



CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

MESTRADO PROFISSIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**AVALIAÇÃO DE FONTES GRAXAS ALTERNATIVAS NA FLOTAÇÃO ANIÔNICA DE  
MINÉRIO FOSFÁTICO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

*ADRIELE MÉRCIA ALVES SANTOS*

ARAXÁ-MG

2024

ADRIELE MÉRCIA ALVES SANTOS

**AVALIAÇÃO DE FONTES GRAXAS ALTERNATIVAS NA FLOTAÇÃO ANIÔNICA DE  
MINÉRIO FOSFÁTICO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

Orientador: Prof. Dr. Natal Junio Pires

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Henrique Santos

ARAXÁ-MG

2024

Santos, Adriele Mércia Alves.

S237a Avaliação de fontes graxas alternativas na flotação aniônica de minério fosfático utilizando planejamento fatorial / Adriele Mércia Alves Santos. – 2024.

115 f. : il.

Orientador: Prof. Natal Junio Pires.

Coorientador: Prof. Dr. Leandro Henrique Santos.

Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Araxá, 2024.

Bibliografia.

1. Beneficiamento de minérios – Teses. 2. Flotação – Teses. 3. Fosfatos – Minas e Mineração – Teses. I. Pires, Natal Junio. II. Santos, Leandro Henrique. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7

ADRIELE MÉRCIA ALVES SANTOS

## **AVALIAÇÃO DE FONTES GRAXAS ALTERNATIVAS NA FLOTAÇÃO ANIÔNICA DE MINÉRIO FOSFÁTICO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais — CEFET-MG, Campus Araxá, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Minas.

Aprovada em 05/02/2024 pela seguinte comissão examinadora

---

Prof. Dr. Natal Junio Pires

(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

---

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos

(Coorientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

---

Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Michelly de Oliveira Santos

PPGEMIN/CEFET-MG

---

Prof. Dr. Lucas Caixeta Gontijo

UFU-MG

ARAXÁ-MG

2024

**ATA DA 28ª DEFESA DE DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE MINAS – MESTRADO PROFISSIONAL**

Aos 05 (cinco) dias do mês de fevereiro do ano de 2024 (dois mil e vinte quatro), às 08h30min (oito horas e trinta minutos), em sessão on-line, via Microsoft Teams, CEFET-MG – Campus Araxá, foi instalada a Sessão Pública para a Defesa de Dissertação da Mestranda ADRIELE MÉRCIA ALVES SANTOS, sendo a banca examinadora composta pelo Prof. Dr. Natal Junio Pires (Presidente) – CEFET-MG, Prof. Dr. Leandro Henrique Santos (Coorientador) – CEFET-MG, Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelly dos Santos Oliveira (Membro interno) – CEFET-MG e Prof. Dr. Lucas Caixeta Gontijo (Membro externo) – UFU-MG.

Dando início aos trabalhos o(a) Presidente, com base no Regulamento do Programa e nas Normas que regem as Sessões de Defesa de Dissertação, concedeu à Mestranda ADRIELE MÉRCIA ALVES SANTOS, até 40 (quarenta) minutos para a apresentação do seu trabalho intitulado: “**AVALIAÇÃO DE FONTES GRAXAS ALTERNATIVAS NA FLOTAÇÃO ANIÔNICA DE MINÉRIO FOSFÁTICO UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL**”, na Área de Concentração: Engenharia de Minas e Linha de Pesquisa Processamento de Minério e Rejeitos. Terminada a exposição, o Presidente da Banca examinadora passou a arguição da candidata pelos membros da banca examinadora. Dando continuidade, ainda de acordo com as normas que regem a Sessão, o(a) Presidente solicitou aos presentes que se retirassem do recinto para que a banca examinadora procedesse à análise e decisão, anunciando, a seguir, publicamente, que a Mestranda foi aprovada, por unanimidade. Para constar, foi lavrada a presente ATA que, após aprovada, vai assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela Mestranda.

Araxá-MG, 05 de fevereiro de 2024.

Documento assinado digitalmente  
 **NATAL JUNIO PIRES**  
Data: 05/02/2024 11:53:12-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Natal Junio Pires

(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Documento assinado digitalmente  
 **LEANDRO HENRIQUE SANTOS**  
Data: 05/02/2024 18:38:27-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos

(Coorientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Documento assinado digitalmente  
 **MICHELLY DOS SANTOS OLIVEIRA**  
Data: 05/02/2024 18:01:09-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Michelly de Oliveira Santos

PPGEMIN/CEFET-MG

Documento assinado digitalmente  
 **LUCAS CAIXETA GONTIJO**  
Data: 05/02/2024 16:08:42-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Lucas Caixeta Gontijo

UFU-MG

Documento assinado digitalmente  
 **ADRIELE MERCIA ALVES SANTOS**  
Data: 05/02/2024 19:04:13-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Adrielle Mércia Alves Santos

Discente do PPGEMIN – Mestranda

Dedico a toda força egrégora de luz que contribuiu para que tudo isso ocorresse. A meu Paiho, Edno dos Santos, que por toda vida lutou pela educação e me entregou o Amor mais puro e verdadeiro dessa vida. A minha mãe, Adriana Marcia, que do seu jeito, trouxe cuidado e resiliência de toda uma vida. Gratidão!

## Agradecimentos

O primeiro agradecimento é para Deus e à Nossa Senhora Aparecida que sempre estiveram no meu caminho, me dando força para lutar pelos meus sonhos.

À toda força egrégora de luz, meus ancestrais e orixás, em especial, Iansã, que trouxe tua força à minha vida, que por vezes, foi um campo de batalha! Eparrey Oyá!

Ao meu Pai, Edno dos Santos, que lutou por tudo isso, pelos ensinamentos, pelo cuidado, por ser meu companheiro de caminhada, de vida, por ser meu primeiro professor, meu primeiro gestor, que me fez a guerreira que sou. Por me trazer o sentido da vida no Amor mais puro e eterno entre uma Filha e um Pai!

À minha mãe, Adriana Marcia, que com o tempo pude entender sem julgar, sua história, sua dor, suas honras, sua resiliência e sua caminhada nessa vida.

Aos meus irmãos Everton, Emily e Adna, a minha gratidão!

Em especial, aos meus sobrinhos Enzo e Antony, pelo tamanho amor que sinto por eles.

Ao meu companheiro de estrada, José de Brito, pelo grande apoio, ajuda, paciência e amor.

Aos meus orientadores pelo grande apoio, acompanhamento, paciência, suporte e ensinamentos ao longo da realização da nossa pesquisa. Ao meu orientador Natal Junio, por ser minha primeira referência na instituição, grande pessoa, grande professor, das melhores aulas que tive na minha vida acadêmica, que carregarei sempre como inspiração de profissional! Ao meu coorientador Leandro Henrique pelo grande professor, orientador, parceiro, amigo que se tornou, com meu extremo respeito e carinho!

Aos meus parceiros de laboratório Lucas, Maria Gabriela e Sofia, dos quais abri caminhos, para que também abram caminhos e aumentem essa grande rede do bem.

À equipe da coordenação do Mestrado, Campus Araxá, pelo apoio, concessão da bolsa de mestrado no momento inicial do curso, que foi fundamental neste processo.

Às inúmeras pessoas que contribuíram neste caminho que estou trilhando, que apoiaram e ajudaram, desde a minha infância.

A todos, um “cheiro” no coração, com eterna Gratidão!

*“[...] Este é o exemplo da vida  
Para quem não quer compreender  
Nós devemos ser o que somos  
Ter aquilo que bem merecer  
Nós devemos ser o que somos  
Ter aquilo que bem merecer [...]”*

*(Estrada da Vida, Milionário e José Rico).*

## Resumo

Minério fosfático é o principal insumo para produção de fertilizantes fosfatados, apresentando como mineral-minério a apatita, além de minerais de ganga, como silicatos e carbonatos. Para a produção de fertilizantes, o minério fosfático é submetido a operações unitárias dentro do tratamento de minérios. Dentre elas, podem ser citadas a flotação, para a obtenção do concentrado fosfático. A flotação é o principal método de concentração aplicado a este minério. Contudo, algumas tipologias de minério fosfático apresentam dificuldade de flotação devido, principalmente, à similaridade do comportamento da apatita, dolomita e calcita frente ao mecanismo aplicado. Diante disso, são realizados vários estudos que buscam rotas, avaliando reagentes e outras variáveis operacionais de flotação, para obter seletividade e eficiência nesta etapa. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo principal avaliar fontes alternativas de coletores aniônicos (óleo de andiroba e manteiga de bacuri) para a flotação, bem como outras variáveis importantes no processo, através do planejamento fatorial completo, no sentido de encontrar as variáveis significativas. Para isto, a amostra mineral, que se apresentava pré-preparada, foi peneirada em uma peneira de 20#, e posteriormente em 65#, deslamada e caracterizada (análise granulométrica via peneiramento a úmido e picnometria a gás), além também da análise química e mineralógica. Após essa etapa foram realizados os ensaios de flotação (24 ensaios), a fim de se fazer uma avaliação acerca das variáveis selecionadas para o estudo (A: tipo de coletor, B: dosagem de coletor, C: dosagem de depressor e D: pH). Os testes de forma geral apresentaram baixa espumação. Com isso, as recuperações mássica e metalúrgicas obtidas foram relativamente baixas, com valores variando de 0,29% a 45,23% para primeira, e 0,03% a 82,00%, para a segunda. O teor de  $P_2O_5$  atingiu valores mais significativos, chegando a 34,28% em seu valor máximo. Os ensaios com melhores resultados de teor de  $P_2O_5$  e recuperação mássica e metalúrgica foram aqueles em que se utilizou o óleo de andiroba em pH 6. A análise estatística confirmou tal resultado, trazendo o tipo de coletor e pH como variáveis significativas, assim como evidenciou que as faixas de domínio dos fatores podem ser alteradas, dado que os resultados indicaram que as respostas podem ser melhoradas caso se escolha um pH em torno de 6 e se utilize altas dosagem de coletor. Os resultados também levantaram a hipótese de que os ensaios foram provavelmente prejudicados pela baixa espumação na flotação, o que seria provavelmente consequência do seu processo de saponificação (alcoólica a quente). Os resultados encontrados apontam que tais fontes graxas apresentam grande potencial de aplicação aos processos de flotação, e investigações futuras poderão indicar as condições ótimas para as variáveis estudadas, possibilitando assim suas otimizações como coletores de apatita.

**Palavras-chave:** Minério Fosfático. Flotação Aniônica. Fontes Graxas Amazônicas. Coletores. Planejamento Fatorial.

## Abstract

Phosphate ore is the main input for the production of phosphate fertilizers, with apatite as the ore mineral, in addition to gangue minerals, such as silicates and carbonates. For the production of fertilizers, phosphate ore is subjected to unit operations within the ore treatment. Among them, flotation can be mentioned, to obtain phosphate concentrate. Flotation is the main concentration method applied to this ore. However, some types of phosphate ore present difficulty in flotation, mainly due to the similarity in the behavior of apatite, dolomite and calcite in relation to the applied mechanism. In view of this, several studies are carried out that seek routes, evaluating reagents and other flotation operational variables, to obtain selectivity and efficiency in this stage. In this context, the main objective of the present work was to evaluate alternative sources of anionic collectors (andiroba oil and bacuri butter) for flotation, as well as other important variables in the process, through complete factorial planning, in order to find the significant variables. For this, the mineral sample, which was pre-prepared, was sieved on a 20# sieve, and later on a 65# sieve, mudded and characterized (particle size analysis via wet sieving and gas pycnometry), in addition to the chemical and mineralogical analysis. After this stage, flotation tests were carried out (24 tests), in order to make an assessment of the variables selected for the study (A: Type of collector, B: Collector dosage, C: Depressant dosage and D: pH). The tests generally showed low foaming. As a result, the mass and metallurgical recoveries obtained were relatively low, with values varying from 0.29% to 45.23% for the first, and 0.03% to 82.00%, for the second. The  $P_2O_5$  content reached more significant values, reaching 34.28% at its maximum value. The tests with the best results in  $P_2O_5$  content and mass and metallurgical recovery were those in which andiroba oil was used at pH 6. Statistical analysis confirmed this result, bringing the type of collector and pH as significant variables, as well as showing that the domain ranges of the factors can be changed, given that the results indicated that the responses can be improved if a pH around 6 is chosen and high dosages of collector are used. The results also raised the hypothesis that the tests were probably hampered by low foaming during flotation, which would probably be a consequence of its saponification process (hot alcoholic). The results found indicate that such grease sources have great potential for application to flotation processes, and future investigations may indicate the optimal conditions for the variables studied, thus enabling their optimization as apatite collectors.

**Keywords:** Phosphatic Ore. Anionic Flotation. Amazon Grease Sources. Collectors. Factorial Design.

## Lista de Figuras

Figura 2.1	Fruto/semente (à esquerda) e árvore (à direita) de bacuri amazônico. . . . .	24
Figura 2.2	Fruto de andiroba <i>in natura</i> . . . . .	25
Figura 2.3	(A) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofílica. (B) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica. . . . .	28
Figura 2.4	Balanço de forças interfaciais em equilíbrio de uma gota líquida apoiada em uma superfície sólida. . . . .	28
Figura 2.5	Formas das gotas de água e valores de ângulo de contato em sólidos de diferentes hidrofobicidades. . . . .	30
Figura 2.6	(A) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica. (B) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofílica. . . . .	30
Figura 2.7	Efeito do trabalho de coesão do líquido e do trabalho de adesão do líquido ao sólido na molhabilidade de um sólido. . . . .	33
Figura 2.8	Balanço de forças interfaciais em equilíbrio de uma bolha imersa em água e apoiada numa superfície sólida. . . . .	35
Figura 2.9	Partícula aderida à bolha. . . . .	35
Figura 2.10	Representação esquemática da interação partícula-bolha e sua adesão ou não em função do $\theta_{\text{crítico}}$ . . . . .	36
Figura 2.11	Tensões superficiais de 3 diferentes surfactantes em função da concentração. . . . .	37
Figura 2.12	Esquema de uma flotação em célula mecânica. . . . .	41
Figura 2.13	Estrutura molecular do oleato de sódio. . . . .	42
Figura 2.14	Interação entre surfactante-partícula-bolha. . . . .	43
Figura 2.15	(A) Gota de água sobre uma superfície hidrofóbica. (B) Gota de água em uma superfície hidrofóbica com surfactante. . . . .	43
Figura 2.16	Estruturas da amilose e amilopectina. . . . .	46
Figura 2.17	Mina de minério fosfático Mosaic – Catalão-GO. . . . .	47

Figura 2.18	Curvas de microflotação para distintos tipos de apatita em concentração de $2,5 \times 10^{-5}$ mol/L em oleato de sódio. . . . .	50
Figura 2.19	Dupla camada elétrica da superfície da calcita representada em presença de água e NaCl. . . . .	51
Figura 2.20	Cálculo de especiação de superfície da dolomita (0,01 mol/L NaCl, $10^{-3}$ M de $\text{Ca}^{2+}$ e $\text{Mg}^{2+}$ em equilíbrio com $\text{pCO}_2 = 10^{-3,5}$ atm. . . . .	52
Figura 2.21	Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes no teor e na recuperação de $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	54
Figura 2.22	Utilização de Hidrocol (à esquerda), e óleo de andiroba (à direita). . . . .	57
Figura 2.23	Esquema geral de um processo ou sistema a ser investigado. . . . .	59
Figura 2.24	Metodologia univariada com diferentes valores de tempo e temperatura fixa. . . . .	64
Figura 2.25	Metodologia univariada com diferentes valores de temperatura e tempo fixo. . . . .	64
Figura 2.26	Experimento de otimização usando o método de um fator de cada vez. . . . .	65
Figura 3.1	Esquema com as etapas realizadas no trabalho. . . . .	69
Figura 3.2	Peneiramento da amostra em 65#. . . . .	70
Figura 3.3	Deslamagem da amostra. . . . .	70
Figura 3.4	Desagregação do material seco. . . . .	71
Figura 3.5	Homogeneização e quarteamento da amostra mineral. . . . .	72
Figura 3.6	Procedimento para realização da picnometria. . . . .	73
Figura 3.7	Peneiramento a úmido. . . . .	75
Figura 3.8	Reagentes coletores utilizados. . . . .	80
Figura 3.9	Reagentes coletores e depressor preparados. . . . .	80
Figura 3.10	Célula de flotação CDC. . . . .	81
Figura 4.1	Curva granulométrica da amostra mineral. . . . .	86
Figura 4.2	Bolhas formadas durante a realização dos ensaios de flotação. . . . .	87
Figura 4.3	Análise química da alimentação. . . . .	91
Figura 4.4	Recuperação mássica dos concentrados. . . . .	91
Figura 4.5	Recuperação metalúrgica dos concentrados. . . . .	92
Figura 4.6	Gráficos de efeitos padronizados para recuperação mássica. . . . .	93
Figura 4.7	Gráficos de efeitos padronizados para recuperação metalúrgica. . . . .	93
Figura 4.8	Gráfico de Contorno para Recuperação Mássica. . . . .	94
Figura 4.9	Gráfico de contorno para recuperação metalúrgica. . . . .	94

Figura 4.10	Resultados comparativos entre concentrado e rejeito: teor de $P_2O_5$ . . . . .	95
Figura 4.11	Gráficos dos efeitos padronizados para teor de $P_2O_5$ . . . . .	97
Figura 4.12	Gráfico de contorno para teor de $P_2O_5$ . . . . .	97
Figura 4.13	Recuperação metalúrgica e teor de $P_2O_5$ no concentrado. . . . .	98
Figura 4.14	Relação $CaO/P_2O_5$ para manteiga de bacuri. . . . .	100
Figura 4.15	Relação $CaO/P_2O_5$ para óleo de andiroba. . . . .	101
Figura 4.16	Relação $Fe_2O_3/P_2O_5$ para manteiga de bacuri. . . . .	102
Figura 4.17	Relação $Fe_2O_3/P_2O_5$ para óleo de andiroba. . . . .	103
Figura 4.18	Relação $Al_2O_3/P_2O_5$ para manteiga de bacuri. . . . .	104
Figura 4.19	Relação $Al_2O_3/P_2O_5$ para óleo de andiroba. . . . .	104
Figura 4.20	Teor de $MgO$ para manteiga de bacuri. . . . .	105
Figura 4.21	Teor de $MgO$ para óleo de andiroba. . . . .	105

## Lista de Tabelas

Tabela 1.1	Maiores consumidores mundiais de fertilizantes em 2020. . . . .	18
Tabela 2.1	Minerais naturalmente hidrofóbicos e seus ângulos de contato. . . . .	32
Tabela 2.2	Efeitos das impurezas contidas no fosfato, com seus respectivos níveis aceitáveis. . . . .	48
Tabela 2.3	Reagentes comumente utilizados na flotação de fosfato. . . . .	56
Tabela 3.1	Níveis dos fatores avaliados no planejamento fatorial. . . . .	76
Tabela 3.2	Expressões para interconversão de valores reais em valores codificados dos fatores. . . . .	77
Tabela 3.3	Matriz planejamento com valores reais e valores codificados para as variáveis/fatores explorados. . . . .	78
Tabela 3.4	Matriz planejamento com conjunto de experimentos aleatorizados. . . . .	79
Tabela 3.5	Dimensionamento das variáveis de flotação. . . . .	82
Tabela 4.1	Resultados dos ensaios de picnometria. . . . .	84
Tabela 4.2	Resultado da picnometria a gás. . . . .	85
Tabela 4.3	Análise granulométrica da amostra mineral. . . . .	86
Tabela 4.4	Resultados dos ensaios da análise química da alimentação. . . . .	88
Tabela 4.5	Relações $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ para a alimentação. . . . .	89
Tabela 4.6	Resultados da análise química dos concentrados obtidos. . . . .	90
Tabela 4.7	Resultados de análise para relações entre óxidos e $\text{P}_2\text{O}_5$ . . . . .	90

---

# Lista de Siglas e Abreviaturas

<b>BBD</b>	Box-Behnken Design
<b>CCD</b>	Central Composite Design
<b>CEFET</b>	Centro Federal de Educação Tecnológica
<b>CMC</b>	Carboxi Metil Celulose
<b>CMC</b>	Concentração Micelar Crítica
<b>CRA</b>	Comissão da Agricultura e Reforma Agrária
<b>DoE</b>	Design of Experiments
<b>DRX</b>	Difração de Raios-X
<b>EPE</b>	Empresa de Pesquisa Energética
<b>EUA</b>	Estados Unidos da América
<b>ICDD</b>	International Centre for Diffraction Data
<b>MSR</b>	Metodologia de Superfície de Resposta
<b>NIST</b>	National Institute of Standards and Technology
<b>PF</b>	Planejamento Fatorial
<b>pH</b>	Potencial Hidrogeniônico
<b>PMCM</b>	Pré-Concentração Micelar
<b>PPC</b>	Perda por calcinação
<b>PVA</b>	Álcool polivinílico
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>RSM</b>	Response Surface Methodology
<b>SAE-PR</b>	Secretaria Especial de Assuntos Estratégicos

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xi</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xiv</b>
<b>Lista de Siglas e Abreviaturas</b>	<b>xv</b>
<b>Sumário</b>	<b>xvi</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>16</b>
1.1 Tema . . . . .	16
1.2 Problematização . . . . .	17
1.3 Justificativa . . . . .	18
1.4 Hipótese . . . . .	21
1.5 Objetivos . . . . .	21
1.5.1 Objetivo Geral . . . . .	21
1.5.2 Objetivos específicos . . . . .	22
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>23</b>
2.1 Potencial frutífero e oleaginoso da Amazônia . . . . .	23
2.1.1 Bacuri — <i>Platonia insignis</i> . . . . .	23
2.1.2 Andiroba — <i>Carapa guianensis</i> . . . . .	25
2.2 Flotação . . . . .	26
2.2.1 Ângulo de contato e molhabilidade: aspectos termodinâmicos . . . . .	27
2.2.2 Ação dos surfactantes . . . . .	37
2.2.3 Detalhando um pouco mais as operações na flotação . . . . .	39
2.3 Principais reagentes empregados em flotação . . . . .	41
2.3.1 Coletores . . . . .	42
2.3.2 Espumantes . . . . .	43

2.3.3	Modificadores . . . . .	45
2.3.4	Depressores . . . . .	45
2.4	Flotação de minério fosfático e fatores de influência em sua operação . . . . .	47
2.4.1	Mineralogia . . . . .	50
2.4.2	Solubilidade dos minerais e sua carga de superfície . . . . .	50
2.4.3	Tamanho da partícula . . . . .	53
2.4.4	Reagentes de Flotação de Minério Fosfático . . . . .	53
2.5	Planejamento de experimentos . . . . .	58
2.5.1	Planejamentos fatoriais . . . . .	59
2.5.2	Metodologia de Superfície de Resposta (MSR) . . . . .	60
2.6	Comparando métodos univariados e multivariados . . . . .	62
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>67</b>
3.1	Materiais e Procedimentos . . . . .	67
3.1.1	Preparação da amostra . . . . .	68
3.1.2	Deslamagem . . . . .	68
3.1.3	Picnometria . . . . .	71
3.1.4	Análise Granulométrica . . . . .	74
3.1.5	Separação Magnética . . . . .	75
3.2	Planejamento e Execução dos Ensaios de Flotação . . . . .	75
3.2.1	Organização da Matriz Planejamento . . . . .	76
3.2.2	Preparação de Reagentes . . . . .	77
3.2.3	Ensaios de flotação . . . . .	80
3.3	Análise dos dados . . . . .	82
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>84</b>
4.1	Resultados da caracterização da amostra de minério fosfático . . . . .	84
4.1.1	Picnometria . . . . .	84
4.1.2	Análise granulométrica . . . . .	85
4.2	Ensaios de Flotação . . . . .	87
4.2.1	Análise química da alimentação . . . . .	87
4.2.2	Recuperações mássicas e metalúrgicas . . . . .	90
4.2.3	Teor de $P_2O_5$ . . . . .	95

4.2.4	Relações $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ e $\text{MgO}$ . . . . .	99
<b>5</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	<b>106</b>
	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS . . . . .	108
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS . . . . .	109

# INTRODUÇÃO

Neste tópico serão abordados conceitos teóricos e informações importantes para o entendimento deste trabalho. Serão apresentados o tema, o problema, a justificativa, a hipótese e por fim, objetivos gerais e específicos da investigação realizada.

