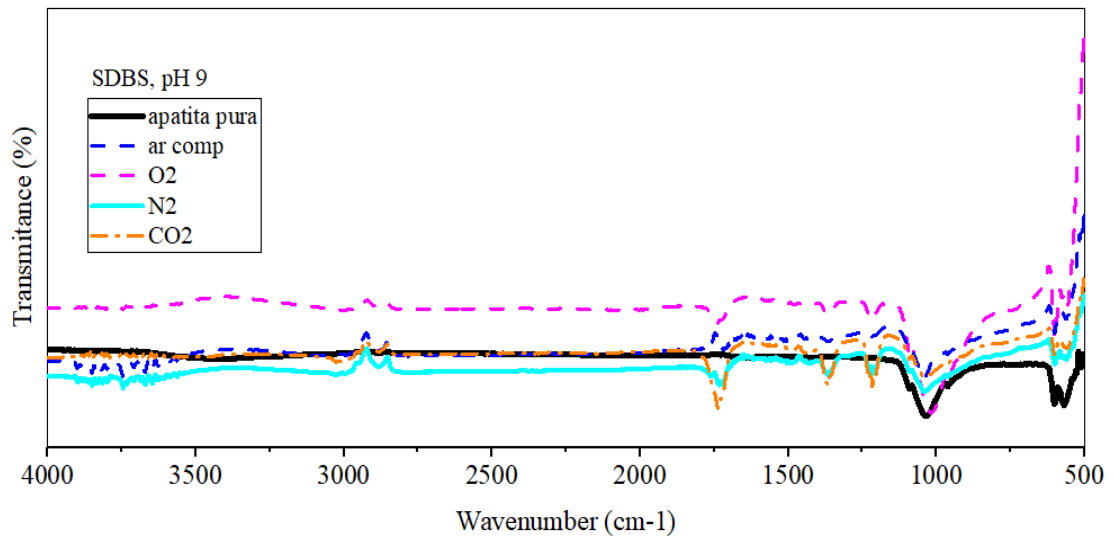


Figura B 6 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 9 e concentrações iniciais (8, 10 e 12 mg/L).

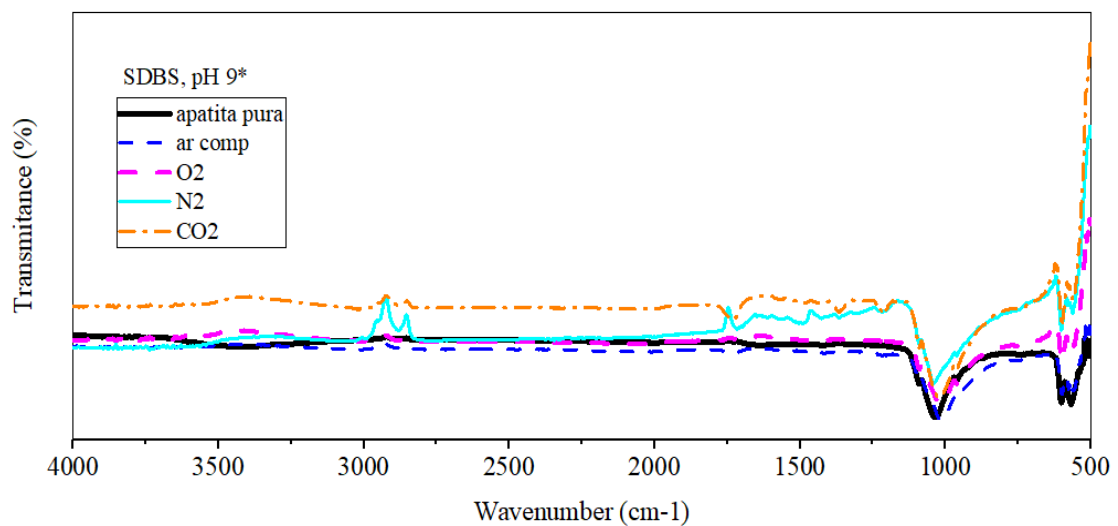


Figura B 7 - Resultados análise FTIR com SDBS em pH 9 e concentração de 60 mg/L, Planejamento Experimental 3.