## 1.1 Tema

Os fertilizantes fosfatados, muito utilizados na agricultura, possuem como matéria-prima a rocha fosfática. Esta contém, como mineral-minério, a apatita,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})^1$ , que é acompanhada por um conjunto mineralógico complexo, quando proveniente de depósitos de origem ígnea, muito comuns no Brasil. No caso de minérios fosfáticos acompanhados de ganga carbonatada, há vários métodos de concentração registrados na literatura, como calcinação e lixiviação, separação magnética, separação em meio denso, dentre outros. Contudo o método mais utilizado, com grande versatilidade de aplicação em diferentes tipos de minérios, é a flotação (SOUZA *et al.*, 2014; NUNES e PERES, 2011).

A flotação, quando aplicada ao “Tratamento de Minérios”, é uma operação unitária que objetiva concentrar os minerais de interesse separando o mineral-minério dos minerais de ganga<sup>2</sup>. A propriedade diferenciadora que permite essa separação é a característica de superfície dos minerais (hidrofobicidade e hidrofiliçidade). Partículas hidrofóbicas possuem a superfície apolar, e as partículas hidrofílicas possuem superfície polar, estas últimas possuindo afinidade relativamente grande pela água. Desta forma, a seletividade do processo está atrelada ao grau de hidrofobicidade<sup>3</sup> da superfície dos minerais (PERES e ARAÚJO, 2006).

---

<sup>1</sup> F, Cl e (OH) podem substituir um ao outro. Dependendo da dominância de qualquer um desses ânions adicionais, distinguem-se a fluorapatita, a variedade mais difundida, a clorapatita e a hidroxiapatita.

<sup>2</sup> Minerais de ganga referem-se aos minerais indesejados e não economicamente valiosos que estão presentes em uma determinada rocha ou depósito mineral. Eles podem incluir uma variedade de substâncias, como quartzo, calcita, feldspato, mica e outros materiais que não têm valor comercial significativo. A presença de minerais de ganga pode afetar a eficiência do processo de extração e beneficiamento.

<sup>3</sup> O uso da palavra “grau” aqui é no sentido de salientar que não há uma fronteira rígida que separe de forma

## 1.2 Problematização

Os depósitos de rocha fosfática que se encontram no Brasil são majoritariamente ígneos, com pequena participação de depósitos de origem sedimentar. Um dos mais importantes depósitos desse tipo é o Complexo Alcalino Carbonatítico, que pode ser encontrado em diversas localidades como Catalão-GO, Tapira-MG, Araxá-MG e Patrocínio-MG. Estes depósitos estão associados aos carbonatitos<sup>4</sup>, que são rochas compostas por agregações mineralógicas, como a dolomita e calcita, dentre outras (LOUREIRO, MONTE e NASCIMENTO, 2005).

Na região oxidada e homogênea do manto intempérico ocorreu a exploração inicial. Ao longo do tempo, essa exploração avançou, se aproximando da rocha fresca, que consiste numa região de baixo teor e com variações químicas e físicas. Isso impacta a eficiência dos processos de beneficiamento desse material, ocasionando baixos rendimentos e prejudicando seus concentrados de fosfato obtidos (GRASSO, 2015).

Essas mudanças verificadas nos depósitos geram dificuldades no processo de concentração, exigindo adaptações para possibilitar seu beneficiamento. Tal preocupação é importante, pois coloca como desafio a necessidade de ampliação da vida útil da mina, exigindo desenvolvimento de tecnologias, otimização de processos, busca de reagentes adequados, para que o recurso, em que pese todas as dificuldades, possa ser — melhor — utilizado (GRASSO, 2015; BENITE, 2015).

Nesse sentido, outro fator que prejudica a flotação desse tipo de minério é a similaridade entre as características de superfícies de apatita e carbonatos, o que dificulta a seletividade do processo. Esse fator, juntamente com o baixo teor de apatita, complexidade mineralógica e baixo grau de uniformidade, prejudica o aproveitamento econômico desse recurso (SIS e CHANDER, 2003; GUIMARÃES, LIMA e OLIVEIRA, 2004).

Diante disso, vários estudos buscam por reagentes capazes de concentrar o minério fosfático com ganga carbonatada de forma eficiente, de forma a buscar uma maior seletividade na operação. Souza *et al.* (2014) avaliaram alguns reagentes depressores, como amido de milho e mandioca, na flotação de minério fosfático sílico-carbonatado. Carneiro (2018) e Carneiro *et al.*

---

absoluta o que é hidrofílico do que é hidrofóbico em termos químicos. Em vez disso, podemos pensar em termos de uma escala contínua de polaridade, ou seja, é mais preciso considerar a polaridade como uma escala onde, no caso de partículas, algumas superfícies são mais polarizadas do que outras.

<sup>4</sup> O termo “carbonatito” refere-se a uma rocha ígnea composta principalmente de carbonatos, especialmente calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ].

(2021) também avaliaram 6 reagentes depressores, dentre eles um resíduo amiláceo, aplicando-o em minério fosfático sílico-carbonatado e ultrafino, respectivamente. Oliveira *et al.* (2019) e Martins *et al.* (2019) procederam a um estudo fundamental, avaliando óleos amazônicos, como reagentes coletores potenciais na flotação. Todos esses exemplos mostram o grande esforço pela busca de concentração de minérios complexos, através do uso de reagentes, em especial, oriundos de resíduos dos processos industriais. Segundo Chen, Xu e Chen (2020), este tem sido um ponto de atenção das pesquisas atuais devido ao potencial de poluição ambiental que alguns insumos industriais apresentam, tornando crucial e necessária a busca por reagentes alternativos.

### 1.3 Justificativa

O Brasil é um dos maiores consumidores de fertilizantes do mundo, uma vez que este parâmetro está atrelado diretamente ao desempenho da agricultura. Apesar da importância dos fertilizantes na sua posição de destaque agrícola no mundo, a produção nacional ainda não atende à sua própria demanda. Assim, grande parte desse consumo é atendido pela importação, justificando a necessidade do aumento da produção nacional deste insumo tão estratégico para agricultura, visando reduzir a dependência internacional. Essa produção é atendida, majoritariamente, pelo setor mineral (EPE, 2019; BENITE, 2015). A Tabela 1.1 apresenta os 4 maiores consumidores mundiais no ano de 2020.

Tabela 1.1 - Maiores consumidores mundiais de fertilizantes em 2020.

Posição	Nitrogênio - N	Fósforo - P	Potássio - K
1º	China	China	China
2º	Índia	Índia	Brasil
3º	EUA	Brasil	EUA
4º	Brasil	EUA	Índia

Fonte: Adaptado de SAE-PR.

Conforme se pode observar na Tabela 1.1, em termos de fósforo (P), o Brasil é o 3º maior consumidor a nível mundial, o que demonstra a importância deste macronutriente para a cadeia brasileira de fertilizantes.

Vale ressaltar também que, no Brasil, um dos grandes impulsionadores no crescimento da produção de fertilizantes é a produção de biodiesel. Junto a isto, tem-se o aumento po-

pulacional e alta industrialização, há uma consequente elevação na demanda por alimentos, refletindo assim na necessidade de grande produção agrícola no que se refere à obtenção de alimentos. Dessa forma o incentivo por fontes de energia, em especial, os biocombustíveis, também foram amplificados (SINGH *et al.*, 2020), o que eleva sobremaneira a necessidade de se aumentar o quantitativo de produção agrícola, o que por consequência demandará ainda mais sobre a produção de fertilizantes.

Com estas considerações, mostra-se que o cenário atual do Brasil no que diz respeito à importância da produção de fertilizantes, é de uma necessidade crescente por matérias-primas para a produção deles. Tal fato justifica a busca por rotas e alternativas de obtenção dos insumos necessários, dentre eles o  $P_2O_5$ , crucial para este fim.

Esse incentivo também é apresentado por iniciativas governamentais. Em 2011, os dois assuntos foram tema de debates na Comissão da Agricultura e Reforma Agrária (CRA), onde foi colocada a posição do Brasil como um dos maiores produtores de alimentos do mundo, e sua dependência internacional para produção dos fertilizantes, via importação. Nesse cenário, também foi discutido o contexto de produção do biodiesel por pequenos e médios produtores. Esse tipo de discussões e iniciativas representam passos ao desenvolvimento sustentável, podendo influenciar na resolução de vários problemas nacionais (SENADO FEDERAL, 2011). Já em 2021, o governo lançou um estudo estratégico para a produção nacional de fertilizantes (SAE-PR, 2021).

Voltando à discussão dos fertilizantes, em 2022, foi feita uma estimativa que, para o ano de 2023, a safra de soja não poderia ser muito grande, tendenciando a números mais conservadores. No ano de 2019/20 foi obtida uma safra de 128,5 milhões e em 2020/21, 139,5 milhões. Dessa forma, o Departamento de Agricultura dos EUA estimou que a produção para 2022/23 seria de 149 milhões. Para estimar esse valor, o mercado não previa que haveria dificuldade dos produtores em adquirir fertilizantes. Tal dificuldade resultou da invasão da Ucrânia pela Rússia, sendo este último o segundo principal produtor de fertilizantes. Diante disso, o Brasil tentou negociar essa importação mesmo em um cenário de dúvida quanto à obtenção do insumo (BIODIESELBR, 2023).

Isso mostra mais uma vez, a influência que a obtenção de fertilizantes tem sobre a agricultura, o que por sua vez movimentará um grande mercado nacional e internacional, e que por vezes pode ser fortemente impactado caso um planejamento adequado não seja realizado, ou até mesmo frente a fatos não previstos como a situação de guerra citada anteriormente. Em contrapartida, a dependência externa do país para suprir a demanda deste insumo corrobora

para a complexidade de tal cenário (BIODIESELBR, 2023).

Diante desse contexto, a necessidade de incentivos para a produção de fertilizantes no Brasil é de grande importância, sendo essa a principal busca no setor mineral, já que o mesmo representa a principal fonte de matéria-prima para o insumo em questão (EPE, 2019; BENITE, 2015).

Dentre os macronutrientes presentes nos fertilizantes e que é fornecido pelo setor mineral, está o fósforo, obtido a partir de rochas fosfáticas. Suas reservas minerais se encontram concentradas em poucos países, tais como China, EUA e Brasil. Frente à crescente demanda mundial, novas reservas vêm sendo pesquisadas, contudo o teor de fósforo encontrado tem sido relativamente baixo. Além disso, há ocorrência de minerais de ganga — conforme já salientado em momento anterior —, que tornam cada vez mais desafiador o beneficiamento mineral. Para contornar essa situação novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, principalmente sobre o principal método empregado na concentração do minério fosfático, qual seja, a flotação (EPE, 2019; BENITE, 2015).

No caso do Brasil, essas reservas são tradicionalmente pobres em comparação às reservas de outros países, além de apresentar um alto nível de contaminantes, devido à sua origem ígnea. Com isso, a etapa de concentração apresenta várias perdas. Isso se deve especialmente à baixa seletividade do processo, onde apenas uma parcela de fósforo presente no minério fosfático é de fato recuperada. Mesmo havendo uma boa recuperação da apatita, o concentrado final será baixo, devido ao baixo teor apresentado pelo minério fosfático na alimentação do processo. Assim, frente à grande demanda nacional pelo insumo, o investimento em tecnologias e rotas de concentração mais eficientes é de suma importância para contornar os problemas até aqui relatados (EPE, 2019; BENITE, 2015).

A flotação de minério fosfático apresenta dificuldade em seu desempenho, devido à semelhança das características de superfície da apatita (mineral-minério que contém o fósforo) e dos minerais carbonatados (calcita e dolomita) presentes na rocha em questão. Assim, são realizados muitos estudos que buscam seletividade na concentração através do uso de reagentes utilizados na operação. Dentre esses reagentes que são estudados na busca dessa seletividade, estão os depressoires e os coletores<sup>5</sup>. Um exemplo desses estudos é apresentado por Souza et

---

<sup>5</sup> Coletores são reagentes químicos orgânicos que atuam seletivamente sobre a superfície de certos minerais, tornando-os repelentes a água, assegurando assim a ação das bolhas de ar, ou seja, “garantem” a interação entre estas últimas com a superfície mineral (aerofílica). Já os depressoires são compostos químicos (orgânicos ou inorgânicos) usados para incrementar a seletividade no processo de flotação, tornando hidrofílicos certos minerais, evitando assim a sua flotação, ou seja, evitam a sua interação com as bolhas de ar.

*al.* (2014), onde avaliaram alguns tipos de reagentes depressores na flotação de minério fosfático sílico-carbonatado.

Um outro estudo similar foi desenvolvido por Carneiro (2018), que utilizou 6 amidos de tipologias botânicas distintas na flotação do minério fosfático-sílico carbonatado. Além de estudos com depressores, há também estudos com uso de reagentes coletores, como o desenvolvido por Martins *et al.* (2019), que procedeu a uma análise exploratória acerca da preparação de reagentes coletores utilizando óleos de soja e de patauá. O estudo se distingue pela busca de uma nova fonte vegetal, no caso o óleo patauá, sobre o Hidrocol® (óleo de soja), que é um reagente tradicional na flotação de minério fosfático, além do ácido oleico. Este é um passo importante na busca de reagentes que, além de serem oriundos de fontes vegetais alternativas, possibilitam o uso de resíduos industriais, diminuindo assim possíveis impactos prejudiciais ao meio ambiente.

## 1.4 Hipótese

Diante do cenário apresentado através dos tópicos anteriores, esse trabalho pretende responder à seguinte pergunta norteadora: “A flotação aniônica direta do minério fosfático com óleos amazônicos é capaz de produzir um concentrado de apatita com teor e recuperação que atendam às especificidades de mercado?”. Para responder essa pergunta, pretende-se utilizar como hipótese, o emprego de reagentes alternativos e levantamento de variáveis/fatores significativos na operação, e assim obter um concentrado de apatita com teores e recuperações satisfatórios.

## 1.5 Objetivos

Neste tópico serão apresentados os objetivos geral e específicos deste trabalho.

### 1.5.1 Objetivo Geral

Avaliar o processo de flotação do minério fosfático com o uso reagentes alternativos e empregar a ferramenta quimiométrica planejamento fatorial para determinar quais são as variáveis significativas do processo.

### 1.5.2 Objetivos específicos

- Preparar e caracterizar a amostra mineral: realizar a deslamagem, homogeneização, quarteramento, peneiramento, picnometria e análise química via fluorescência de raios-X (XRF) e mineralógica via difração de raios-X (DRX);
- Selecionar variáveis principais que podem influir o processo;
- Realizar o planejamento fatorial com as variáveis selecionadas;
- Executar os ensaios de flotação conforme matriz do planejamento fatorial;
- Realizar a análise química quantitativa, via fluorescência de raios-X (XRF), dos produtos obtidos na flotação;
- Analisar estatisticamente os resultados da análise química e identificar os fatores significativos.

## REFERENCIAL TEÓRICO

Esse tópico abordará primeiramente alguns aspectos de apresentação das frutas que dão origem aos dois óleos estudados neste trabalho, seguido da exposição dos conceitos mais importantes no âmbito dos estudos sobre flotação, bem como os reagentes envolvidos neste processo. Por fim, é realizada uma breve abordagem sobre planejamento de experimentos, mais especificamente o planejamento fatorial.

### 2.1 Potencial frutífero e oleaginoso da Amazônia

A Amazônia é uma das regiões com maior biodiversidade do mundo, e isso se reflete na grande quantidade de frutas consumidas pela população da região. Sua rica biodiversidade, e seus frutos desempenham papéis essenciais na economia, indústria e medicina. Aqui estão alguns exemplos que destacam a importância econômica, industrial e medicinal de frutos diversos da Amazônia: Açaí (*Euterpe oleracea*), Cupuaçu (*Theobroma grandiflorum*), Bacaba (*Oenocarpus bacaba*), Camu-Camu (*Myrciaria dubia*), Bacuri (*Platonia insignis*), Andiroba (*Carapa guianensis*), etc., só para citar alguns (SMITH, 2023; RODRIGUES *et al.*, 2018).

Assim, a Amazônia abriga uma variedade incrível de frutas e sementes com potencial frutífero e oleaginoso. Muitas dessas frutas e sementes são fontes de óleos vegetais valiosos. Os dois últimos da lista apontada no parágrafo anterior, nos interessam diretamente no trabalho aqui realizado.

#### 2.1.1 Bacuri — *Platonia insignis*

O bacuri (*Platonia insignis*), uma fruta nativa da região amazônica, é uma planta que desempenha um papel significativo na vida das comunidades locais, oferecendo uma variedade de usos. A fruta em si possui uma polpa saborosa, apreciada por seu sabor singular e aroma agradável. Esta polpa é frequentemente utilizada na produção de sucos, sorvetes, do-

ces, geleias e licores, proporcionando uma fonte de alimento e potencial econômico para as comunidades que vivem na região (SHANLEY e MEDINA, 2005).

É facilmente reconhecido por seus frutos amarelos, do tamanho de laranjas, que aparecem frequentemente nos mercados urbanos e ao longo das estradas na foz do Amazonas durante a última parte da estação seca e início da estação chuvosa. Além do aspecto culinário, o bacuri também desempenha um papel na medicina tradicional, com algumas comunidades utilizando partes da planta, como a casca e as folhas, por suas supostas propriedades anti-inflamatórias e antissépticas (RODRIGUES *et al.*, 2018).

As sementes do bacuri não são desperdiçadas. Sua manteiga é extraída e utilizada na produção de cosméticos devido às suas propriedades hidratantes e emolientes para a pele. Além disso, as sementes são polidas e transformadas em belas contas para a confecção de joias artesanais, proporcionando oportunidades de geração de renda. A madeira do bacuri é valorizada na construção de casas e na produção de móveis, contribuindo para as necessidades estruturais das comunidades locais (SHANLEY e MEDINA, 2005).

A Figura 2.1 apresenta a fruta e semente do bacuri (à esquerda) e a fruta com árvore (à direita).

Figura 2.1 - Fruto/semente (à esquerda) e árvore (à direita) de bacuri amazônico.



Fonte: <https://pt.quora.com>.

Portanto, o bacuri não é apenas uma fruta saborosa, mas uma fonte multifacetada de recursos que desempenha um papel vital na subsistência, cultura e economia das comunidades que compartilham seu *habitat* na Amazônia (SHANLEY e MEDINA, 2005). Neste trabalho utilizou-se manteiga de bacuri como um potencial coletor para o minério fosfático no processo de flotação.

### 2.1.2 Andiroba — *Carapa guianensis*

A andiroba (*Carapa guianensis*), uma árvore nativa da Amazônia, desempenha um papel vital nas comunidades locais, proporcionando uma variedade de benefícios. O fruto da andiroba, conforme apresentado na Figura 2.2, contém sementes cujo óleo é amplamente utilizado por suas propriedades medicinais, sendo incorporado em pomadas e cremes devido às suas propriedades anti-inflamatórias e cicatrizantes (SHANLEY e MEDINA, 2005; CAVALCANTE, 1991). Em um estudo recente, Oliveira *et al.* (2018) demonstrou que algumas frações do óleo de andiroba, mostrou importante atividade sobre o patógeno (*Leishmania amazonensis*) causador da leishmaniose.

Figura 2.2 - Fruto de andiroba *in natura*.



Fonte: <https://hortodidatico.ufsc.br/andiroba/>.

Além disso, o óleo de andiroba é conhecido por suas propriedades repelentes de insetos, sendo utilizado como um repelente natural nas comunidades locais para proteção contra mosquitos e outros insetos. A madeira da andiroba é apreciada por sua durabilidade e resistência a insetos, sendo empregada na construção de casas, fabricação de móveis e embarcações. As sementes de andiroba também têm um uso peculiar na pesca, onde pescadores locais as utilizam para marcar a posição de suas redes devido à capacidade das sementes de flutuar na água (SMITH, 2023).

Assim, a andiroba destaca-se como uma árvore versátil, cujos múltiplos usos não apenas atendem às necessidades práticas das comunidades, mas também promovem práticas sustentáveis e respeito pelo ecossistema amazônico (SHANLEY e MEDINA, 2005). Neste estudo, o

óleo de andiroba foi também avaliado como coletor na flotação de minério fosfático.

## 2.2 Flotação

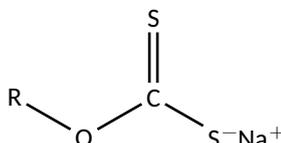
A flotação é uma operação unitária no Tratamento de Minérios. A técnica apresenta grande importância no setor mineral, pois possibilita o aproveitamento de recursos minerais, em especial, recursos de baixo teor. Ela passa a ser utilizada neste sentido a partir de 1925, momento em que o xantato<sup>1</sup> foi utilizado como coletor de minério de sulfeto, se desenvolvendo ao longo do tempo, sendo, por consequência, largamente aplicada à recuperação de metais ferrosos e não-ferrosos. A sua eficiência veio graças a incorporação de reagentes em sua operação (CHEN, 2021; BULATOVIC, 2007).

A operação de flotação tem como propósito concentrar os minerais de interesse, separando o mineral-minério dos minerais de ganga. Para que isso ocorra são necessárias três condições fundamentais: a liberabilidade, a diferenciabilidade e a separabilidade dinâmica (PERES e ARAÚJO, 2006).

A liberabilidade se refere à liberação, desagregação dos grãos, que ocorre na etapa de cominuição, especialmente na moagem, concomitante à etapa de classificação (peneiramento e classificação). A separabilidade dinâmica é a própria capacidade do equipamento de flotação em realizar essa separação utilizando, para tal, alguma propriedade diferenciadora. Quanto a essa propriedade, se refere a alguma característica que o mineral-minério ou a ganga apresenta, frente aos demais minerais, possibilitando assim um critério de separação. Alguns exemplos de propriedades diferenciadoras são a susceptibilidade magnética, condutividade elétrica, reatividade química, reatividade de superfície, dentre outros (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

No caso da flotação, a propriedade diferenciadora explorada é a diferença das características de superfície dos minerais, sendo este um fator fundamental para o controle da operação. Neste sentido, são avaliadas as interações mineral-reagente, mineral-meio e mineral-mineral.

<sup>1</sup> Os xantatos são sais ou ésteres do ácido xântico, amplamente utilizados na indústria de mineração para a flotação de minerais. A seguir tem-se a estrutura geral de um xantato de sódio:



Essas características de superfície seriam a hidrofobicidade e hidrofiliçidade. Partículas com superfícies hidrofóbicas repelem a água por possuírem superfície de caráter apolar, e as partículas hidrofílicas possuem superfícies polares, que apresentam maior afinidade pela água. Desta forma, a seletividade do processo está intimamente ligada ao grau de hidrofobicidade da superfície dos minerais (DERHY, *et al.*, 2020; CRAWFORD e QUINN, 2017; PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

A seguir serão apresentados importantes conceitos que ajudam a avaliar a hidrofobicidade e hidrofiliçidade de superfícies, que conforme mencionado anteriormente, são propriedades fundamentais para o processo de flotação.

### 2.2.1 Ângulo de contato e molhabilidade: aspectos termodinâmicos

No processo de flotação intervêm três fases: a sólida, a líquida e a gasosa. Uma vez que o grau de hidrofobicidade da superfície dos minerais é um fator importante para a ação dos reagentes, que por sua vez é um fator preponderante para a seletividade, uma forma de quantificar essas duas propriedades é através da determinação do ângulo de contato das superfícies. Esse ângulo, o qual foi introduzido por Tomas Young, em 1805, reflete a capacidade de molhabilidade do mineral e pode ser obtido experimentalmente.

Uma das formas de medida, seria adicionar uma gota do líquido sobre a superfície da partícula. A tangente formada na interface líquido-gás e a superfície é chamada de ângulo de contato. Considerando a água (substância polar) como o líquido a ser testado, caso a superfície seja hidrofóbica, o ângulo formado com o líquido será maior que  $90^\circ$ , caso contrário, o ângulo será menor que  $90^\circ$ , conforme representado na Figura 2.3 (DERHY *et al.*, 2020).

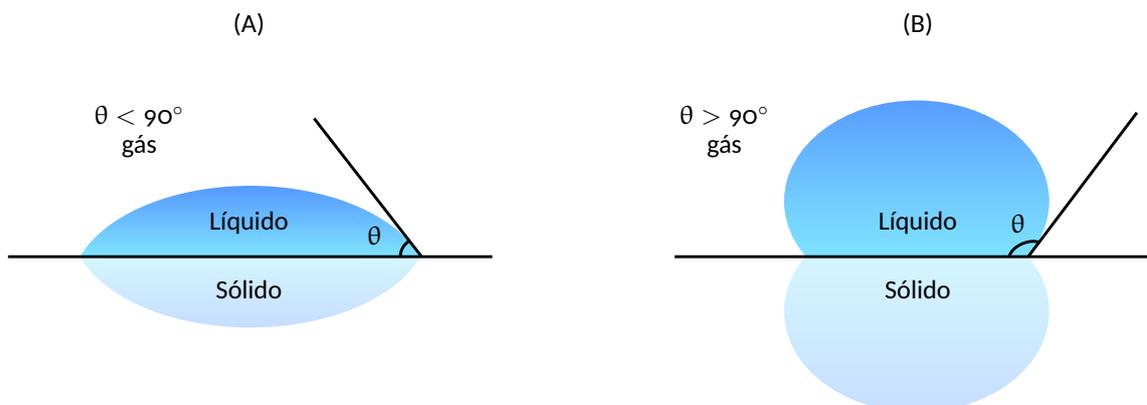
Durante o processo de medição experimental, as superfícies sólidas devem estar lisas e homogêneas. Contudo, também podem ser realizadas em superfícies heterogêneas, como para caso dos minerais, existindo vários métodos experimentais, como gota séssil, placa de Wilhelmy e ascensão de Washburn (DERHY *et al.*, 2020; BARBOSA, 2018).

De acordo com a teoria de Young, as interfaces envolvidas podem ser representadas conforme disposto na Figura 2.4 (DERHY *et al.*, 2020). A expressão que traz o ângulo de contato, pode ser obtida conforme representado na Equação 2.1, para qual se supõe que forças interfaciais<sup>2</sup> representadas por ( $\gamma$ ) estão em equilíbrio no sistema considerado.

---

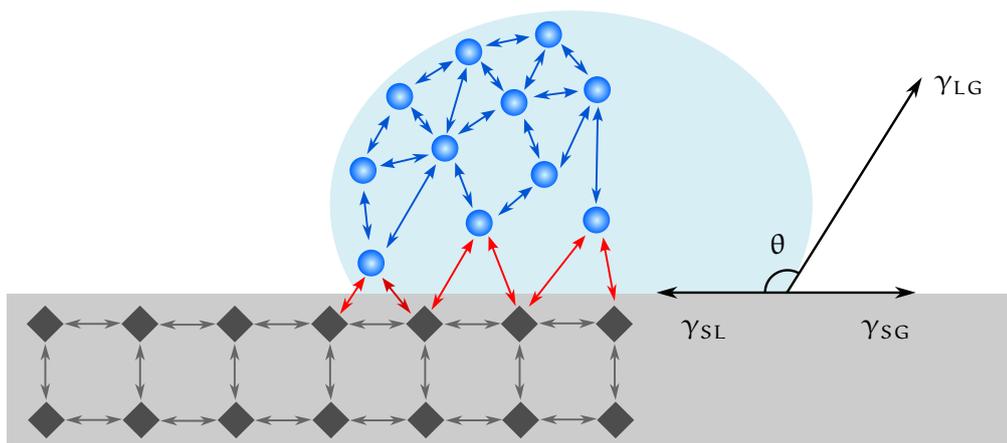
<sup>2</sup> A força interfacial se refere à força que atua entre duas interfaces ou superfícies adjacentes. Essas interfaces podem ser encontradas entre diferentes fases, como entre um líquido e um gás, entre dois líquidos imiscíveis, ou entre um líquido e um sólido. Um conceito importante que se relaciona diretamente com a força interfacial

Figura 2.3 – (A) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofílica. (B) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica.



Fonte: Adaptado de Dpunion (2017).

Figura 2.4 – Balanço de forças interfaciais em equilíbrio de uma gota líquida apoiada em uma superfície sólida.



Fonte: Adaptado de Dpunion (2017).

No caso, pelo método de Young, o ângulo de contato é dado pela Equação 2.1:

$$\gamma_{LG} \times \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (2.1)$$

é o de tensão superficial, a qual é uma medida da força por unidade de comprimento ao longo de uma linha na superfície de um líquido. Quanto maior a tensão superficial, mais difícil é aumentar a área superficial do líquido. Isso é evidente, por exemplo, quando se observa a formação de gotas esféricas, onde a forma esférica é a que minimiza a área superficial. A esfera é a forma geométrica em que se alcança a menor área superficial para um dado volume. Uma comparação simples e verificável deste fato é a relação entre as áreas superficiais de um cubo e uma esfera de mesmo volume. Neste caso tem-se que:

$$\frac{A_{\text{superficial do cubo}}}{A_{\text{superficial da esfera}}} \approx 1,24$$

Onde,

$\gamma_{LG}$ : interface líquido-gás

$\gamma_{LG}$ : interface sólido-gás

$\gamma_{LG}$ : interface sólido-líquido

$\theta$ : ângulo de contato

De acordo com a Equação 2.1, Young supôs que se estabelece um equilíbrio entre as forças interfaciais no ângulo ( $\theta$ ) entre um líquido, um meio gasoso e um sólido. Rearranjando a Equação 2.1 tem-se que:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (2.2)$$

A Equação 2.2 estabelece explicitamente uma importante relação entre o ângulo de contato ( $\theta$ ) e as forças interfaciais. Algumas análises possíveis são apontadas a seguir:

- Se ( $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} = \gamma_{LG}$ ), tem-se que,  $\cos \theta = 1$ , o que resulta em  $\theta = 0^\circ$ , e portanto, ocorre molhabilidade total.
- Se ( $\gamma_{SG} - \gamma_{SL} < \gamma_{LG}$ ), tem-se que,  $\cos \theta < 1$ , o que resulta em  $\theta > 0^\circ$ , e portanto, ocorre molhabilidade parcial.

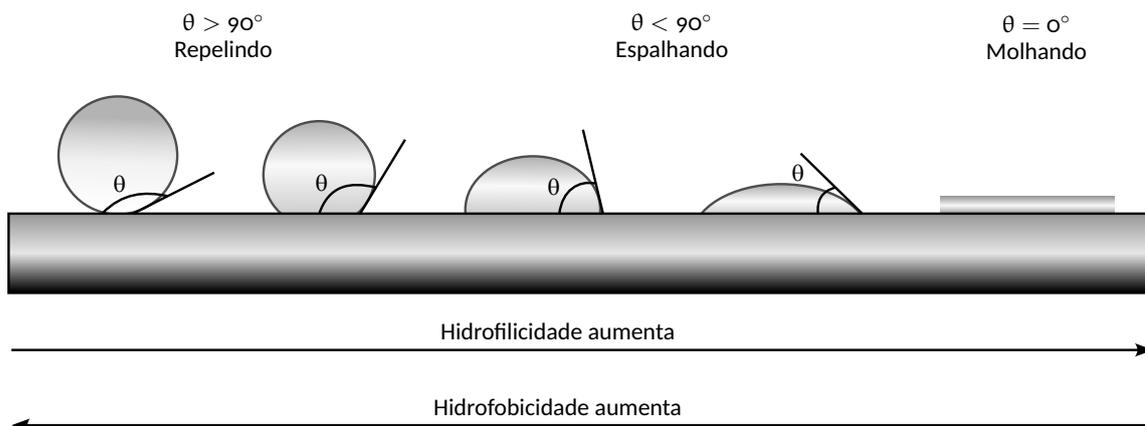
Em termos dos valores possíveis para o ângulo ( $\theta$ ), tem-se outra análise interessante acerca do contato estabelecido entre a gota e a superfície.

- A gota produz ângulo de contato ( $\theta = 180^\circ$ ); não molha.
- A gota produz ângulo de contato ( $\theta > 90^\circ$ ); molhagem deficiente.
- A gota produz ângulo de contato ( $\theta < 90^\circ$ ); molha parcialmente.
- A gota produz ângulo de contato ( $\theta = 0^\circ$ ); molha completamente.

A Figura 2.5 apresenta esquematicamente como uma gota de água se comporta sobre uma superfície sólida com diferentes níveis de hidrofobicidade.

Da Figura 2.5 pode-se concluir que, no caso da água, quanto maior for o ângulo ( $\theta$ ), maior será o caráter hidrofóbico da superfície. Por outro lado, quanto menor ele for, mais hidrofílica será a superfície.

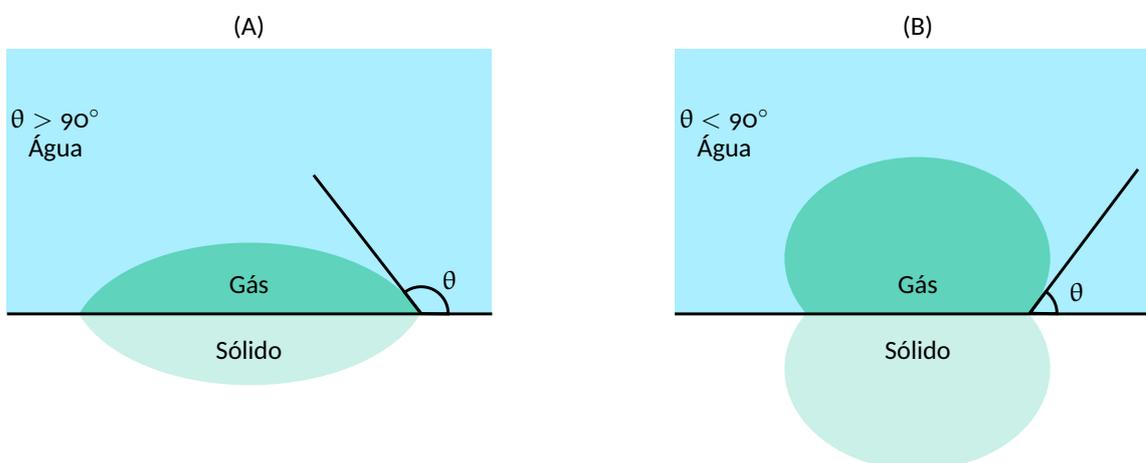
Figura 2.5 - Formas das gotas de água e valores de ângulo de contato em sólidos de diferentes hidrofobicidades.



Fonte: Adaptado de Krasowska *et. al.*, (2009).

No caso da flotação, é de extrema importância analisar-se a bolha de ar no lugar da gota líquida trazida anteriormente. Neste caso, o mesmo raciocínio já feito, se aplica à bolha de gás em contato com uma superfície plana de um sólido colocado em meio aquoso. As modificações que se introduzem em relação à Figura 2.3 estão representadas na Figura 2.6:

Figura 2.6 - (A) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofóbica. (B) Ângulo de contato formado em uma superfície hidrofílica.



Fonte: Adaptado de Dpunion (2017).

Na flotação, esse parâmetro é observável quando a superfície da partícula hidrofóbica se adere a bolha de ar, devido a diminuição da tensão superficial que provocou a retirada da partícula do meio aquoso. Contudo, se o ambiente for hidrofílico a partícula permanece no meio aquoso, ao invés de aderir a bolha (Massi *et al.*, 2008).

Baseando-se na Equação 2.2 (equação de Young), a variação de energia de livre por

unidade de área correspondente ao processo de ligação (o deslocamento de água pela bolha de ar) é dado pela Equação 2.3, conhecida como equação de Dupré.

$$\Delta G = \gamma_{SG} - (\gamma_{SL} + \gamma_{LG}) \quad (2.3)$$

Dessa forma, a variação de energia livre pode ser expressa em função do ângulo de contato da seguinte maneira:

$$\Delta G = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1) \quad (2.4)$$

e assim posto, o processo de ligação será espontâneo para todos os ângulos de contato em que  $(\cos \theta - 1) < 0$ . A Equação 2.4 tem sido a base do critério termodinâmico de flotação. Sua única interpretação estrita é a seguinte: quanto mais negativo for o valor de  $\Delta G$  maior será a probabilidade de molhabilidade<sup>3</sup> das partículas.

O processo de flotação pode ser analisado segundo duas perspectivas importantes: uma termodinâmica e outra cinética. Como este último processo não depende diretamente da molhabilidade das partículas, a Equação 2.4 não está relacionada à velocidade do processo (como, aliás, todas as expressões termodinâmicas). Para que a flotação seja possível, o ângulo de contato ( $\theta$ ) deve ser maior que zero entre a partícula e o meio aquoso. Na verdade, a rigor, há sempre um valor de  $\theta_{\text{crítico}}$  para que a flotação seja possível, porém ele deve ser sempre maior do que zero. Para uma alta taxa de flotação também devem existir condições hidrodinâmicas e cinéticas favoráveis (Fuerstenau e Somasundaran, 2003).

Não resta dúvida que o conceito de molhabilidade expresso pelo valor do ângulo de contato ( $\theta$ ), é uma importante propriedade relacionada a superfícies e que muito interessa para a flotação. Alguns minerais exibem naturalmente alta flotabilidade “nativa”, o que significa simplesmente que são flotáveis mesmo sem reagentes de flotação. A Tabela 2.1 apresenta os principais minerais naturalmente hidrofóbicos e seus respectivos ângulos de contato.

Por outro lado, minerais que por natureza são hidrofílicos, podem “tornar-se” hidrofóbicos com a utilização de reagentes de flotação, mais especificamente os chamados colectores, os quais alteram a polaridade da superfície destes minerais (Fuerstenau e Somasundaran, 2003).

<sup>3</sup> A molhabilidade de uma superfície é uma medida da capacidade de um líquido espalhar-se ou entrar em contato com essa superfície. Ela está relacionada ao ângulo de contato formado entre a superfície sólida e a interface líquido-ar na presença de um líquido.

Tabela 2.1 – Minerais naturalmente hidrofóbicos e seus ângulos de contato.

Mineral	Composição	Ângulo de contato (°)
Grafite	C	86
Carvão	Complexo (H + C)	20-60
Enxofre	S	85
Molibdenita	MoS <sub>2</sub>	75
Estibnita	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	* * *
Pirofilita	Al <sub>2</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	* * *
Talco	Mg <sub>3</sub> (Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> )(OH) <sub>2</sub>	88
Iodargirita	AgI	20

Fonte: Fuerstenau e Somasundaran (2003).

Esta interconversão entre as propriedades, “hidrofobicidade/hidrofóbica” e “hidrofilicidade/hidrofílica”, fundamentais em flotação, serão discutidos seguindo a linha de raciocínio de Laskowski e Kitchener (1969). A condição de contorno clássica para a transição hidrofílica-hidrofóbica é a igualdade entre  $W_a$ , o trabalho de adesão do líquido ao sólido, e  $W_c$ , o trabalho de coesão do líquido. As duas expressões para estes trabalhos estão representadas nas Equações (2.5) e (2.6), respectivamente.

$$W_a = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \quad (2.5)$$

$$W_c = 2\gamma_{LG} \quad (2.6)$$

E fazendo uso da equação de Young (Equação 2.2), a Equação 2.5 pode ser convertida em:

$$W_a = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \quad (2.7)$$

Relacionando as Equações (2.6) e (2.7), obtém-se que:

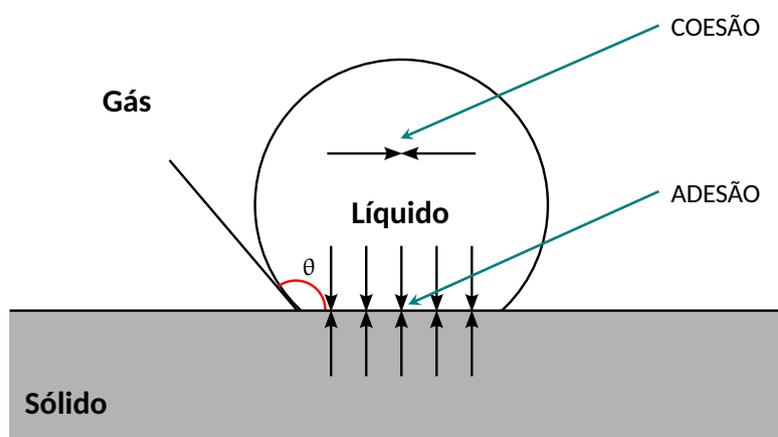
$$\frac{W_a}{W_c} = \frac{\gamma_{LG}(1 + \cos \theta)}{2\gamma_{LG}} \quad (2.8)$$

E, rearranjando algebricamente a Equação 2.8, chega-se finalmente a:

$$\cos \theta = 2 \left( \frac{W_a}{W_c} \right) - 1 \quad (2.9)$$

Da Equação 2.9 tem-se que a condição de hidrofobicidade será apenas para:  $W_a < W_c$  e  $\theta \neq 0$ ). A Figura 2.7 representa a seção de uma gota líquida sobre uma superfície sólida plana; os valores do trabalho de coesão do líquido e do trabalho de adesão do líquido ao sólido determinam o ângulo de contato na interface sólido/líquido/gás.

Figura 2.7 - Efeito do trabalho de coesão do líquido e do trabalho de adesão do líquido ao sólido na molhabilidade de um sólido.



Fonte: Adaptado de Laskowski e Ralston, 1992.

Segundo Fowkes (1964) existem três principais contribuições para o trabalho de adesão da água a um sólido.

$$W_a = W_a^d + W_a^h + W_a^e \quad (2.10)$$

Onde:

$W_a^d$ : contribuição das forças de dispersão;

$W_a^h$ : contribuição das ligações de hidrogênio água/sólido ou similares;

$W_a^e$ : contribuição da força elétrica na interface.

De acordo com Fowkes,  $W_a^d$  pode ser calculado como segue:

$$W_a^d = 2\sqrt{\gamma_{H_2O}^d \times \gamma_s^d} \quad (2.11)$$

Laskowski e Kitchener (1969) indicaram que para nenhuma substância (exceto fluorocarbonos) o valor de  $W_a^d$  é tão grande quanto o trabalho excepcionalmente alto de coesão da água ( $W_c = 145 \text{ erg/cm}^2$ ). Portanto, substituindo a Equação 2.10 em Equação 2.9, segue que:

$$\cos \theta = 2 \left( \frac{W_a^d + W_a^h + W_a^e}{W_c} \right) - 1 \quad (2.12)$$

E assim, considerando  $W_a^h \approx 0$  e  $W_a^e \approx 0$ , segue que:

$$\cos \theta = 2 \left( \frac{W_a^d}{W_c} \right) - 1 \quad (2.13)$$

A partir da Equação 2.13, conclui-se que o sólido é sempre hidrofóbico, para  $\theta > 0^\circ$ , quando  $W_a \approx W_a^d$ .

A principal conclusão é a de que todos os sólidos seriam hidrofóbicos se não carregassem grupos polares ou iônicos. Isto está perfeitamente de acordo com Gaudin (1956) que apontou que todos os sólidos hidrofóbicos apresentam grupos moleculares apolares, enquanto os sólidos hidrofílicos possuem grupos iônicos ou dipolares capazes de sofrer hidratação.

A Equação 2.12 também explica o efeito da carga elétrica do sólido na sua molhabilidade. De acordo com esta equação, o ângulo de contato deve atingir valores máximos,  $\theta \rightarrow \theta_{\text{máximo}}$  quando  $W_a^e \rightarrow 0$ .

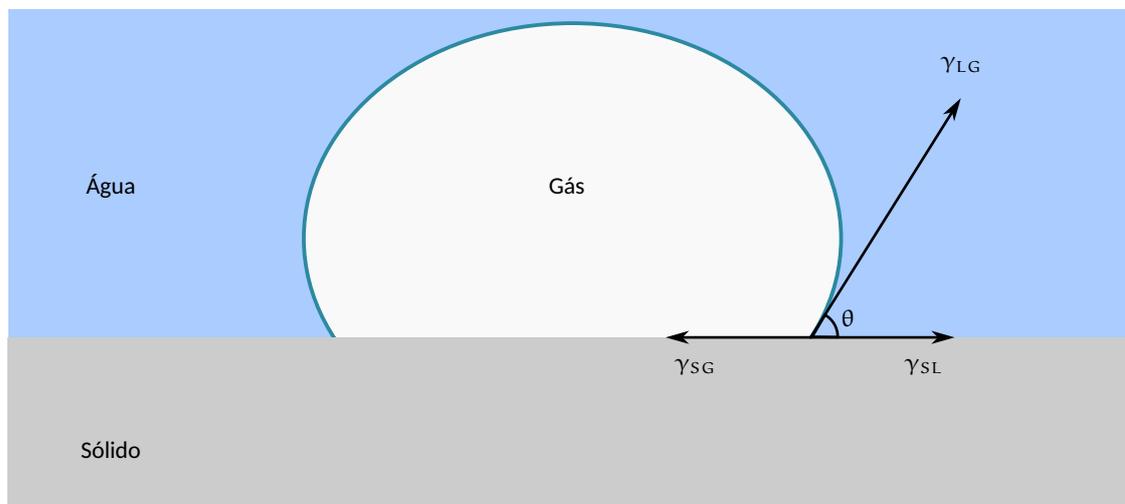
As partículas minerais só podem aderir às bolhas de ar se forem até certo ponto hidrofóbicas. Ao atingir a superfície da polpa, as bolhas de ar só continuam a sustentar as partículas minerais se conseguirem formar uma espuma estável, caso contrário irão estourar e soltar as partículas minerais. Para atingir essas condições, é necessário utilizar compostos químicos conhecidos como reagentes de flotação.

Na Figura 2.8 tem-se a representação do ângulo de contato (medido por convenção no líquido). Já na Figura 2.9 tem-se as forças que tendem a manter uma partícula “presa” numa bolha.

As forças de tração levam ao desenvolvimento de um ângulo entre a superfície do mineral e a superfície da bolha. Em equilíbrio:

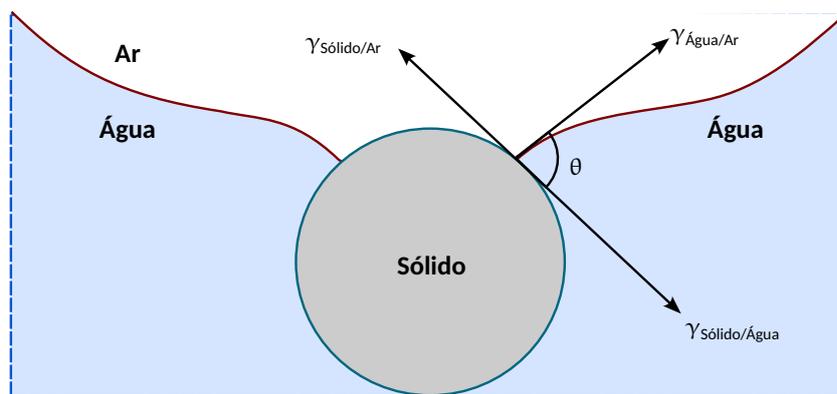
$$\gamma_{\text{Sólido/Ar}} = \gamma_{\text{Sólido/Água}} + \gamma_{\text{Água/Ar}} \cos \theta \quad (2.14)$$

Figura 2.8 – Balanço de forças interfaciais em equilíbrio de uma bolha imersa em água e apoiada numa superfície sólida.



Fonte: Adaptado de Finch e Wills (2015).

Figura 2.9 – Partícula aderida à bolha.



Fonte: Adaptado de Finch e Wills (2015).

onde  $\gamma_{Sólido/Ar}$ ,  $\gamma_{Sólido/Água}$  e  $\gamma_{Água/Ar}$  são as tensões superficiais (ou energias) entre sólido/ar, sólido/água e água/ar, respectivamente, e  $\theta$  é o ângulo de contato entre a superfície mineral e a bolha.

A força necessária para quebrar a interface partícula-bolha é chamada de trabalho de adesão,  $W_{Sólido/Ar}$ , e é igual ao trabalho necessário para separar a interface sólido-ar e produzir interfaces ar-água e sólido-água separadas. A Equação 2.15 traz matematicamente esta relação:

$$W_{Sólido/Ar} = \gamma_{Água/Ar} + \gamma_{Sólido/Água} - \gamma_{Sólido/Ar} \quad (2.15)$$

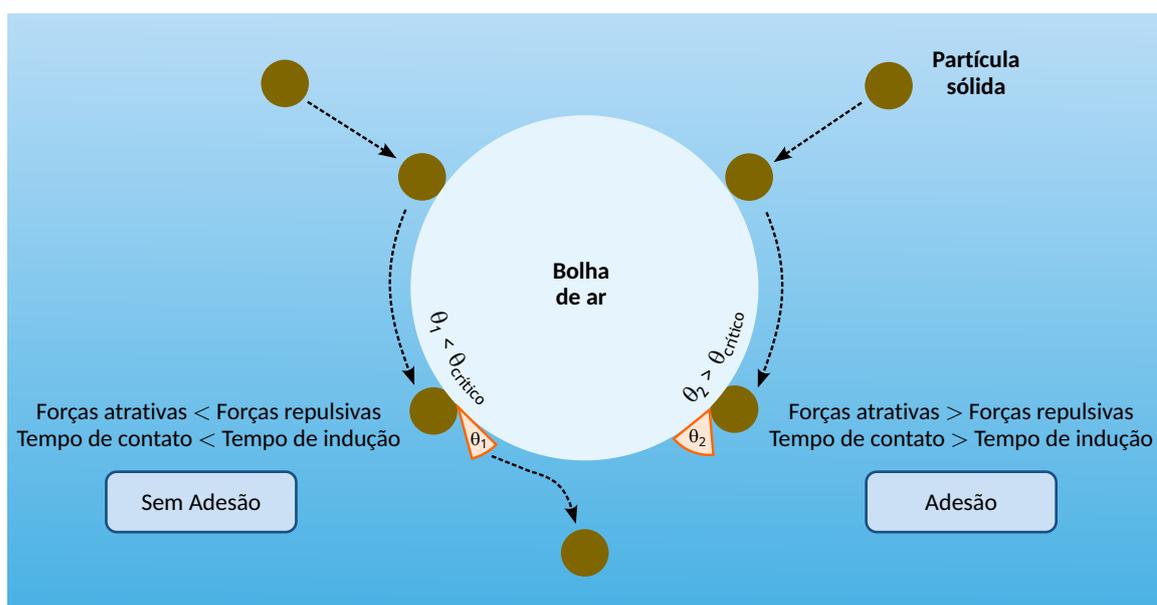
Combinado as Equações (2.14) e (2.15) tem-se que:

$$W_{\text{Sólido/Ar}} = \gamma_{\text{Água/Ar}}(1 - \cos \theta) \quad (2.16)$$

Assim, pode-se observar pela Equação 2.16 que, quanto maior o ângulo de contato maior é o trabalho de adesão entre partícula e bolha e mais resiliente é o sistema contra forças disruptivas. A hidrofobicidade de um mineral aumenta, portanto, com o ângulo de contato. Daí, tem-se que, minerais com alto ângulo de contato são considerados aerofílicos, ou seja, têm maior afinidade pelo ar do que pela água. Os termos hidrofobicidade e flutuabilidade são frequentemente usados de forma intercambiável. A hidrofobicidade é uma condição necessária, mas a flutuabilidade incorpora outras propriedades das partículas, tais como o tamanho das partículas, que afetam a facilidade de flutuação.

Por fim, a Figura 2.10 apresenta a complexidade envolvida no tratamento adequado dos eventos que orientam a flotação. A dificuldade se encontra no fato de se ter que considerar simultaneamente os processos hidrodinâmicos de aproximação das partículas e das bolhas ascendentes, assim como o jogo de forças elétricas e superficiais, as quais serão capazes ou não de garantir a formação de ângulos de contato adequados (acima dos valores de  $\theta_{\text{crítico}}$ ) de modo a garantir a fixação de partículas sólidas nas superfícies das bolhas.

Figura 2.10 – Representação esquemática da interação partícula-bolha e sua adesão ou não em função do  $\theta_{\text{crítico}}$ .

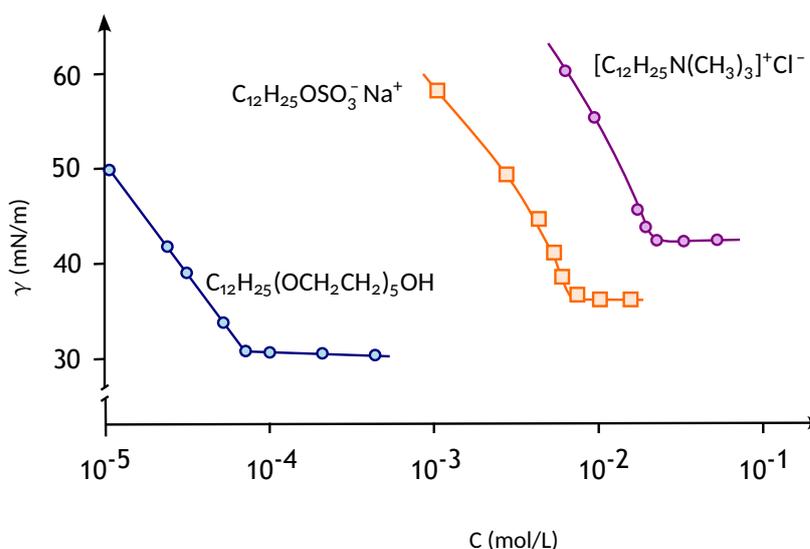


Fonte: Adaptado de Kruszelnicki *et. al.*, (2024).

### 2.2.2 Ação dos surfactantes

O efeito característico dos surfactantes é a sua capacidade de adsorção nas superfícies e de modificar as propriedades dela. Na interface gás/líquido, isso leva a uma redução na tensão superficial. A Figura 2.11 mostra a dependência da tensão superficial da concentração para diferentes tipos de surfactantes (TADROS, 2013).

Figura 2.11 – Tensões superficiais de 3 diferentes surfactantes em função da concentração.



Fonte: Adaptado de Tadros (2013).

É óbvio a partir da Figura 2.11 que os tensoativos não iônicos têm uma tensão superficial menor para o mesmo comprimento e concentração de cadeia alquílica do que os tensoativos iônicos correspondentes. A razão para isso é a interação repulsiva dos surfactantes iônicos na camada de adsorção, o que leva a uma cobertura superficial menor do que a dos surfactantes não iônicos. Nas formulações de detergentes, esta interação repulsiva pode ser reduzida pela presença de eletrólitos que comprimem a dupla camada elétrica e, portanto, aumentam a densidade de adsorção dos tensoativos aniônicos.

Os surfactantes diminuem a tensão superficial do líquido,  $\gamma_{LG}$ , e também adsorvem na interface sólido/líquido, diminuindo  $\gamma_{SL}$ . A adsorção de surfactantes na interface líquido/ar pode ser facilmente descrita pela Equação 2.17, equação de adsorção de Gibbs (Vera e Wilczek-Vera, 2018):

$$\frac{d\gamma_{LG}}{dC} = -2,303\Gamma RT \quad (2.17)$$

onde  $C$  é a concentração de surfactante (mol/L) e  $\Gamma$  é o excesso superficial (quantidade de adsorção em mol/m<sup>2</sup>).

O termo ( $\Gamma$ ) pode ser obtido a partir de medições de tensão superficial usando soluções com várias concentrações molares ( $C$ ). A partir de um gráfico de  $\gamma_{LG}$  versus  $\log C$  pode-se obter ( $\Gamma$ ) a partir da inclinação da porção linear da curva, logo abaixo da concentração micelar crítica (CMC)<sup>4</sup> (VERA e WILCZEK-VERA, 2018).

A adsorção de surfactante na interface sólido/líquido também reduz  $\gamma_{SL}$ . Da equação de Young (Equação 2.2), pode-se inferir que os surfactantes reduzem  $\theta$  se,  $\gamma_{SL}$  e/ou  $\gamma_{LG}$  forem reduzidos (quando  $\gamma_{SG}$  permanece constante) (KRONBERG, HOLMBERG e LINDMAN, 2014). Smolders (1960) obteve uma equação (Equação 2.18) para a mudança do ângulo de contato em função da concentração de surfactante. Diferenciando a equação de Young em relação a  $\ln C$  a temperatura constante,

$$\frac{d(\gamma_{LG} \cos \theta)}{d \ln C} = \frac{d\gamma_{SG}}{d \ln C} - \frac{d\gamma_{SL}}{d \ln C} \quad (2.18)$$

E usando a equação de Gibbs (Equação 2.17), obtém-se que:

$$\sin \theta \left( \frac{d\theta}{d \ln C} \right) = RT(\Gamma_{SG} - \Gamma_{SL} - \Gamma_{LG} \cos \theta) \quad (2.19)$$

Como  $\gamma_{LG} \sin \theta$  (resultante da derivação na Equação 2.18) é sempre positivo, então ( $d\theta/d \ln C$ ) terá sempre o mesmo sinal que o lado direito da Equação 2.19 e três casos podem ser distinguidos:

- $\left( \frac{d\theta}{d \ln C} \right) < 0 \rightarrow \Gamma_{SG} < \Gamma_{SL} + \Gamma_{LG} \cos \theta$ . A adição de surfactante melhora a umectação.
- $\left( \frac{d\theta}{d \ln C} \right) = 0 \rightarrow \Gamma_{SG} = \Gamma_{SL} + \Gamma_{LG} \cos \theta$ . Sem efeito.
- $\left( \frac{d\theta}{d \ln C} \right) > 0 \rightarrow \Gamma_{SG} > \Gamma_{SL} + \Gamma_{LG} \cos \theta$ . A adição de surfactante causa “desidratação” da superfície.

Em muitas situações práticas, o modo de comportamento pode variar com a concentração do surfactante, como, por exemplo, de desidratação a umedecimento. Este é particular-

<sup>4</sup> A concentração micelar crítica (CMC) é a concentração mínima de surfactante em solução aquosa na qual micelas começam a se formar, representando a transição entre moléculas dispersas e estruturas micelares.

mente o caso de superfícies polares como a sílica. Na adição de um surfactante catiônico à superfície de sílica carregada negativamente (em  $\text{pH} > 4$ , ou seja, acima de seu ponto isoelétrico de  $\approx 2 - 3$ ), a “desidratação” ocorre em baixa concentração de surfactante devido à atração eletrostática entre o grupo principal do surfactante catiônico com as cargas negativas na superfície com as cadeias alquílicas apontando para a solução. Com isso, a superfície torna-se mais hidrofóbica, resultando em “desidratação”. Com um aumento na concentração de surfactante catiônico, uma bicamada de moléculas de surfactante é formada pela interação hidrofóbica entre as cadeias alquílicas, deixando o grupo de cabeça polar carregado positivamente apontando para a solução e aí ocorre umedecimento (KRONBERG, HOLMEBERG e LINDMAN, 2014).

### 2.2.3 Detalhando um pouco mais as operações na flotação

Os minerais encontrados na natureza, em sua maioria, são hidrofílicos, com exceção da grafita, molibdenita, talco, dentre outros, conforme apresentado anteriormente na Tabela 2.1. Teoricamente, a separação entre partículas hidrofóbicas e hidrofílicas é possível através da passagem de fluxo de ar por uma suspensão aquosa contendo as partículas. Assim, a passagem de ar proporcionaria o carregamento das partículas hidrofóbicas para o flotado, e as partículas hidrofílicas permaneceriam no afundado (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

Resta claro que, para aqueles minerais que não são hidrofóbicos, para que se possa aplicar a flotação, deve-se induzir essa propriedade diferenciadora nas partículas hidrofílicas, usando, por exemplo, reagentes coletores. Assim, esses minerais podem ter sua superfície hidrofobizada através da adsorção dos coletores sobre eles. Além dos coletores, outros reagentes são necessários para a operação de flotação, desempenhando diversas funções, que serão tratados no próximo tópico (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

Nesse sentido, há operações auxiliares importantes para a eficiência do processo de flotação, que são condicionamento, dosagem e adição de reagentes, adensamento das polpas, atrição da superfície, deslamagem para remoção de finos, transporte das polpas e espumas, instrumentação e controle do processo (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

A operação de deslamagem para remoção de finos é de suma importância para o processo, pois essa lama pode aderir à superfície da partícula, fenômeno denominado de *slime coating*, prejudicando a ação dos reagentes, que também atuam na superfície da partícula. Nesse sentido, a faixa granulométrica possui grande influência sobre a operação. A partir disso, é utilizado o tamanho máximo, conhecido como grau de liberação dos grãos da partícula mineral.

De forma geral, a deslamagem e a definição da granulometria depende dos custos da operação e das perdas de minério frente ao consumo de reagentes e sua maior seletividade (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

O condicionamento da polpa tem a função de promover o contato entre os reagentes e a superfície do mineral. Isso é favorecido quando se emprega uma porcentagem de sólidos maior, ou seja, quando a polpa está adensada. É uma etapa realizada em tanques (condicionadores), com a adição de depressores, e depois, de coletores (PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

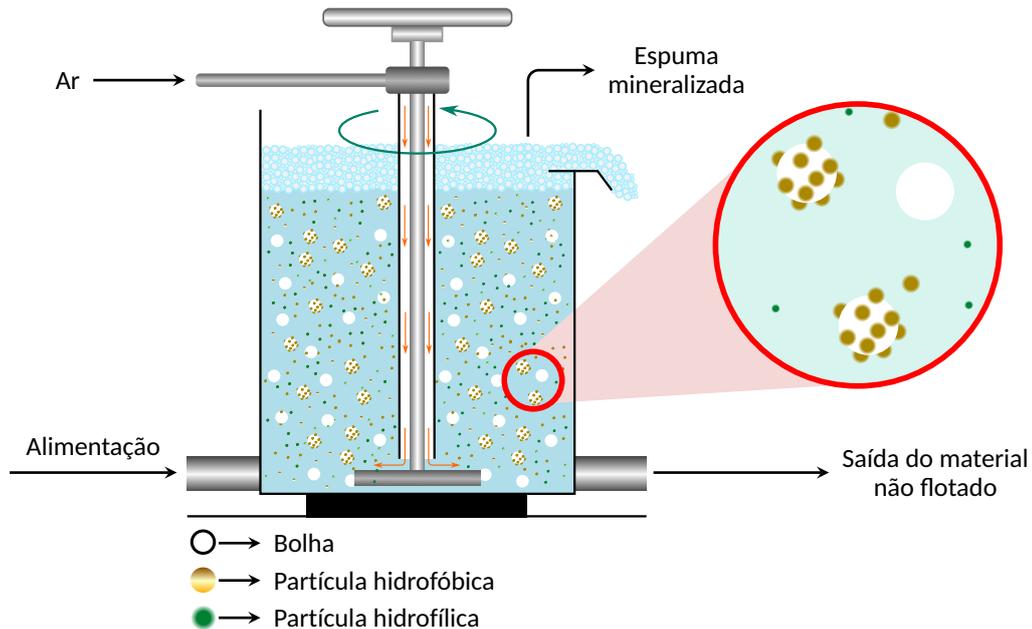
No momento da flotação, após o condicionamento dos reagentes, são inseridas bolhas de ar na polpa. Nesse momento, a eficiência da flotação dependerá da cinética da operação, a qual está compreendida nas etapas de colisão entre as partículas do mineral e as bolhas de ar ocasionado pela hidrodinâmica do sistema. Assim, quando as partículas e as bolhas colidem numa perspectiva cinética e termodinamicamente favoráveis ocorre a adesão desse conjunto, formando um agregado estável. Vale ressaltar que isto dependerá em grande extensão da hidrofobicidade da superfície das partículas, de forma que quanto mais hidrofóbica a superfície, maior é a adesão do conjunto e maior estabilidade se alcançará (OLIVEIRA, 2016; PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

Essa estabilidade propiciará um transporte eficiente até a espuma que deverá ser removida e os minerais hidrofílicos permanecerão no meio líquido, formando o produto afundado. A Figura 2.12 traz um esquema simplificado do processo em questão. A estabilidade da espuma pode ser obtida com uso de reagentes espumantes, e a seletividade do processo pode ser melhorada com uso de modificadores, reagentes que serão abordados na sequência do texto (OLIVEIRA, 2016; PERES e ARAÚJO, 2006; OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

No caso da colisão, suas condições dependerão da situação hidrodinâmica dentro dos tanques, da rotação do impelidor, da turbulência, da taxa de suspensão das partículas e seu tamanho, densidade da partícula e do líquido, dentre outros. A adesão dependerá das interações da partícula-bolha, pH, dosagem dos reagentes, ângulo de contato e tensão superficial. Por sua vez, o transporte dependerá do conjunto de fatores citados, para que o agregado formado tenha estabilidade e consiga ser transportado para a zona de remoção (RODRIGUES e FILHO, 2010).

Graças à sua versatilidade, a flotação por espuma se tornou o método de concentração mais utilizado tanto em termos de quantidade de minérios processados, quanto pela diversidade dos minérios possíveis de serem tratados. Souza *et al.* (2014) traz uma estimativa de que

Figura 2.12 – Esquema de uma flotação em célula mecânica.



Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

aproximadamente,  $2 \times 10^9$  t de minério são processadas por ano, utilizando a flotação.

Diante do grande avanço na mineração, proporcionado pela técnica, um dos setores minerais que mais se beneficiaram disso foi o da indústria de fertilizantes. Isso decorre do fato de que um dos principais insumos para esta indústria é o fosfato, e como se sabe, várias tipologias de minério fosfático podem ser concentradas utilizando a flotação (SOUZA *et al.*, 2014).

Nesse avanço, também está associado o desenvolvimento de reagentes que não sejam fontes de poluição para o meio ambiente, se tornando nos últimos anos temas de pesquisas e pontos chaves na indústria. Este é um dos desafios impostos aos novos estudos da área: alcançar sustentabilidade e eficiência nesses processos. Dessa forma, o próximo tópico versa sobre o conceito teórico, dos reagentes de flotação (CHEN, XU e CHEN, 2020)

## 2.3 Principais reagentes empregados em flotação

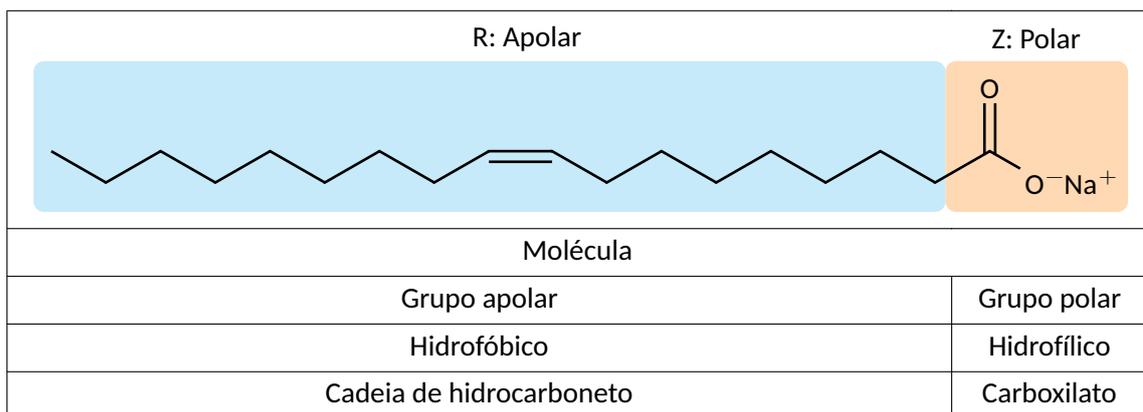
Como abordado anteriormente, os reagentes (orgânicos e/ou inorgânicos) utilizados em flotação são de suma importância para o processo. Suas estruturas moleculares influenciam no seu desempenho, uma vez que determinam a seletividade do processo. Neste contexto, tem-se a necessidade de substâncias que ajustem o pH da polpa, controlem a dispersão das partículas na polpa, auxiliem o coletor, para que sua ação seja mais seletiva, dentre outros (CHEN, XU e

CHEN, 2020; PERES e ARAÚJO, 2006). Na sequência serão abordados os grupos dos principais reagentes utilizados na flotação.

### 2.3.1 Coletores

Os coletores são substâncias surfactantes. A sua estrutura, de caráter anfipático, é composta por duas regiões, sendo uma cauda, denominada de região R, formada por uma cadeia orgânica de hidrocarboneto que pode ser linear, ramificada ou cíclica, e de natureza apolar. A segunda região, designada como grupo Z, se trata de uma região de natureza polar, a qual pode possuir dois ou mais átomos ligados fortemente, resultando num momento dipolo permanente. A Figura 2.13 apresenta a estrutura do oleato de sódio, onde é possível identificar a região “R” e região “Z” (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010).

Figura 2.13 – Estrutura molecular do oleato de sódio.

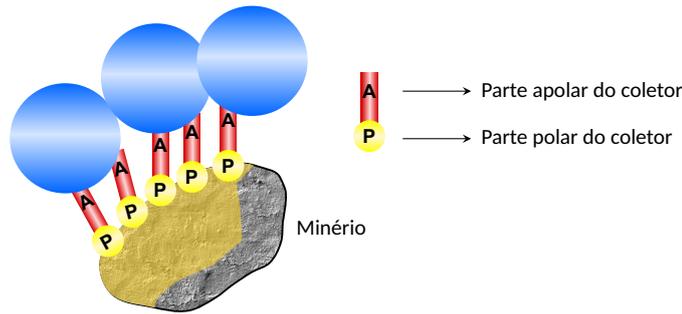


Fonte: Adaptado de Bulatović (2007).

Essa característica anfifílica dos coletores, confere a eles a capacidade de umedecer, formar espuma e solubilizar, facilitando sua aplicação em processos industriais (CHEN, XU e CHEN, 2020). No meio considerado, a região “Z” do surfactante interage com a superfície mineral, e o grupo “R” adere à bolha de ar, conforme representado na Figura 2.14 (OLIVEIRA e SOUZA, 2012).

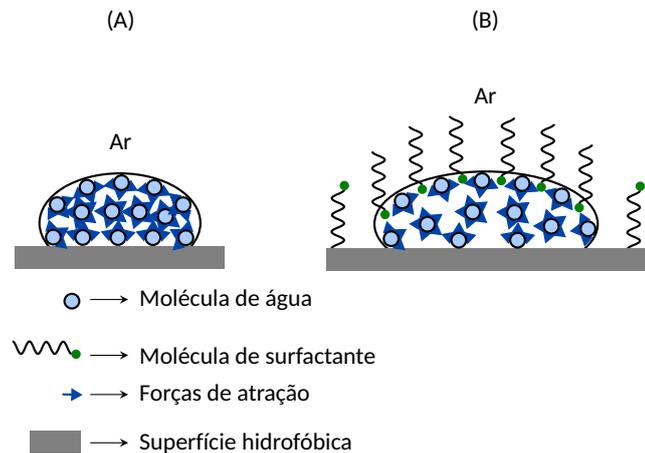
Ao adsorverem sobre a superfície da partícula, os surfactantes formam uma monocamada com um filme de hidrocarbonetos hidrofóbicos, e assim, aumentam o ângulo de contato ( $\theta$ ). Esse aumento do ângulo de contato, dificulta a interação da partícula com a água e facilita a interação desta última com as bolhas de ar. Esse fato é ilustrado na Figura 2.15 (SANTOS, 2010).

Figura 2.14 – Interação entre surfactante-partícula-bolha.



Fonte: Adaptado de Santos (2010).

Figura 2.15 – (A) Gota de água sobre uma superfície hidrofóbica. (B) Gota de água em uma superfície hidrofóbica com surfactante.



Fonte: Adaptado Felipe e Dias (2017).

Dessa forma, a função do coletor é formar, de maneira seletiva, uma camada hidrofóbica sobre a superfície do mineral, para que esse conjunto hidrofóbico formado, possa aderir às bolhas de ar e seja coletado na espuma (BULATOVIC, 2007).

### 2.3.2 Espumantes

Os espumantes são reagentes que possuem a função de diminuir a tensão superficial na interface entre a água e o ar, fazendo com que a resistência das bolhas aumente, deixando-as mais dispersas e estáveis. Isso porque o espumante atua diminuindo a tensão superficial da água, formando uma camada na interface água e bolhas de ar, onde a espuma formada fica adsorvida. Assim permitem a produção de uma espuma estável, retendo-a até o ponto de descarga, onde será recolhida ou removida (CHEN, XU e CHEN, 2020; CHAVES, FILHO e BRAGA,

2010; VARELA e BRUM, 2007).

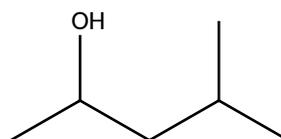
Para isso, são utilizados tensoativos heteropolares, os quais contêm em sua estrutura, um grupo polar e uma cadeia de hidrocarboneto, parecendo assim com a estrutura dos coletores. Contudo, o grupamento polar dos coletores é quimicamente ativo, com a habilidade de interagir elétrica ou quimicamente com a superfície mineral, e o grupamento polar dos espumantes possui afinidade com água. Isso faz com que os coletores adsorvam na interface sólido-líquido e os espumantes na interface líquido-gás (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010).

Consequentemente, procura-se escolher espumantes que não tenham afinidade pela superfície mineral, evitando assim a ação de coleta do reagente. Por exemplo, reagentes amina e ácidos carboxílicos são evitados de serem utilizados para ação espumante. Assim, além de não possuir ação coletora, Baltar (2021) traz que os espumantes devem formar bolhas estáveis em seu transporte até o ponto de descarga e permitir sua quebra na descarga. É desejável também que não sejam sensíveis a variação de pH e aos sais dissolvidos; e por fim, que tenham baixo custo e disponibilidade no mercado.

Os reagentes espumantes podem ser naturais ou sintéticos. Dentre os naturais estão óleo de pinho e o ácido cresílico, e dentre os sintéticos, estão os álcoois (formam uma espuma fina nas bolhas, arrastando menos lamas, com menor estabilidade e persistência), como o metil-isobutil-carbinol (MIBC)<sup>5</sup>; e éteres poliglicólicos (formam espuma com camada grossa, arrastando maior quantidade de lamas, com estabilidade e persistência). A Clariant®, uma empresa fornecedora de reagentes de flotação, fornece como reagente espumante o Flotanol e Montanol, que são a base de éter de propilenoglicol e álcoois alifáticos ramificados, respectivamente. A Arkema® também é uma empresa que fornece espumantes para flotação de fosfato, como o CustoFroth 104 e 106, que são a base de álcoois de cadeia curta, e o CustoFroth 411, que é a base de óleo de pinho (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; PERES e ARAÚJO, 2006; ARKEMA, 2023).

---

<sup>5</sup> A estrutura do composto é apresentada a seguir:



### 2.3.3 Modificadores

Os modificadores são reagentes que têm o objetivo de melhorar as condições de flotação, aumentando a seletividade do processo. São substâncias orgânicas ou inorgânicas, que podem ser divididas em 4 classes principais, dependendo da sua função. Essas classes são os depressores (os depressores serão tratados no tópico posterior), ativadores, reguladores de pH e agentes dispersantes (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; BULATOVIC, 2007; PERES e ARAÚJO, 2006; VARELA e BRUM, 2007).

Os ativadores dão suporte à ação do coletor, tornando sua atuação mais seletiva. A sua efetividade é sobre a superfície mineral, onde são utilizados sais solúveis de metais, formando um composto intermediário. Os principais reagentes utilizados desse grupo são o sulfeto de sódio ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) e o sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; PERES e ARAÚJO, 2006).

Os reguladores de pH têm a função de ajustar o pH da polpa, e pode ser realizado através da adição de bases ou ácidos, controlando assim a concentração hidrogeniônica do meio. O pH da polpa é um parâmetro de grande importância, pois se relaciona com o potencial zeta dos minerais, dissociação dos coletores e reagentes modificadores. Além disso, interfere na adsorção de cátions, ânions e coletores, bem como no estado de floculação da polpa. Os reguladores mais utilizados são barrilha ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), soda cáustica ( $\text{NaOH}$ ), cal ( $\text{CaO}$ ) e ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; BULATOVIC, 2007; PERES e ARAÚJO, 2006).

Os dispersantes são reagentes que têm a função de individualizar as partículas minerais agregadas, através da modulação do pH, considerando que a dispersão da polpa, em geral, favorece o desempenho da flotação. São reagentes orgânicos ou inorgânicos que em geral, são utilizados em operações de flotação que possuem uma quantidade significativa de finos/lamas. Os principais dispersantes utilizados são metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), metafosfato de sódio ( $[\text{NaPO}_3]_n$ ), poliacrilato de sódio ( $[\text{C}_3\text{H}_3\text{NaO}_2]_n$ ) e carboxi metil celulose (CMC) ( $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_{3-x}(\text{OCH}_2\text{COOH})_x]_n$  em que “x” se refere ao grau de substituição da cadeia polimérica e  $x \leq 3$ ) (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; PERES e ARAÚJO, 2006).

### 2.3.4 Depressores

Os depressores são reagentes modificadores que deprimem espécies minerais, tornando a operação mais seletiva. Essa depressão ocorre devido o reagente potencializar o caráter hi-

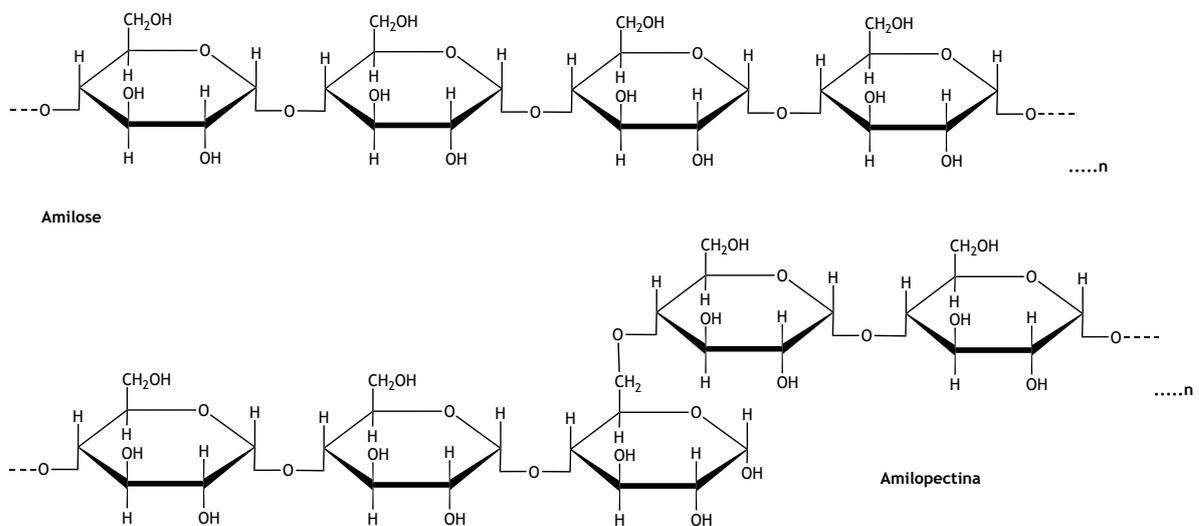
drofílico sobre a superfície do mineral, e assim inibir a ação do coletor sobre sua superfície (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; NUNES e PERES, 2011).

Esses reagentes podem ser orgânicos e inorgânicos. Os depressores inorgânicos são utilizados como carbonatos em flotação de silicatos, cromatos, fosfatos, fluoretos. Já os depressores orgânicos são aplicados principalmente em flotação de fosfato e ferro (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; NUNES e PERES, 2011). Neste sentido, tratam-se de espécies importantes para este trabalho.

Os depressores orgânicos devem apresentar em sua estrutura grupos polares altamente hidrofílicos, que na fase aquosa potencialize a hidrofilicidade da partícula que não deve ser retirada na espuma. Devido a essas características os principais depressores dessa classe são os amidos, taninos, celuloses, entre outros. Essa classe de depressores são os polissacarídeos, que possuem em sua estrutura uma rede polimérica formada por moléculas de glicose. Nesse sentido, o amido e a celulose representam bem essa classe, possuindo moléculas de glicose em sua estrutura polimérica, cujos monômeros são a  $\alpha$ -D-glicose e a  $\beta$ -D-glicose, as quais diferem quanto a orientação dos grupos hidroxilas ligados ao carbono C1 (CHAVES, FILHO e BRAGA, 2010; NUNES e PERES, 2011).

O amido é um grande representante de depressores, muito aplicado em ganga carbonática como os argilo-minerais, por exemplo. Em sua estrutura há amilose e amilopectina, as quais são apresentadas na Figura 2.16. A amilose possui estrutura linear e insolúvel enquanto a amilopectina possui estrutura ramificada e é solúvel (NUNES e PERES, 2011).

Figura 2.16 – Estruturas da amilose e amilopectina.



Fonte: Adaptado de Nunes e Peres (2011).

## 2.4 Flotação de minério fosfático e fatores de influência em sua operação

Há alguns tipos principais de depósitos minerais que contêm o minério fosfático, sendo estes os sedimentares, ígneos, metamórficos e biogênicos. Dentre eles, os depósitos sedimentares, presentes no Marrocos, China e Oriente Médio, por exemplo, se destacam devido ao alto teor de fosfato que possuem, contribuindo com 80% da produção de fosfato no mundo. Por sua vez, os depósitos ígneos, presentes no Brasil (Figura 2.17), África do Sul e Canadá, possuem menores teores de fosfato (cerca de 4 a 15% de  $P_2O_5$ ) (DERHY *et al.*, 2020; RUAN, HE e CHI, 2019).

Figura 2.17 - Mina de minério fosfático Mosaic - Catalão-GO.



Fonte: Spinning (2022).

O minério fosfático pode ser concentrado com a finalidade de aumentar o seu teor de  $P_2O_5$ , atingindo os parâmetros industriais (teor de  $P_2O_5$  maior que 30%, relação  $CaO/P_2O_5$  menor que 1,6%, teor de  $SiO_2$  menor que 3%, teor de  $MgO$  menor que 1% e teor de  $Fe_2O_3$  menor que 7%). Contudo, a quantidade desse tipo de depósito vem diminuindo, restando apenas depósitos mais pobres em termos de  $P_2O_5$ . Estes não estão adequados a serem levados diretamente ao processo de acidulação, exigido para tal, etapas de beneficiamento mineral. Caso o

## 2.4. Flotação de minério fosfático e fatores de influência em sua operação

concentrado fosfático apresente impurezas, acarretará problemas e dificuldades na produção de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ), e nesse contexto, entra a importância de um processo eficiente na concentração desse bem mineral. Alguns desses efeitos são apresentados na Tabela 2.2 (DERHY *et al.*, 2020; RUAN, HE e CHI, 2019; SOUSA *et al.*, 2014).

Tabela 2.2 – Efeitos das impurezas contidas no fosfato, com seus respectivos níveis aceitáveis.

Impureza	Fontes potenciais	Nível Aceitável	Propriedades Desejáveis	Propriedades Indesejáveis
$Al_2O_3$	Minerais de silicato de alumínio, wavellita, metavarriscita, crandalita, variscita.	Até 3%	Baixo teor de $Al_2O_3$ melhora a taxa de filtração, promovendo o crescimento de cristais de gesso. Reduz a corrosão causada pelo íon flúor.	Alto teor de $Al_2O_3$ prejudica a filtração, aumenta a viscosidade do ácido, diminui a capacidade da planta e a recuperação de $P_2O_5$ .
$Fe_2O_3$	Goetita, magnetita, hematita, strengita.	Até 2%	Recuperável em caso de presença excessiva.	Alto teor de $Fe_2O_3$ causa formação excessiva de lodo, diminui a taxa de filtração e influencia a viscosidade do ácido.
MgO	Dolomita, anquerita, foscorita.	Menos de 1%	Pode ter um valor nutritivo.	Aumenta o consumo de ácido sulfúrico e prejudica a filtração do gesso.
Flúor	Fluorita, fluorapatita, francolita.	Até 4%	Pode ser recuperado como subproduto.	Causa corrosão, lama, formação de lama e pode prejudicar a filtração do gesso.
$SiO_2$	Quartzo, minerais de silicato de alumínio.	Cerca de 2%	A sílica reativa se forma com flúor $SiF_4$ e fluossilicatos em vez do prejudicial $H_2SiF_6$ .	Alto teor de $SiO_2$ causa desgaste e erosão dos equipamentos e pode prejudicar a filtração do gesso.
Cloro	Clorapatita.	Menos de 0,03% (equipamento de aço inoxidável)	Nenhum.	Aumenta a erosão do equipamento.
CaO	Calcita, dolomita, anquerita, fluorita, gesso, crandalita, apatita.	Relação $CaO:P_2O_5$ inferior a 1,6	Melhora a reatividade do minério de fosfato.	Aumenta o consumo de ácido sulfúrico e provoca a formação de espuma durante o ataque ácido.
Cádmio	Apatita carbonática (o Cd substitui o Ca e/ou fica preso na estrutura durante sua formação pela sedimentação da rocha fosfática).	Até 60 mg/kg $P_2O_5$ (União Europeia)	Nenhum.	Não apresenta problemas notáveis na produção de ácido fosfórico. Tóxico em produtos finais específicos (ração animal e fertilizantes).
Urânio	Após a sedimentação do minério de fosfato, o U pode substituir o Ca no cristal de apatita e/ou é adsorvido a ele ou forma minerais de fosfato de urânio, como a fosforanilita.	Tipicamente, 4 Bq U por g $P_2O_5$	Pode ser recuperado como subproduto.	Perigoso para a saúde humana.

Fonte: Derhy *et al.* (2020).

O principal método utilizado atualmente é a flotação, por se apresentar eficiente para remoção de minerais de ganga. A concentração por flotação do minério fosfático, ocorre desde 1940. Ela foi inicialmente realizada com sabão, evoluindo ao longo do tempo em termos de reagentes e parâmetros operacionais (DERHY *et al.*, 2020).

Por se tratar de um sistema dinâmico, a flotação possui uma série de variáveis que interferem e influenciam em seus processos. Essas variáveis podem ser de cunho operacional (mineralogia, taxa de alimentação, tamanho das partículas, densidade da polpa, por exemplo), química (reagentes de modo geral) e hidrodinâmica (agitação, fluxo de ar, célula de flotação, dentre outros) (DERHY *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2014).

Na flotação do minério fosfático de origem ígnea, um dos maiores fatores complicadores é a mineralogia presente no corpo mineral, pois este apresenta minerais de ganga de grande complexidade mineralógica, como carbonatos e silicatos. No caso de ganga com silicatos, a técnica comumente utilizada é flotação catiônica-aniônica, “técnica de Crago”, onde ao utilizar uma mistura de ácido graxo/combustível, é realizada a flotação da francolita, e o flotado é colocado em contato com ácido, limpando suas superfícies e a sílica remanescentes é flotada com a amina. Ruan, He e Chi (2019) trazem em sua revisão um segundo método da técnica de Crago, que foi desenvolvido devido ao alto custo dos ácidos graxos, menores taxas de alimentação e regulamentações ambientais mais severas, denominado de Crago reverso onde foram desenvolvidos ácidos graxos de amina.

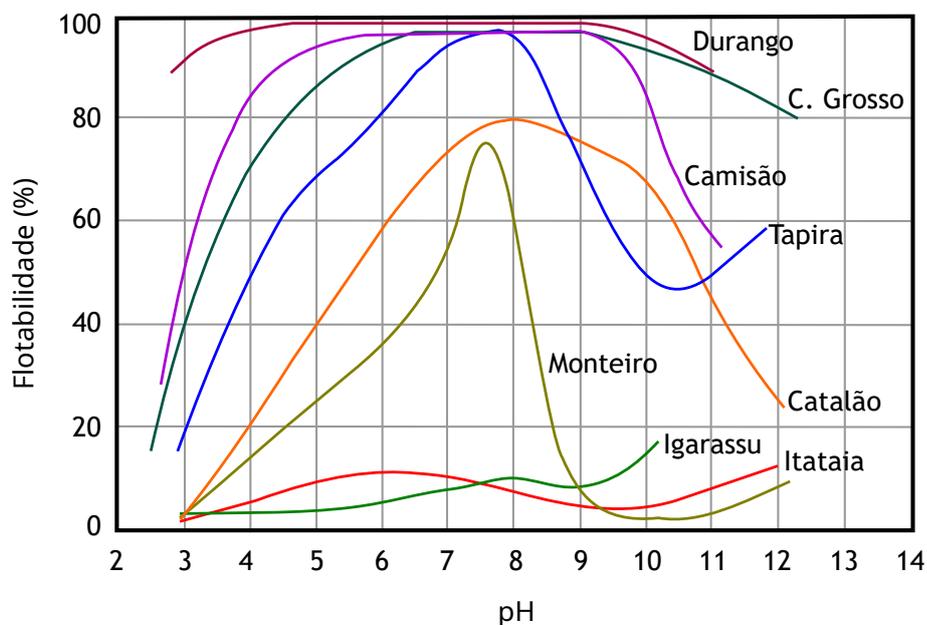
De modo geral, rochas fosfáticas com ganga silicática podem ser concentradas tanto por flotação direta aniônica, quanto por flotação reversa catiônica (DERHY *et al.*, 2020). Para a ganga carbonática é comumente utilizada a flotação aniônica. Contudo, há um grande desafio em se concentrar esse minério, devido à similaridade superficial entre os minerais carbonáticos (dolomita e calcita) com a apatita, conforme já apontado anteriormente (DERHY *et al.*, 2020; SOUSA *et al.*, 2014).

Diante deste contexto, considerando as dificuldades apresentadas no processo de flotação de minério fosfático, Derhy *et al.* (2020) e Ruan, He e Chi (2019) trazem estudos abordando os fatores que influenciam nesse tipo de concentração para esse minério, onde alguns desses fatores (mineralogia, solubilidade dos minerais, sua carga de superfície, tamanho da partícula e reagentes) serão abordados de forma geral em tópicos posteriores.

### 2.4.1 Mineralogia

Ruan, He e Chi (2019) abordaram inicialmente a influência da mineralogia da apatita, trazendo informações através de estudos de Rodrigues e Brandão (1993). Tais autores afirmam que a flotabilidade da apatita diminui na seguinte ordem: apatita pegmatítica, apatita ígnea (Tapira e Catalão), apatita metamórfica (Monteiro), apatita metassedimentar (Itataia) e apatita sedimentar (Igarassu). Em relação a toda faixa de pH, a apatita pegmatítica é quase totalmente flotada. Para as apatitas ígneas e metamórficas, as maiores taxas de flotabilidade ocorrem em pH neutro, enquanto as apatitas sedimentares e metassedimentares isto ocorre por quase toda a faixa de pH. Essas observações são apresentadas na Figura 2.18.

Figura 2.18 – Curvas de microflotação para distintos tipos de apatita em concentração de  $2,5 \times 10^{-5}$  mol/L em oleato de sódio.



Fonte: Adaptado de Rodrigues e Brandão (1993).

Dessa forma, conclui-se que apatita com maior grau de cristalinidade possui maior flotabilidade em relação à apatita com menor grau de cristalinidade, exigindo assim maiores concentrações de coletores (RODRIGUES e BRANDÃO, 1993).

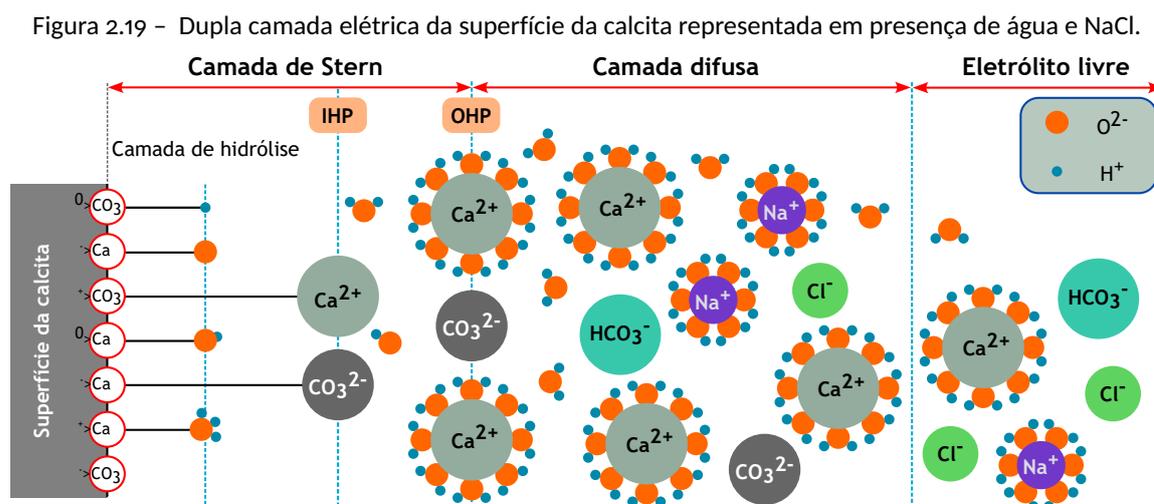
### 2.4.2 Solubilidade dos minerais e sua carga de superfície

Derhy *et al.* (2020) trazem em sua revisão uma abordagem sobre a solubilidade dos minerais de fosfato e a carga de superfície. Para esse caso, a ideia principal é que os sítios ativos

da apatita, que são grupos de hidroxila de cálcio e hidroxila de fósforo, podem ser adsorvidos, dependendo do pH, por dois grupos de superfície distintos (íons metálicos e ligantes).

Assim, a carga superficial dependerá não apenas do pH, mas também das espécies químicas que se encontram em sua superfície. Dessa forma, íons hidrônio ( $H^+$ ), hidroxila ( $OH^-$ ), cálcio ( $Ca^{2+}$ ), flúor ( $F^-$ ) e fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) são íons determinantes de potencial para a apatita. Os íons  $H^+$  e  $OH^-$ , controlam o pH da solução; o íon fosfato ( $PO_4^{3-}$ ) age diminuindo a carga superficial em todas as condições de pH; o íon cálcio ( $Ca^{2+}$ ) atribui carga positiva em todas as condições de pH e o íon flúor ( $F^-$ ), em meio ácido, aumenta a carga superficial, diminuindo as soluções básicas formando a fluorita e fluorapatita (DERHY *et al.*, 2020).

A solubilidade da calcita e dolomita também são pontos que Derhy *et al.* (2020) aborda em sua discussão. Segundo os autores, a calcita libera ou deposita em meio aquoso os íons  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$  nas superfícies minerais, de acordo com o pH da solução, que juntos podem sofrer influência do  $CO_2$  dissolvido. Essa adsorção é representada na Figura 2.19.

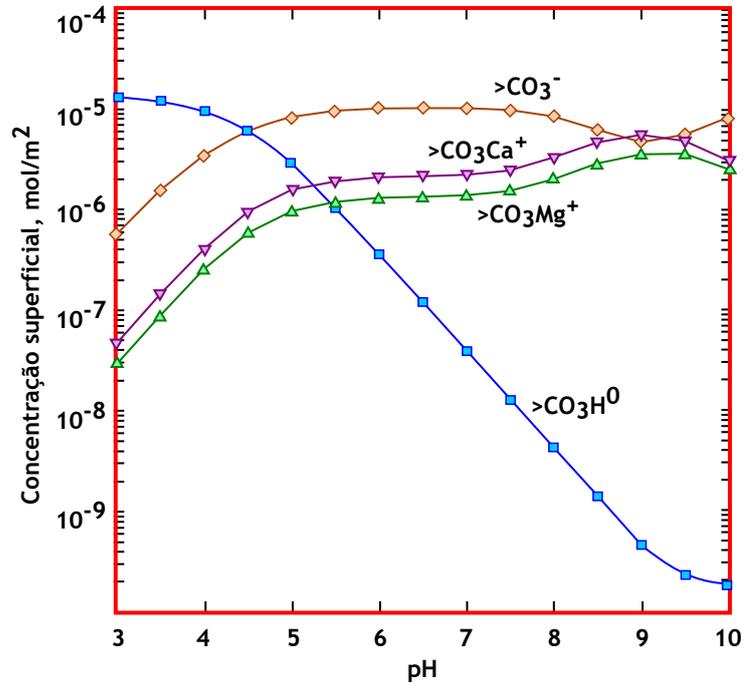


Fonte: Adaptado de Derhy *et al.* (2020).

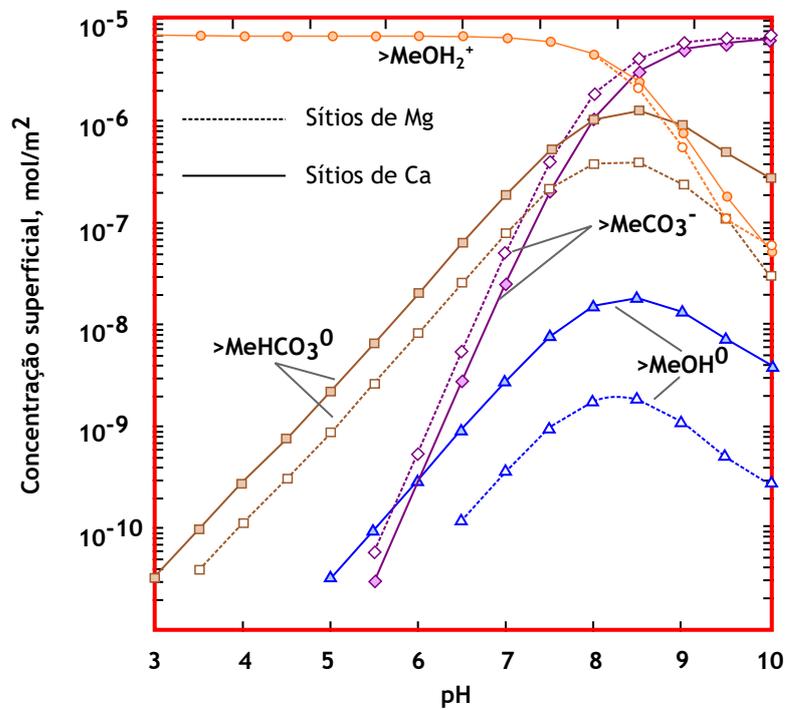
Dessa forma, é possível observar a importância do pH sobre o sistema, pois ele afeta o seu potencial zeta, sendo  $Ca^{2+}$  e  $CO_3^{2-}$ , íons determinantes da carga de superfície da calcita. Para um sistema com dolomita, as mesmas espécies químicas podem ser liberadas e se depositarem nas superfícies minerais dependendo do pH. Derhy *et al.* (2020) ainda trazem um estudo que mostra essa similaridade superficial da dolomita e calcita, ao apresentar uma especiação calculada na interface da dolomita-solução (Figura 2.20). Com pH menor que 4, havia protonação dos sítios dos carbonatos, principalmente na forma  $HCO_3^-$ . Quando o pH aumentava, a desprotonação ocorria, a concentração de íons  $CO_3^{2-}$  aumentava. Essa concentração de carbo-

atos na solução também influenciava na especiação dos sítios metálicos da dolomita.

Figura 2.20 – Cálculo de especiação de superfície da dolomita (0,01 mol/L NaCl,  $10^{-3}$  M de  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Mg}^{2+}$  em equilíbrio com  $\text{pCO}_2 = 10^{-3.5}$  atm.



(a) Sítios de carbonatos.



(b) Sítios metálicos.

Fonte: Adaptado de Derhy *et al.* (2020).

### 2.4.3 Tamanho da partícula

O tamanho da partícula é outro fator citado por Derhy *et al.* (2020) e Ruan, He e Chi (2019), trazendo a ideia de que uma amostra com tamanhos variados de partículas fará com que elas se comportem de maneiras distintas durante a flotação. Partículas finas, em especial, prejudicam ainda mais o sistema. Devido à sua alta energia superficial, essa classe de partículas aumenta o consumo de reagente de uma forma não seletiva, além de provocar o arraste das partículas e gerar instabilidade do conjunto partícula-bolha. Santana *et al.* (2008) observaram que a faixa ideal para realizar a flotação do minério fosfático está entre 37 e 105  $\mu\text{m}$ . Em faixas mais grossas, acima de 65 mesh, e faixas finas, abaixo de 400 mesh, não se produz concentrações satisfatórias. Houve um aumento de 30% no teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , utilizando 10% de ácido fosfórico e 0,5% de álcool polivinílico (PVA).

Santana (2007) traz essa análise para o minério fosfático em coluna de flotação, baseado no fato de que equipamentos tradicionais de flotação não promovem uma operação eficiente quando a faixa de tamanho da amostra é muito heterogênea. Em seus ensaios, concluiu que as partículas mais finas, com maiores níveis de dosagem para coletor e independente da dosagem de depressor, provocaram maiores recuperações. Além disso, quando se aumentava a dosagem de depressor, aumentava o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , conforme apresentado na Figura 2.21.

Analisando a Figura 2.21, é possível observar que menores dosagens de depressor e maiores dosagens de coletor, provocam as maiores recuperações, contudo diminui o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , independentemente do tamanho da partícula, comparado as outras dosagens de reagentes. Assim, maiores dosagens de coletor provavelmente provocam maior arraste das partículas, enquanto maiores dosagens de depressor provocam depressão das partículas de maneira mais seletiva (SANTANA, 2007).

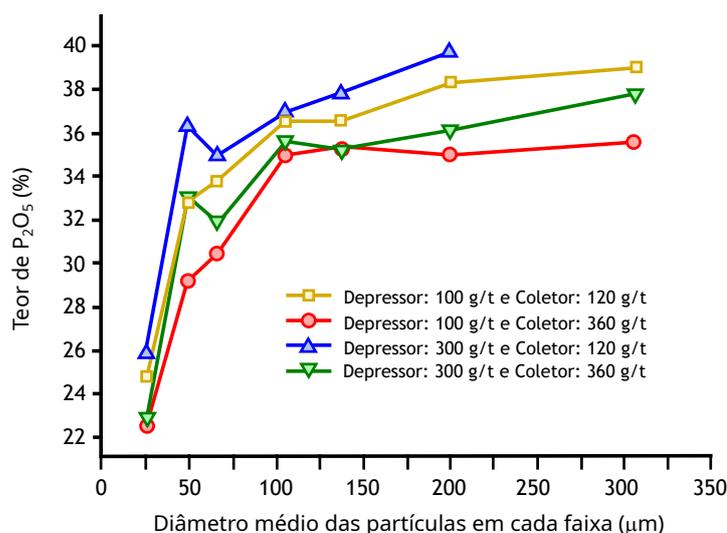
Ao aumentar o tamanho da partícula, efeito contrário era percebido. Enquanto o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aumentava, a recuperação diminuía, o que pode ser justificado pelo menor arraste de partículas de ganga, onde o coletor está atuando de maneira mais seletiva. Na fração mais fina, o teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$  é menor, provavelmente provocado pelo arraste da ganga, ou seja, o coletor não atuou de maneira tão seletiva.

### 2.4.4 Reagentes de Flotação de Minério Fosfático

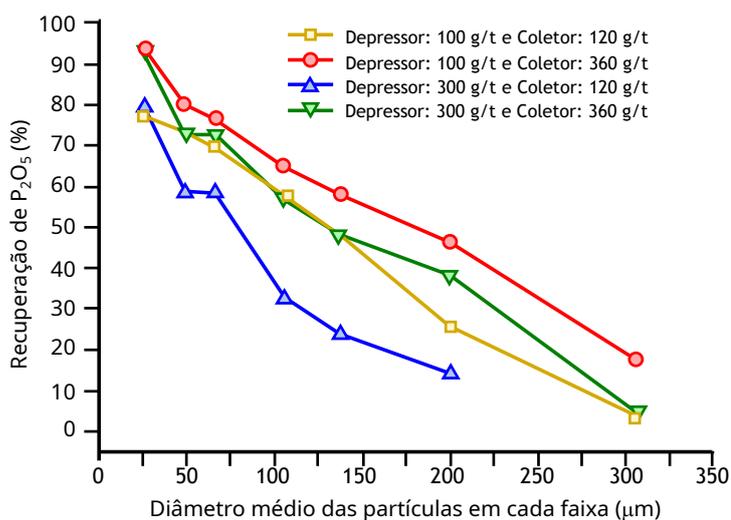
Como citado anteriormente, há uma grande dificuldade em se concentrar algumas tipologias de minério fosfático como, por exemplo, o sílico-carbonatado. Essa dificuldade é oriunda

## 2.4. Flotação de minério fosfático e fatores de influência em sua operação

Figura 2.21 – Influência do tamanho de partícula e da dosagem de reagentes no teor e na recuperação de  $P_2O_5$ .



(a) Teor de  $P_2O_5$ .



(b) Recuperação de  $P_2O_5$ .

Fonte: Adaptado de Santana (2007).

de depósitos fosfáticos que possuem complexidade mineralógica, e apresentam ganga em sua composição, silicatos e carbonatos. Assim, há muitos estudos que procuram uma rota de beneficiamento deste tipo de minério, visando conseguir um aproveitamento melhor, e consequentemente estender a vida útil da mina, com vistas a viabilizar novos empreendimentos mineiros (SOUSA *et al.*, 2014).

Grande parte desses estudos estão focados na busca por reagentes de flotação que tenham seletividade no processo, devido à grande similaridade superficial entre a apatita e carbonatos (dolomita e calcita). Nesse caso, os minerais de ganga serão deprimidos, e o mineral

minério será flotado. Pode ocorrer também o inverso, sendo denominada flotação reversa. A Tabela 2.3 apresenta alguns reagentes específicos para flotação deste tipo de minério.

Nunes e Peres (2011) publicaram uma revisão sobre depressores de carbonatos e sua interação com esse tipo de mineral, indicando o amido como depressor para minérios com calcita e a carboximetilcelulose para minérios que contenham dolomita.

Um estudo que analisa alguns depressores alternativos foi apresentado por Souza *et al.* (2014), onde é empregado o sabão de óleo de coco como coletor, Flotanol como espumante e alguns depressores como amido de milho, fécula de mandioca, hexametáfosfato de sódio e carboximetilcelulose (CMC), na flotação de minério fosfáticos sílico-carbonatado. Entre seus resultados, o CMC apresentou baixa seletividade e os mais eficientes foram os amidos de mandioca e de milho.

Carneiro (2018) e Carneiro *et al.* (2021) também realizaram uma avaliação de diferentes reagentes depressores na flotação do minério fosfático sílico-carbonatado e ultrafino, respectivamente. Os autores avaliaram um resíduo amiláceo, oriundo de uma empresa alimentícia, localizada em Araxá-MG, comparando-o com um amido que é utilizado em operações industriais de flotação. Os resultados mostraram que o depressor oriundo de um resíduo apresentou uma performance similar ao amido utilizado industrialmente.

Para os coletores, a produção deles era dependente do *tall oil* e petróleo oxidado. Contudo, fontes de óleos vegetais vêm sendo estudadas, dado que são mais promissoras e de baixo custo, como farelo de arroz, óleo de jojoba e semente de algodão (DERHY *et al.*, 2020).

Oliveira *et al.* (2019) avaliaram o óleo de patauá, uma espécie de palmeira amazônica, onde se investigou seu perfil químico de ácido graxos, saponificação, índice de iodo, índice de acidez, bem como sua aplicação como coletor na flotação de minério fosfático. Em um estudo fundamental, os resultados indicaram que esse reagente apresentava potencial como coletor na flotação.

Martins *et al.* (2019) também avaliaram dois tipos de coletores, utilizando óleos amazônicos para flotação de fosfato e Hidrocol (óleo de soja). Em uma investigação exploratória, avaliaram diferentes neutralizações (tradicional e alcoólica a quente) para recuperação de apatita.

Oliveira *et al.* (2023) também avaliaram uma espécie de óleo amazônico frente ao Hidrocol em ensaios de flotação com minério fosfático, fixando o depressor no amido de batata residual. O óleo utilizado foi obtido da polpa de andiroba proveniente de resíduos industriais. Nesse estudo, os autores constataram as diferenças visuais durante a operação de flotação.

Tabela 2.3 – Reagentes comumente utilizados na flotação de fosfato.

Flotação Seletiva de Fosfato					
Apatita			Quartzo		
Calcita e Dolomita					
Coletores	Depressores	Coletores	Depressores	Coletores	Depressores
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aniônicos</li> <li>- Ácidos graxos</li> <li>- Hidroxamatos</li> <li>• Anfóteros</li> <li>• Catiônicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ácido fluossilícico;</li> <li>• Ácido sulfúrico</li> <li>• Ácido fosfórico e seus derivados</li> <li>• Polissacarídeos naturais(amido)</li> <li>• Polímeros sintéticos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Aniônicos</li> <li>- Ácidos graxos</li> <li>- Óleos vegetais saponificados</li> <li>- Éster</li> <li>• Anfóteros</li> <li>• Não-iônicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polissacarídeos naturais (amido quebracho)</li> <li>• Polímeros sintéticos</li> <li>• Sais inorgânicos solúveis</li> <li>• Ácido cítrico</li> <li>• Ácido fluorídrico</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catiônicos</li> <li>- Coletores de aminas (primárias, secundárias e terciárias)</li> <li>- Sais de aminas</li> <li>- Sais de amônio quaternário</li> <li>• Anfóteros</li> <li>• Não-iônicos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Polissacarídeos cationicamente modificados</li> <li>• Sais inorgânicos solúveis (silicato de sódio)</li> <li>• Ácido fluorídrico</li> </ul>

Fonte: Adaptado de Derhy et al. (2020).

Com o Hidrocol, as bolhas eram numerosas, pequenas e bem mineralizadas. Contudo, ao se utilizar o óleo de andiroba, as bolhas se apresentavam em menores quantidades, eram maiores e pouco mineralizadas, conforme a Figura 2.22. A análise estatística do trabalho também indicou que o tipo de coletor e sua dosagem eram variáveis significativas para recuperação metalúrgica.

Figura 2.22 - Utilização de Hidrocol (à esquerda), e óleo de andiroba (à direita).



Fonte: Oliveira *et al.* (2023).

Pimenta, Luiz e Santos (2019) avaliaram o óleo de macaúba como coletor, observando sua seletividade frente à apatita e calcita, em um minério fosfático de origem sedimentar. Esse estudo também foi realizado em nível fundamental, realizando microflotações em tubo de Hallimond, verificando que em concentrações de 200 mg/L e em pH 10,5, a flotabilidade de apatita foi maior que 95%. Contudo, o mesmo não foi observado para a calcita, mesmo utilizando ou não depressor de amido de milho.

Todos os estudos apresentados anteriormente, demonstram essa iniciativa científica quanto a busca de uma rota para beneficiar minérios fosfáticos de pequeno teor e composição mineralógica variada. Outro viés importante a ser destacado seria que alguns estudos procuram, inclusive, por reagentes oriundos de resíduos que, além da seletividade, apresentam baixo custo e boa disponibilidade no mercado. Estes são requisitos importantes para escolha de um reagente desses, conforme defendem Nunes e Peres (2011), os quais indicam, por exemplo, que depressores devem ser baratos, não tóxicos e biodegradáveis.

## 2.5 Planejamento de experimentos

O planejamento de experimentos<sup>6</sup> pode ser definido como o ramo da estatística envolvido no planejamento, coleta e análise de dados experimentais de modo a garantir conclusões objetivas e válidas no campo da engenharia e ciência em geral (NIST/SEMATECH, 2024). Neste sentido, o planejamento de experimentos trata de compreender o efeito de variáveis independentes ou de entrada (fatores) sobre a variável dependente ou de saída (resposta) (MONTGOMERY, 2017).

Esta ferramenta estatística se baseia em conceitos de randomização, blocagem, replicação, abordagem fatorial e análise de variância introduzidos pela primeira vez por Fisher (FISHER, 1935; COX e REID, 2000). Suas aplicações compreendem as mais diversas áreas de estudo, sendo frequentemente aplicado em ciências, engenharia, medicina, etc., em abordagens comparativas, triagem de variáveis, modelagem, otimização, design e formulação robustos.

A aplicação da metodologia de planejamento de experimentos envolve uma série de etapas metódicas (COLEMAN e MONTGOMERY, 1993). Primeiramente, são apresentados o problema e os objetivos do estudo experimental. A(s) resposta(s), bem como os fatores e seus níveis adequados (configurações dos parâmetros do processo) são escolhidos com base no objetivo do estudo experimental. Vários fatores ( $> 4$ ) em apenas 2 níveis são normalmente considerados para estudos de triagem, enquanto 2 ou 3 fatores com 3 ou mais níveis são comuns para otimização ou projeto robusto de parâmetros. Em seguida, seleciona-se um desenho experimental, que é a categoria que compreende a série de experimentos que são realizados considerando o número de fatores, níveis, repetições, blocos, randomização e a consideração de um modelo (empírico).

A próxima etapa é realizar os experimentos conforme organizado pelo desenho experimental. Na maioria dos casos, particularmente na etapa de triagem, é útil realizar algumas experiências preliminares para garantir que foi escolhida uma gama adequada de fatores.

Uma vez obtidos os dados, estes são processados através de métodos estatísticos. A análise estatística geralmente envolve a análise de variância (ANOVA), bem como o uso de métodos gráficos (por exemplo, gráficos de Pareto, histogramas, gráficos de probabilidade normal ou meio normal e gráficos de média). Nesta etapa, um modelo, geralmente empírico, pode ser utilizado para interpretar os resultados e representar a relação entre os fatores e a resposta.

---

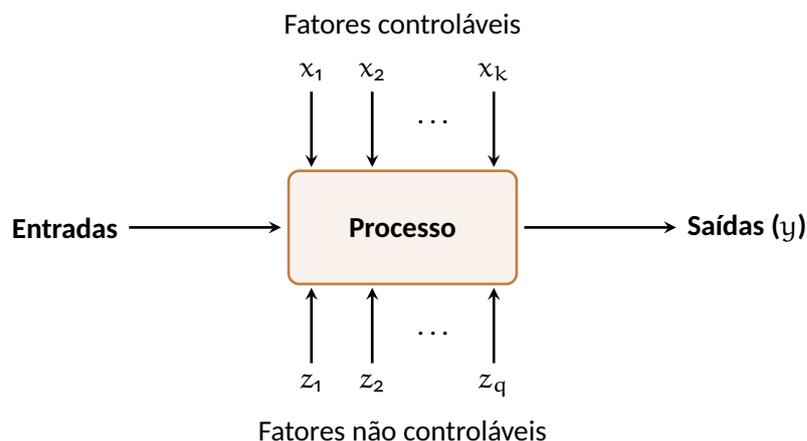
<sup>6</sup> Do inglês, *Design of Experiments* — DoE

Finalmente, as evidências fornecidas pela análise estatística serão a base para chegar a conclusões objetivas (MONTGOMERY, 2018; PULIDO e SALAZAR, 2012).

### 2.5.1 Planejamentos fatoriais

Toda operação, ou processo estão associados a fatores de entrada, que dependendo da forma com que atuam nessa operação/sistema, produzem alterações em algumas variáveis de saída (respostas). Essas modificações que são produzidas pelos fatores de entrada devem ser analisadas para entender se as modificações causadas nas variáveis de saída decorrem dos efeitos das variáveis de entrada e/ou se devem apenas a efeitos aleatórios. A Figura 2.23 apresenta de forma esquemática um processo em que há possíveis influências de variáveis ou fatores controláveis (pressão, temperatura, etc.) e fatores não controláveis (erros aleatórios intrínsecos a qualquer processo experimental) sobre uma variável resposta do sistema ( $y$ ). Neste caso, as variáveis respostas devem ser obrigatoriamente numéricas para que permitam o tratamento estatístico. Já as variáveis ou fatores controláveis, podem ser tanto qualitativos quanto quantitativos, pois exige-se destes últimos apenas a possibilidade de que se consiga mudá-los de nível dentro do estudo experimental (MONTGOMERY, 2018).

Figura 2.23 – Esquema geral de um processo ou sistema a ser investigado.



Fonte: Adaptado de Montgomery (2018).

Tanto a análise quanto a observação são realizadas através de experimentos. Desta forma, Montgomery (2018) trata a experimentação com a seguinte definição: “[...] teste ou série de execuções em que mudanças propositadas são feitas nas variáveis de entrada de um processo ou sistema para que possamos observar e identificar as razões para mudanças que podem ser observadas nas respostas de saída. [...]”.

Este tipo de experimento envolve o teste de todas as combinações possíveis de dois ou mais fatores e seus níveis (fatorial completo) ou o teste de apenas um subconjunto do fatorial completo (desenho fatorial fracionário). O número de experimentos ( $N$ ) para um fatorial completo é dado por:

$$N = L^k \quad (2.20)$$

E para o planejamento fatorial fracionário tem-se que o número de experimentos ( $N$ ) é:

$$N = L^{(k-p)} \quad (2.21)$$

Onde:

$L$ : Número de níveis

$k$ : Número de fatores (variáveis)

$p$ : Gera o padrão de confundimento do projeto

Fatoriais completos raramente são usados quando o número de fatores ou níveis é relativamente grande ( $L > 3$  e  $k > 5$ ). Projetos fatoriais comuns são  $2^k$  e  $3^k$ . O primeiro é utilizado principalmente na triagem de variáveis<sup>7</sup>, enquanto o segundo é utilizado quando se suspeita de uma função quadrática entre a resposta e os fatores. No entanto,  $3^k$  são comuns apenas quando o número de fatores é relativamente baixo ou se tenha variáveis qualitativas que exibam 3 níveis. Se forem esperadas interações quadráticas ou superiores, a metodologia de superfície de resposta (RSM) fornece melhores planejamentos (NIST/SEMATECH, 2024; MONTGOMERY, 2017).

### 2.5.2 Metodologia de Superfície de Resposta (MSR)

Após o trabalho de Fisher (FISHER, 1935), uma aplicação mais ampla do planejamento experimental na indústria veio com a MSR<sup>8</sup> proposta por Box e Wilson (COX e REID, 2000; BOX e WILSON, 1951; MYERS *et al.*, 2016). A metodologia se concentra principalmente na otimização

<sup>7</sup> Há também um tipo especial de fatoriais fracionários  $2^k$ , que são os projetos saturados nos quais até  $k = N - 1$  fatores podem ser estudados em  $N$  execuções. Um exemplo de planejamento saturado usado para triagem é o Plackett-Burman em que  $N$  é um múltiplo de 4 (PLACKETT e BURMAN, 1946).

<sup>8</sup> É comum se deparar com a sigla "RSM" que é a abreviação do inglês para *Response Surface Methodology*.

de processos, mas também é usada para projetos robustos de produtos e processos. O MSR adquire o nome da representação gráfica da superfície criada a partir dos valores dos fatores e do valor resultante da resposta. Para o caso de duas variáveis, as superfícies são um gráfico 3D com o gráfico de contorno associado. Estudos com MSR são recomendados após triagem de variáveis nos projetos, a fim de realizar experimentos direcionados apenas nos fatores principais e significativos.

A relação entre fatores e resposta é expressa por um modelo matemático, normalmente um polinômio de segunda ordem. Se se considerar que o modelo representa a relação entre fatores e níveis, ele poderá então ser usado para determinar as configurações para otimizar a resposta (MONTGOMERY, 2017).

Embora existam diferentes designs MSR (Composto Central, Box-Behnken, design composto pequeno, designs equiradiais, design híbrido) (MONTGOMERY, 2017), os mais populares e amplamente utilizados na indústria são o Design Composto Central (CCD) proposto por Box-Wilson e o Projeto Box-Behnken (BBD) (BOX e WILSON, 1951; BOX e BEHNKEN, 1960).

No CCD, um fatorial constitui a base do dimensionamento ao qual são adicionados pontos axiais e centrais, resultando em fatores com cinco níveis. O número de pontos centrais ( $n_c$ ) é necessário para fornecer estabilidade na variância da resposta prevista. O número total de experimentos para um CCD, é dado pela Equação 2.22:

$$N = 2^k + 2k + n_c \quad (2.22)$$

O BBD, por outro lado, consiste em três níveis igualmente espaçados e o número de experimentos é dado pela Equação 2.23::

$$N = 2k(k - 1) + n_c \quad \text{para } k > 2. \quad (2.23)$$

Os delineamentos são formados pela combinação de fatoriais  $2^k$  com delineamentos de blocos incompletos (MYERS *et al.*, 2016).

## 2.6 Comparando métodos univariados e multivariados

Os métodos univariados (ou também conhecidos como análise de um fator por vez) foram e ainda continuam sendo empregados em vários campos da ciência. Porém, estes não conseguem trazer todas as informações importantes quando de sua utilização. Uma das deficiências deste método é não conseguir detectar interações entre as variáveis estudadas, o que por sua vez, tem-se mostrado algo crucial de ser acessado nos vários estudos que envolvem planejamentos experimentais (MONTGOMERY, 2017).

Já o planejamento fatorial é uma abordagem estatística experimental que envolve a manipulação simultânea de múltiplos fatores para analisar suas interações e efeitos individuais sobre uma variável de interesse. Em comparação com a metodologia de investigar um fator por vez (ou método do fator único), pode-se destacar as principais vantagens do planejamento fatorial:

- Quanto à eficiência do experimento: O planejamento fatorial permite a análise de vários fatores em um único experimento, o que é mais eficiente do que realizar experimentos separados para cada fator. Isso economiza tempo, recursos e esforços.
- Quanto à identificação de interações: O método de um fator por vez pode não detectar interações entre os fatores, uma vez que cada fator é investigado isoladamente. O planejamento fatorial, por outro lado, permite avaliar interações entre fatores, fornecendo uma compreensão mais completa do sistema estudado.
- Quanto à redução de variabilidade: Ao considerar múltiplos fatores simultaneamente, o planejamento fatorial ajuda a reduzir a variabilidade experimental, proporcionando resultados mais confiáveis e robustos.
- Quanto à economia de recursos: Realizar experimentos para cada combinação possível de fatores pode ser impraticável em termos de recursos. O planejamento fatorial permite uma abordagem mais econômica, pois requer menos experimentos para obter informações valiosas sobre os efeitos dos fatores.
- Quanto à análise de resposta em sistemas multifatoriais: Em muitas situações do mundo real, os sistemas são influenciados por vários fatores simultaneamente. O planejamento fatorial é mais adequado para lidar com a complexidade desses ambientes, oferecendo insights mais realistas.

- Quanto à otimização de processos: Como visto anteriormente, o planejamento fatorial é frequentemente usado como a primeira etapa para otimizar processos, identificando as condições ideais que maximizam ou minimizam a variável de interesse. Isso é particularmente útil em setores industriais e de pesquisa e desenvolvimento.
- Quanto à sistemática de exploração: Ao considerar várias combinações de níveis de fatores, o planejamento fatorial permite uma exploração mais sistemática do espaço experimental, ajudando a descobrir padrões e relações complexas.

Em resumo, o planejamento fatorial oferece uma abordagem mais abrangente e eficiente para investigar os efeitos de múltiplos fatores simultaneamente, sendo particularmente valioso em experimentos complexos nos quais as interações entre os fatores desempenham um papel significativo. Segundo Montgomery (2018), “uma alternativa ao planejamento fatorial, que é (infelizmente) usada na prática, é mudar os fatores um de cada vez em vez de variá-los simultaneamente.”

A título de exemplo, Montgomery (2018), pede que se considere uma situação hipotética em que um grupo de engenheiros estejam interessados em encontrar qual é o máximo de rendimento para uma reação química, supondo que esta seja influenciada pela temperatura e tempo de reação. Neste caso, as condições de operação no início do estudo é numa temperatura de 155 °F e 1,7 h para o tempo de reação.

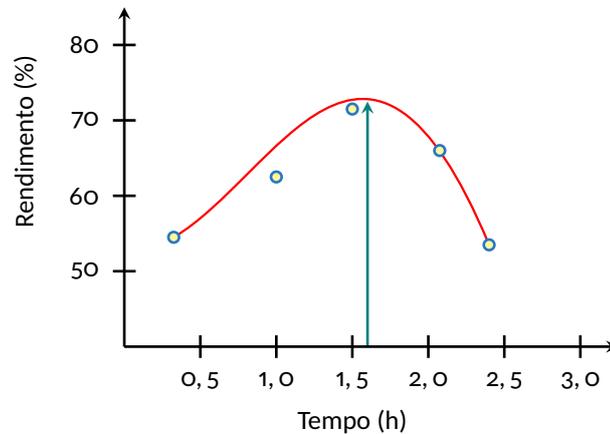
No modelo univariado, a temperatura é fixada então em 155 °F e o tempo é variado para: 0,5 h; 1,0 h, 1,5 h; 2,0 h e 2,5 h. Os resultados mostram que o maior rendimento é obtido para o tempo de aproximado de 1,7 h; conforme apresentado na Figura 2.24 (MONTGOMERY, 2018).

Em uma segunda etapa, o tempo é fixado em 1,7 h (“melhor resultado”) e a temperatura é variada em 140 °F, 150 °F, 160 °F, 170 °F e 180 °F. Nesta faixa de temperaturas testadas, o melhor rendimento é encontrado para uma temperatura em torno de 155 °F, conforme se depreende da Figura 2.25.

Neste caso, a conclusão óbvia seria que o melhor rendimento para a reação sob investigação se daria para um tempo de reação de 1,7 h e uma temperatura de 155 °F, resultando, nestas condições em um rendimento máximo em torno de 75%.

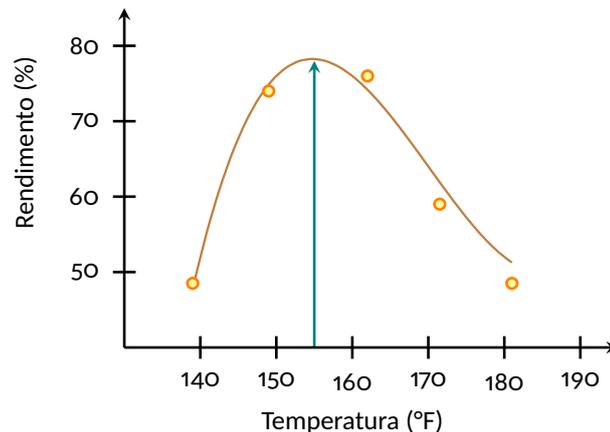
Para que se compare a potencialidade da multivariação dos fatores em detrimento da variação de um fator por vez, a Figura 2.26 apresenta o experimento univariado que discutido

Figura 2.24 – Metodologia univariada com diferentes valores de tempo e temperatura fixa.



Fonte: Montgomery (2018).

Figura 2.25 – Metodologia univariada com diferentes valores de temperatura e tempo fixo.



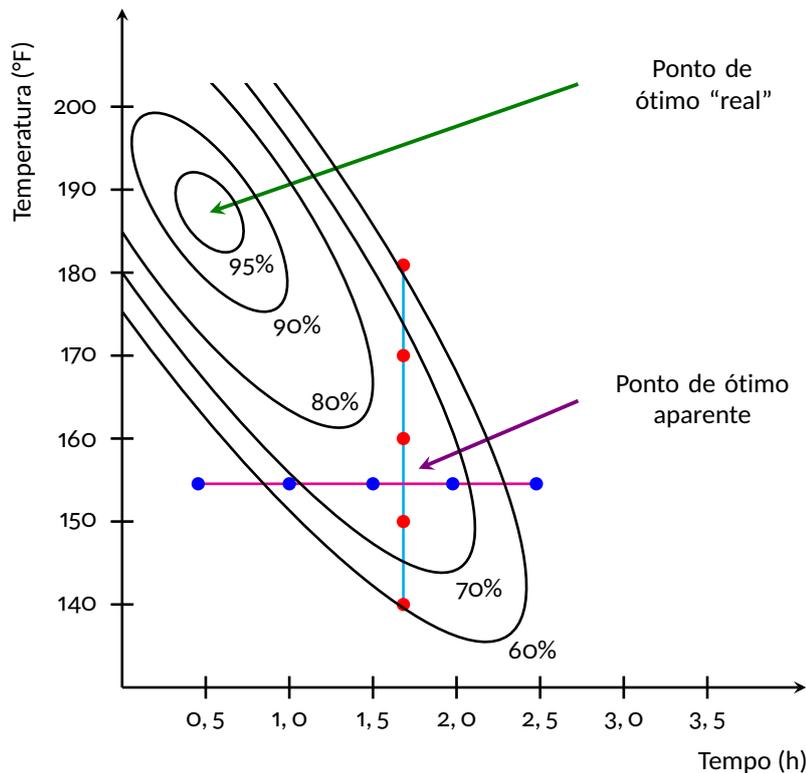
Fonte: Montgomery (2018).

anteriormente, sobreposto ao gráfico das curvas de nível para o rendimento, oriundas da aplicação do planejamento fatorial e da metodologia de superfície de resposta.

Conforme pode se observar na Figura 2.26, o rendimento máximo encontrado pelo método univariado (ótimo aparente), está bem distante do ponto de ótimo real. Assim, a conclusão é a de que o método univariado falhou severamente no objetivo de encontrar o máximo rendimento para a reação.

Isso mostra que em planejamento de experimentos, as possibilidades de explorar a região experimental é significativamente mais ampla, o que não é alcançado mesmo com a quantidade de experimentos, relativamente alta, que foi (pode) realizada com a metodologia univariada. Portanto, pode-se indicar que o planejamento de experimentos é um conjunto de

Figura 2.26 – Experimento de otimização usando o método de um fator de cada vez.



Fonte: Montgomery (2018).

ferramentas estatísticas relativamente mais eficiente para resolver problemas experimentais relacionados à otimização de processos (MONTGOMERY, 2018; COSTA e ALMEIDA, 2011).

Assim, para realizar um conjunto de ensaios, é imperativo planejá-lo com técnicas e critérios adequados de forma que se obtenha informações de melhor qualidade e que possam ser tratadas estatisticamente, e, a partir daí, forneça subsídios para se tomar melhores decisões. Segundo Silva *et al.* (2008), quando se necessita analisar muitas variáveis em alguma pesquisa, o planejamento de experimentos se torna uma técnica adequada, tendo em vista que, quando um conjunto de ensaios é planejado e organizado de forma a executar um número mínimo de experimentos e obter dados com qualidade, há economia de tempo e recursos.

São vários os estudos na área de tratamento de minérios que empregam as ferramentas de planejamento experimental (DoE). Nogueira (2021) em seu estudo tinha por objetivo verificar o efeito sinérgico da mistura de reagentes na flotação catiônica reversa do minério de ferro.

Já Carneiro *et al.* (2023) também utilizou um planejamento fatorial em seu estudo de flotação reativa para o minério fosfático. A autora utilizou um planejamento fatorial  $2^4$  em duplicata, onde as variáveis de entrada foram granulometria, tipo de ácido, concentração de

ácido e concentração PVA. No que diz respeito ao estudo de Oliveira *et al.* (2023), ela utilizou o planejamento fatorial  $2^3$ , para estudo das variáveis de entrada as quais foram o tipo de coletor, dosagem de depressor e dosagem de coletor.

Todos esses trabalhos citados mostram com a técnica de planejamento de experimentos vem ganhando espaço em diversos estudos, sendo utilizados pelos pesquisadores como uma ferramenta robusta de investigação para obtenção de informações a partir de um conjunto de experimentos, desde seu planejamento, execução e avaliação.

# METODOLOGIA

Este trabalho foi realizado utilizando o método hipotético-dedutivo, dado que buscou avaliar a performance de dois reagentes coletores, originários de processamento de resíduos industriais. Para isso, realizou-se um conjunto de ensaios baseados num planejamento fatorial completo, objetivando avaliar a influência das variáveis de entrada na etapa de concentração por flotação.

Na Seção 3.1 — **Materiais e Procedimentos**, são apresentados os métodos que foram empregados para atingir o objetivo proposto. Assim, foi realizado um levantamento bibliográfico, resultando no referencial teórico desse projeto. Os testes foram realizados com amostras de minério fosfático de baixo teor do Complexo Alcalino Carbonatítico de Tapira-MG, cedida pela empresa Mosaic Fertilizantes.

Diante disso, esse trabalho se apoia em uma pesquisa bibliográfica, possuindo também caráter aplicado, com objetivos exploratórios e descritivos, buscando análises qualitativas e quantitativas acerca do processo aqui estudado. É um trabalho que envolve a multi e interdisciplinaridade, pois necessita do conhecimento de áreas interfaces (química, estatística, tratamento de minérios e materiais, por exemplo), para construção de hipóteses baseadas no conhecimento científico, de forma que quanto maior o número de áreas correlatas, melhor é a sustentabilidade técnica dessas hipóteses.

## 3.1 Materiais e Procedimentos

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET, campus Araxá. A amostra empregada nos ensaios de flotação em bancada foi doada pela Mosaic Fertilizantes, sendo cerca de 50 kg de minério fosfático, oriundo da moagem. Assim, a amostra recebida apresentava-se pré-preparada, exigindo apenas uma classificação e deslamagem, adequando-a para os ensaios de flotação. Neste sentido, foi realizada deslamagem, picnometria, análise granulométrica, uma nova deslamagem e finalizou-se com uma separação magnética. Após essas etapas iniciais, foi realizado o planejamento dos ensaios, utilizando o método

estatístico planejamento fatorial completo, a fim de que fosse determinada a significâncias das variáveis sobre as respostas. Com o objetivo de facilitar a compreensão foi construído um esquema geral dos procedimentos conforme apresentado na Figura 3.1.

Quanto às análises químicas dos produtos dos ensaios de flotação, as mesmas foram realizadas pela Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em Belo Horizonte, e a análise estatística foi realizada através do software Minitab®.

#### **3.1.1 Preparação da amostra**

Numa inspeção visual inicial da amostra, observou-se que ela apresentava tratamento granulométrico, contudo ainda estava heterogênea em relação à sua granulometria. Assim, optou-se por realizar um escalpe através de um peneiramento numa peneira de abertura de 20#, e o produto passante foi posteriormente submetido a um peneiramento a seco, por cerca de 5 minutos, numa peneira de abertura de 65#, apresentada na Figura 3.2. O produto retido final foi reservado. O produto passante seguiu para preparação/adequação de amostra.

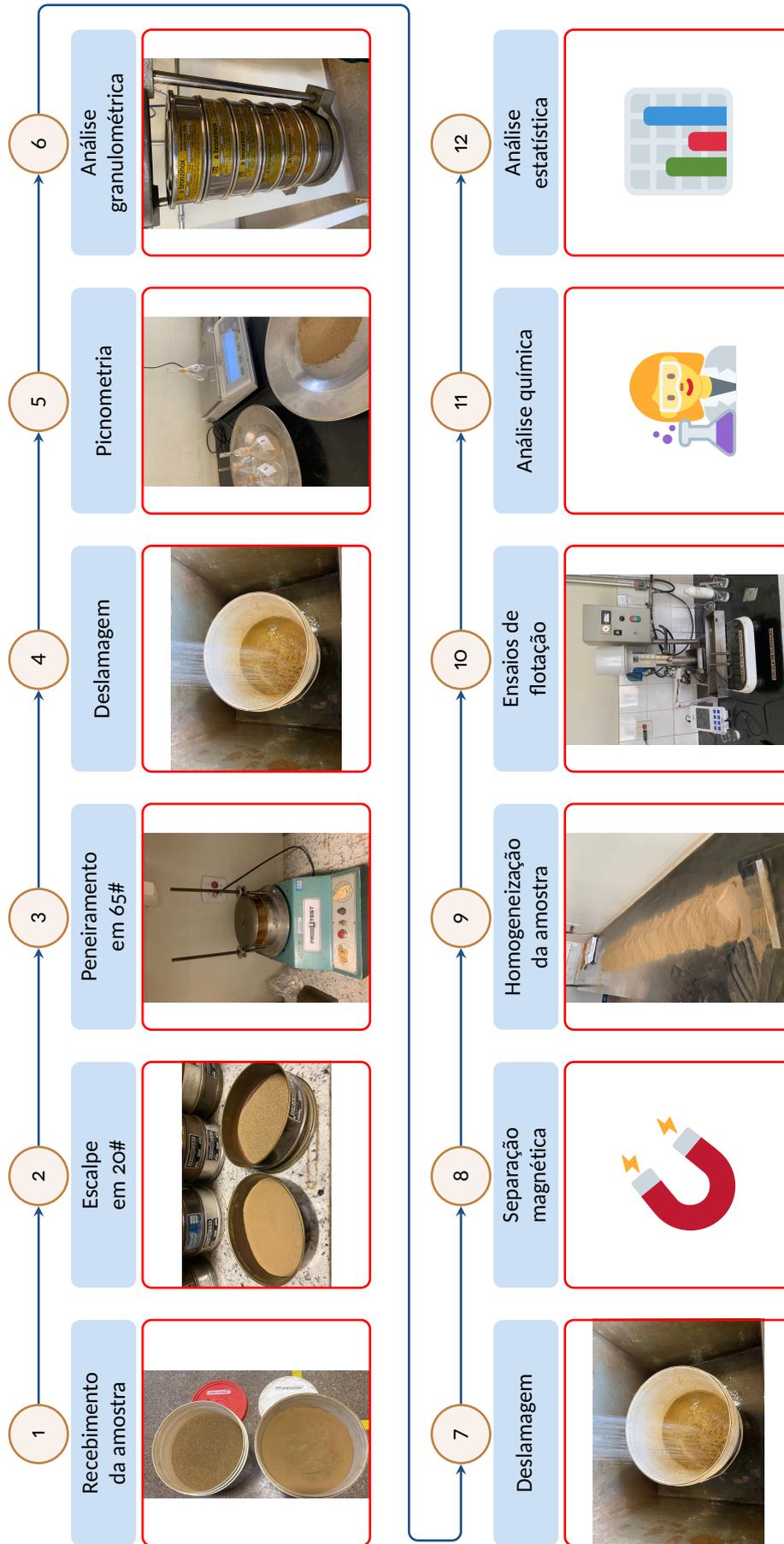
#### **3.1.2 Deslamagem**

Com o objetivo de reduzir a quantidade de partículas finas na amostra, foi realizada a deslamagem. Para isso, a amostra foi dividida em alíquotas e colocada num balde com capacidade de 18 L de polpa e cerca de 6% de sólidos. Assim, a polpa foi homogeneizada de forma manual, para suspender as partículas finas, deixando posteriormente em repouso por 3 minutos. Por fim, a fração suspensa foi retirada do balde. Este processo foi repetido por mais duas vezes e no final, o material decantado foi levado para a estufa, onde se realizou sua secagem, conforme apresentado na Figura 3.3. Esse processo foi repetido com toda a amostra, obtendo ao final, uma amostra deslamada. Já a amostra com material fino foi reservada.

Com o material seco, foi realizado a sua desagregação com rolo de madeira, conforme apresentado na Figura 3.4.

Apesar da realização da deslamagem, após a análise granulométrica (Subseção 3.1.4) verificou-se que a amostra permanecia com significativa quantidade de finos, abaixo de 400 mesh. Assim decidiu-se realizar uma nova deslamagem, porém utilizando a peneira de 400#. O produto ao final, entre 65 e 400#, foi seco em estufa a 100 °C por 24 horas. Após este tempo ele foi reservado para realização da separação magnética (Subseção 3.1.5).

Figura 3.1 – Esquema com as etapas realizadas no trabalho.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 3.2 – Peneiramento da amostra em 65#.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 3.3 – Deslamagem da amostra.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 3.4 - Desagregação do material seco.



Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.1.3 Picnometria

Objetivando obter a densidade do minério em questão, foi realizado o ensaio de picnometria, conforme recomendado por Sampaio e Silva (2007), bem como pelo método a gás, a fim de comparar o valor obtido pelo primeiro método. Para isso, a amostra foi homogeneizada em pilha alongada, ilustrada na Figura 3.5, onde foram separadas 2 alíquotas, uma para a picnometria (200 g), uma para a picnometria a gás (100 g).

Para a medição foi utilizado picnômetro de 25 mL, limpo e seco. Primeiramente realizou-se sua pesagem. Posteriormente foi colocada a amostra de minério em quantidade para recobrir o fundo do picnômetro. Pesou-se o conjunto novamente. Em seguida adicionou-se água ao conjunto até que o picnômetro fosse completamente preenchido, tomando cuidado para que não houvesse a formação de bolha. Colocou-se a tampa no picnômetro e o conjunto foi novamente pesado. Por último, o conjunto foi esvaziado, limpo, adicionado somente água, e

Figura 3.5 – Homogeneização e quartejamento da amostra mineral.



Fonte: Autoria própria (2023).

pesado novamente. Esse ensaio foi realizado em quintuplicata (Figura 3.6).

Para a determinação da densidade de sólidos, foi utilizada a Equação 3.1:

$$d_s = \frac{(A_2 - A_1)}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad (3.1)$$

De forma que:

$d_s$ : densidade de sólidos (g/cm<sup>3</sup>);

$A_1$ : massa do picnômetro (g);

$A_2$ : massa do picnômetro + amostra (g);

$A_3$ : massa do picnômetro + amostra + água (g);

$A_4$ : massa do picnômetro + água (g).

A partir da densidade de sólidos obtida e utilizando a Equação 3.2, foi obtido a densidade de polpa. Considerando o volume de polpa 850 cm<sup>3</sup> (volume útil da cuba de flotação que serão utilizadas nos ensaios), foi obtido a massa de polpa (Equação 3.3), massa de sólidos

Figura 3.6 – Procedimento para realização da picnometria.



Fonte: Autoria própria (2023).

(Equação 3.4) e massa de água (Equação 3.5).

$$(\%)_{\text{sólidos}} = \left( \frac{d_s}{d_p} \right) \times \left( \frac{d_p - 1}{d_s - 1} \right) \quad (3.2)$$

Onde:

$(\%)_{\text{sólidos}}$ : porcentagem de sólidos;

$d_s$ : densidade de sólidos;

$d_p$ : densidade de polpa.

A massa da polpa vem da expressão:

$$m_p = d_p \times V_p \quad (3.3)$$

De onde vem que:

$m_p$ : massa de polpa;

$d_p$ : densidade da polpa;

$V_p$ : volume de polpa.

A massa de sólidos pode ser calculada através da relação:

$$m_s = m_p \times (\%)_{\text{sólidos}} \quad (3.4)$$

De forma que:

$m_s$ : massa de sólidos;

$m_p$ : massa de polpa;

$(\%)_{\text{sólidos}}$ : porcentagem de sólidos.

Da expressão a seguir calcula-se a massa de água:

$$m_a = m_p - m_s \quad (3.5)$$

Onde se tem que:

$m_a$ : massa de água;

$m_p$ : massa de polpa;

$m_s$ : massa de sólidos.

### 3.1.4 Análise Granulométrica

A análise granulométrica da amostra foi realizada através do peneiramento a úmido da amostra. Para isso, foi utilizado o peneirador suspenso e o seguinte conjunto de peneiras: 48# (300  $\mu\text{m}$ ), 65# (212  $\mu\text{m}$ ), 100# (150  $\mu\text{m}$ ), 150# (106  $\mu\text{m}$ ), 200# (75  $\mu\text{m}$ ), 270# (53  $\mu\text{m}$ ) e 400# (38  $\mu\text{m}$ ) (Figura 3.7). O peneiramento foi realizado até que saísse na parte inferior do conjunto de peneiras água clarificada, sem a presença de material particulado. Posteriormente, as massas retidas em cada peneira foram separadas e levadas à estufa para secagem por 24h, a 100 °C. Após a secagem, estas foram pesadas para obtenção das massas retidas em cada fração granulométrica.

Figura 3.7 – Peneiramento a úmido.



Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.1.5 Separação Magnética

Para a remoção das partículas de magnetita, a amostra foi submetida à separação magnética empregando ímã de mão. O material seco foi espalhado sobre uma lona em pequenas alíquotas. Assim o ímã, envolto por um saco plástico, era passado sobre a amostra espalhada, retirando o máximo possível da magnetita presente na amostra.

O produto não magnético foi posteriormente homogeneizado e quarteadado em pilha alongada, separando as alíquotas para os ensaios de flotação, a serem apresentados na Seção 3.2.

## 3.2 Planejamento e Execução dos Ensaios de Flotação

Aqui serão abordados a sistemática para organização do planejamento experimental e execução dos ensaios, bem como a preparação dos reagentes empregados no estudo.

### 3.2.1 Organização da Matriz Planejamento

Nesta fase foi realizado um planejamento fatorial completo para que fosse possível determinar as variáveis que influenciavam no processo de flotação. As variáveis analisadas foram: tipo de coletor (A), dosagem de coletor (B), dosagem de depressor (C) e pH (D).

A Tabela 3.1 apresenta os níveis (–) e (+) empregados para cada um dos fatores estudados no processo em questão.

Tabela 3.1 – Níveis dos fatores avaliados no planejamento fatorial.

Fator	Nível baixo (–)	Nível alto (+)
A: Tipo de coletor	Bacuri	Andiroba
B: Dosagem de coletor (g/t)	200	500
C: Dosagem de depressor (g/t)	100	350
D: pH	6	9

Fonte: Autoria própria (2023).

A partir desta especificação constrói-se a matriz planejamento para o estudo em questão. As combinações de valores reais e codificados dos fatores é apresentada na Tabela 3.3. A codificação de variáveis no planejamento fatorial é uma técnica utilizada para facilitar a análise estatística e melhorar a interpretação dos resultados, pois este procedimento reduz-se a variabilidade, melhora a interpretação dos resultados, facilita a análise estatística, reduz a multicolinearidade, melhora a visualização gráfica, etc.

Neste caso especificamente, o fator A (tipo de coletor: manteiga de bacuri ou óleo de andiroba), por serem fatores categóricos, não se tem uma expressão matemática para a sua codificação, e assim, a designação nível baixo (–1) e nível alto (+1) é arbitrária. Já para os fatores B (dosagem do coletor), C (dosagem do depressor) e D (pH), por serem fatores quantitativos, foram empregadas as expressões obtidas a partir da Equação 3.6.

$$X_{\text{codificado}} = \frac{X_{\text{real}} - X_{\text{médio}}}{\frac{\Delta X}{2}} \quad (3.6)$$

Neste caso,  $X_{\text{codificado}}$  e  $X_{\text{real}}$  são os valores intercambiáveis, enquanto:

- $X_{\text{médio}} = \frac{X_{\text{Nível}(+)} + X_{\text{Nível}(-)}}{2}$
- $\Delta X = X_{\text{Nível}(+)} - X_{\text{Nível}(-)}$

A partir da Equação 3.6, obtém-se facilmente as expressões de codificação para os fatores supracitados, conforme apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Expressões para interconversão de valores reais em valores codificados dos fatores.

Fator B	Fator C	Fator D
$X_{\text{codificado}} = \frac{X_{\text{real}} - 350}{150}$	$X_{\text{codificado}} = \frac{X_{\text{real}} - 225}{125}$	$X_{\text{codificado}} = \frac{X_{\text{real}} - 7,5}{1,5}$

Fonte: Autoria própria (2023).

Na Tabela 3.3 tem-se a matriz planejamento com todos os ensaios que foram realizados no estudo em questão. Como pode-se observar, foram executados  $2^4$  experimentos com 8 pontos centrais, totalizando 24 ensaios de flotação (utilizando uma variável categórica).

Já na Tabela 3.4 apresenta-se a matriz planejamento na ordem em que os experimentos foram executados, ou seja, tem-se aí uma aleatorização dos experimentos já que a aleatorização dos experimentos num planejamento fatorial é uma prática crucial, pois ela auxilia no controle de variáveis não identificadas e não controladas que poderiam impactar os resultados do experimento.

Ao distribuir aleatoriamente as unidades experimentais entre os diferentes tratamentos, as diferenças potenciais entre os grupos são equitativamente distribuídas, minimizando o risco de viés experimental. Além disso, a aleatorização contribui para a eliminação de vieses sistemáticos. Atribuir participantes ou unidades experimentais de forma não aleatória aos diferentes níveis dos fatores pode introduzir vieses que comprometem a validade interna dos resultados.

Com os resultados obtidos, foi realizada a análise estatística. A partir da mesma, verificou-se a possibilidade de realizar mais um conjunto de ensaios para obtenção da superfície de resposta.

### 3.2.2 Preparação de Reagentes

Os reagentes coletores e depressor utilizados neste trabalho foram preparados conforme os trabalhos de Santos (2017) e Santos (2022). Foi utilizado o fubá como depressor, por ser uma fonte de amido comumente utilizada na flotação industrial de minério fosfático.

Os coletores empregados foram manteiga de bacuri e óleo de andiroba, conforme tra-

Tabela 3.3 – Matriz planejamento com valores reais e valores codificados para as variáveis/fatores explorados.

Ensaio	Valores reais para os fatores				Valores codificados para os fatores			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	Bacuri	200	100	6,0	-1	-1	-1	-1
2	Andiroba	200	100	6,0	+1	-1	-1	-1
3	Bacuri	500	100	6,0	-1	+1	-1	-1
4	Andiroba	500	100	6,0	+1	+1	-1	-1
5	Bacuri	200	350	6,0	-1	-1	+1	-1
6	Andiroba	200	350	6,0	+1	-1	+1	-1
7	Bacuri	500	350	6,0	-1	+1	+1	-1
8	Andiroba	500	350	6,0	+1	+1	+1	-1
9	Bacuri	200	100	9,0	-1	-1	-1	+1
10	Andiroba	200	100	9,0	+1	-1	-1	+1
11	Bacuri	500	100	9,0	-1	+1	-1	+1
12	Andiroba	500	100	9,0	+1	+1	-1	+1
13	Bacuri	200	350	9,0	-1	-1	+1	+1
14	Andiroba	200	350	9,0	+1	-1	+1	+1
15	Bacuri	500	350	9,0	-1	+1	+1	+1
16	Andiroba	500	350	9,0	+1	+1	+1	+1
17	Bacuri	350	225	7,5	-1	0	0	0
18	Andiroba	350	225	7,5	+1	0	0	0
19	Bacuri	350	225	7,5	-1	0	0	0
20	Andiroba	350	225	7,5	+1	0	0	0
21	Bacuri	350	225	7,5	-1	0	0	0
22	Andiroba	350	225	7,5	+1	0	0	0
23	Bacuri	350	225	7,5	-1	0	0	0
24	Andiroba	350	225	7,5	+1	0	0	0

Fonte: Autoria própria (2023).

balhos anteriores de Paiva (2019), Santos (2021) e Oliveira *et al.* (2023). Santos (2021) e Paiva (2019) desenvolveram um estudo fundamental com microflotações em tubo de Hallimond utilizando minerais de apatita, dolomita e calcita puros e, como coletores, testaram alguns óleos amazônicos. Dentre os mesmos, o óleo de andiroba e a manteiga de bacuri apresentaram melhores resultados, a nível fundamental.

Neste trabalho, foram utilizados coletores obtidos a partir da saponificação alcoólica a quente dos óleos, em estado sólido, conforme apresentado na Figura 3.8, oriundo do trabalho realizado por Santos (2023). Em seu trabalho, o autor realizou a saponificação de amostras de

Tabela 3.4 – Matriz planejamento com conjunto de experimentos aleatorizados.

Ensaio	A	B	C	D
1	Bacuri	500	350	6,0
2	Andiroba	200	100	6,0
3	Bacuri	200	350	6,0
4	Andiroba	200	100	9,0
5	Andiroba	350	225	7,5
6	Bacuri	350	225	7,5
7	Bacuri	200	100	6,0
8	Bacuri	500	350	9,0
9	Andiroba	500	350	9,0
10	Andiroba	350	225	7,5
11	Andiroba	200	350	9,0
12	Andiroba	500	100	6,0
13	Bacuri	350	225	7,5
14	Andiroba	200	350	6,0
15	Bacuri	350	225	7,5
16	Bacuri	200	100	9,0
17	Andiroba	500	350	6,0
18	Bacuri	500	100	9,0
19	Bacuri	500	100	6,0
20	Andiroba	350	225	7,5
21	Andiroba	350	225	7,5
22	Andiroba	500	100	9,0
23	Bacuri	350	225	7,5
24	Bacuri	200	350	9,0

Fonte: Autoria própria (2023).

óleo de andiroba e manteiga de bacuri, em uma reação entre uma solução de hidróxido de sódio a 2% (m/v) e etanol anidro com refluxo por 1 hora. A reação ocorreu a uma temperatura a 75 °C, e o produto foi filtrado, seco em estufa a 70 °C, por 24 horas. Ao final obteve-se o sal de ácido graxo.

Dessa forma, para os ensaios de flotação, os coletores foram diluídos em soluções aquosas 1% m/m (Figura 3.9).

Quanto ao fubá, foi realizado sua gelatinização, conforme Santos (2017). Para tal, foram pesados 5 g de amido, 45 g de água, 12,5 g de NaOH e 104,16 g de água de diluição. Após serem

Figura 3.8 – Reagentes coletores utilizados.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 3.9 – Reagentes coletores e depressor preparados.



Fonte: Autoria própria (2023).

pesados, o amido, a água e NaOH foram misturados em um agitador mecânico com rotação de 500 rpm, por 10 minutos. Posteriormente, foi adicionada a água de diluição e agitou-se por mais 10 minutos. As soluções foram preparadas com 3% m/m e relação amido:soda 4:1 m/m.

Em relação ao regulador de pH, foi utilizado o hidróxido de sódio (NaOH) na forma de uma solução aquosa a 10% m/m e HCl a 0,4 mol/L, ambos fornecidos pela *Synth*. Já o espumante empregado foi o Flotanol, da Clariant, na forma de solução aquosa a 1% m/m. No momento da flotação foram adicionadas 5 gotas na realização de cada ensaio.

### 3.2.3 Ensaio de flotação

Os ensaios de flotação foram realizados, conforme trabalhos anteriores de Santos (2017), Carneiro (2018), Santos (2021), em célula CDC (Figura 3.10), com cuba de volume útil 850 cm<sup>3</sup>.

A polpa foi condicionada com 50% de sólidos, de forma a garantir o contato da superfície das partículas com os reagentes.

Figura 3.10 – Célula de flotação CDC.



Fonte: Autoria própria (2023).

A cuba foi alimentada com minério e água, estando o rotor ligado. Foi adicionado o depressor, deixando-o condicionar por 5 minutos. Posteriormente foi acrescentado o coletor, deixando-o por mais 5 minutos em condicionamento. Após esse tempo, foi adicionado água de diluição, chegando a uma porcentagem de sólidos de 25%. Então, foi adicionado espumante para formação da espuma e a injeção de ar foi acionada.

A espuma foi raspada até a exaustão e separada numa bandeja, que juntamente com o afundado a ser recolhido, foi levada para a estufa, e ali permaneceu a 100 °C por 24 para sua secagem. O pH durante todo o processo foi mantido de acordo com os valores estabelecidos no planejamento fatorial. As variáveis utilizadas nos ensaios de flotação estão apresentadas na Tabela 3.5.

Após a secagem, os produtos foram pesados, quarteados e homogeneizados, retirando uma alíquota para pulverização no moinho de panela, de forma que as amostras preparadas foram encaminhadas, juntamente com a amostra da alimentação, para a análise química via fluorescência de raios-X.

Tabela 3.5 – Dimensionamento das variáveis de flotação.

Variáveis consideradas na flotação	
% de sólidos no condicionamento	50
% de sólidos na flotação	25
Massa de sólidos (g)	255
Volume de água no condicionamento (mL)	255
Volume de água na flotação (mL)	765
Tempo de condicionamento do depressor (min)	5
Tempo de condicionamento do coletor (min)	5
Volume de polpa (mL)	850

Fonte: Autoria própria (2023).

### 3.3 Análise dos dados

A análise dos dados obtidos com os testes de flotação, foi realizada após cálculo da recuperação mássica, recuperação metalúrgica e razão de enriquecimento, utilizando as Equações (3.7) a (3.9), respectivamente.

A recuperação mássica foi calculada utilizando as massas da alimentação e do concentrado de cada teste, através da Equação 3.7.

$$R_{\text{mássica}} = \left( \frac{C}{A} \right) \times 100 \quad (3.7)$$

Sendo:

$R_{\text{mássica}}$ : Recuperação mássica (%)

C: massa do concentrado (g)

A: massa de alimentação recalculada (g)

A recuperação metalúrgica foi calculada utilizando as massas da alimentação, do concentrado e dos teores de cada ensaio, conforme apresentado na Equação 3.8.

$$R_{\text{metalúrgica}} = \left( \frac{C \times c}{A \times a} \right) \times 100 \quad (3.8)$$

Em que:

$R_{\text{metalúrgica}}$ : Recuperação metalúrgica (%)

$c$ : teor de  $P_2O_5$  no concentrado (%)

$a$ : teor de  $P_2O_5$  na alimentação (%)

Por fim, foi determinada a relação de enriquecimento dos ensaios de flotação, utilizando a Equação 3.9:

$$R_e = \left( \frac{c}{a} \right) \quad (3.9)$$

Onde tem-se que:

$R_e$ : Relação de enriquecimento

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste tópico serão tratados os resultados dos ensaios realizados. Dessa forma, serão apresentados aqui os resultados de caracterização da amostra e ensaios de flotação. Por fim são apresentados os resultados das análises estatísticas.

### 4.1 Resultados da caracterização da amostra de minério fosfático

Neste tópico serão apresentados os resultados do ensaio de picnometria, bem como a análise das variáveis que foram utilizadas nos ensaios de flotação e a análise granulométrica.

#### 4.1.1 Picnometria

Conforme apresentado Subseção 3.1.3, foram realizados ensaios de picnometria a fim de ser obter a densidade da amostra mineral, e a partir disso, quantificar as variáveis de flotação a serem utilizadas. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Resultados dos ensaios de picnometria.

Teste	A <sub>1</sub> (g)	A <sub>2</sub> (g)	A <sub>3</sub> (g)	A <sub>4</sub> (g)	Densidade(g/cm <sup>3</sup> )
1	15,74	18,74	43,34	41,42	2,78
2	15,70	18,88	43,08	41,03	2,81
3	15,92	18,30	42,14	40,62	2,77
4	15,49	17,29	42,28	41,06	3,10
5	15,73	18,64	43,00	41,07	2,97

A<sub>1</sub>: Picnômetro vazio

A<sub>2</sub>: Picnômetro + Minério

A<sub>3</sub>: Picnômetro + Minério + Água

A<sub>4</sub>: Picnômetro + Água

Fonte: Autoria própria (2023).

A densidade média obtida para a amostra mineral foi de  $2,89 \text{ g/cm}^3$ , com desvio padrão de  $0,16 \text{ g/cm}^3$ . Já com a utilização dos ensaios de picnometria a gás, conforme descrito no Capítulo 3, obteve-se uma densidade média de  $3,044 \text{ g/cm}^3$ , para a amostra em questão. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Resultado da picnometria a gás.

Ciclo	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
1º	3,038
2º	3,050

Fonte: Autoria própria (2023).

Comparando-se os dois valores médios obtidos anteriormente, tem-se um erro relativo de 5,06% entre eles, o que acaba sendo uma diferença que não compromete a validade de nenhum dos métodos de determinação empregados.

A obtenção de uma densidade do minério de  $3,044 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$  está em concordância com valores obtidos em outros trabalhos realizados com minério fosfático, como de Carneiro *et al.* (2021), que encontrou  $2,93 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$  ou Oliveira *et al.* (2023), que obteve  $3,14 \pm 0,06 \text{ g/cm}^3$ . A importância da determinação desses valores de densidade, reside no fato de que, a partir deles, pode-se realizar o cálculo de massas de sólidos e água empregados em cada teste de flotação. Neste sentido, leva-se em consideração também o volume útil da cuba utilizada e a porcentagem de sólidos definida para os ensaios.

#### 4.1.2 Análise granulométrica

Conforme apresentado na Seção 3.1 – Materiais e Procedimentos, foi realizado o peneiramento à úmido com a finalidade de se obter a análise granulométrica da amostra. O ensaio foi alimentado com 150 g e os dados obtidos a partir das massas retiradas em cada peneira, estão apresentados na Tabela 4.3.

Analisando a Tabela 4.3, observa-se que foram retidas maiores massas nas peneiras de abertura 100#, 200# e abaixo de 400#. Nesse último caso, é importante observar também que a massa de finos presente na amostra era de 6,56 g, cerca de 4,37%, indicando que as duas deslamagens realizadas, a primeira e a segunda, foram eficientes, não deixando a amostra com partículas finas em excesso, visto que a presença de partículas finas no processo de flotação pode ocasionar um efeito prejudicial à operação. A curva granulométrica é apresentada na

#### 4.1. Resultados da caracterização da amostra de minério fosfático

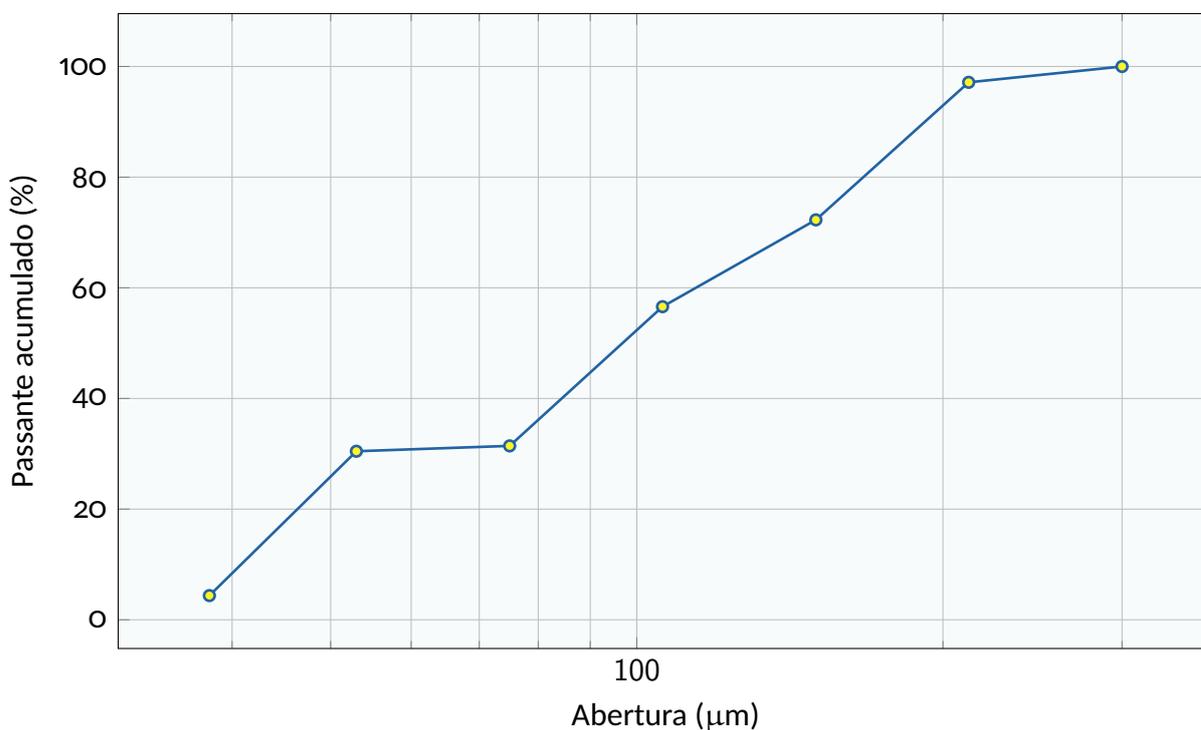
Tabela 4.3 – Análise granulométrica da amostra mineral.

Abertura (#)	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Massa retida (g)	Massa retida simples (%)	Massa retida acumulada (%)	Passante acumulado (%)
48	300	0,00	0,00	0,00	100,00
65	212	4,29	2,86	2,86	97,14
100	150	37,29	24,86	27,72	72,28
150	106	23,54	15,69	43,41	56,59
200	75	37,74	25,16	68,57	31,43
270	53	1,45	0,97	69,54	30,46
400	38	39,13	26,09	95,63	4,37
-400	* * *	6,56	4,37	100,00	0,00
Total	* * *	150,00	100,00	* * *	* * *

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.1.

Figura 4.1 – Curva granulométrica da amostra mineral.



Fonte: Autoria própria (2023).

Analisando a curva granulométrica, 80% das partículas ( $d_{80}$ ) são menores que 200  $\mu\text{m}$ , sendo um bom indicativo de que a amostra está adequada ao processo de flotação, considerando que a apatita está liberada abaixo de 212  $\mu\text{m}$ , conforme indicado por Carneiro (2018).

## 4.2 Ensaios de Flotação

Durante a realização dos ensaios preliminares de flotação, observou-se de forma geral, pouca espumação do coletor. Devido a isso que se optou por adicionar 5 gotas de espumantes em cada ensaio. As bolhas apresentavam heterogeneidade em tamanho (pequenas e grandes) (Figura 4.2), além de estarem pouco mineralizadas, justificando a baixa recuperação mássica de grande parte dos ensaios, como se apresentará mais adiante.

Figura 4.2 - Bolhas formadas durante a realização dos ensaios de flotação.



Fonte: Autoria própria (2023).

Com os resultados obtidos das massas dos produtos quando da análise química realizada, foi possível calcular as recuperações mássicas, metalúrgicas e relação de enriquecimento para os concentrados apresentados na Tabela 4.4 e Tabela 4.5. Assim, as Tabelas 4.4 e 4.5 apresentam a matriz planejamento com os resultados (respostas) para a cada um dos 24 ensaios projetados para o estudo em questão.

### 4.2.1 Análise química da alimentação

A amostra apresentou um teor inicial de 12,05% de  $P_2O_5$ , conforme apresentado na Tabela 4.6. Comparado a outros trabalhos, como de Carneiro *et al.* (2021), que utilizou um minério fosfático ultrafino com teor inicial de 10,77%; Oliveira *et al.* (2023), que utilizou minério fosfático de rocha fresca, com teor de 6,55%; Carneiro (2018) que utilizou um minério fosfático sílico carbonatado com teor de 6,08%, conclui-se que a amostra utilizada neste trabalho apresentava teor significativo de  $P_2O_5$ .

Tabela 4.4 – Resultados dos ensaios da análise química da alimentação.

Ordem do ensaio	Tipo de coletor	Dosagem de Coletor	Dosagem de depressor	pH	Recuperação Mássica	Recuperação Metalúrgica	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
1	Bacuri	500	350	6,0	5,84%	3,25%	6,71%
2	Andiroba	200	100	6,0	2,04%	2,16%	12,79%
3	Bacuri	200	350	6,0	0,34%	0,15%	5,48%
4	Andiroba	200	100	9,0	0,29%	0,23%	9,72%
5	Andiroba	350	225	7,5	1,09%	1,43%	15,83%
6	Bacuri	350	225	7,5	0,49%	0,42%	10,34%
7	Bacuri	200	100	6,0	0,65%	0,35%	6,47%
8	Bacuri	500	350	9,0	0,35%	0,2%	7,01%
9	Andiroba	500	350	9,0	0,11%	0,03%	3,49%
10	Andiroba	350	225	7,5	0,27%	0,35%	15,78%
11	Andiroba	200	350	9,0	0,55%	0,46%	10,09%
12	Andiroba	500	100	6,0	16,69%	46,82%	33,81%
13	Bacuri	350	225	7,5	0,26%	0,19%	8,73%
14	Andiroba	200	350	6,0	14,56%	41,41%	34,28%
15	Bacuri	350	225	7,5	0,65%	1,18%	21,83%
16	Bacuri	200	100	9,0	1,94%	1,29%	7,98%
17	Andiroba	500	350	6,0	45,23%	82,00%	29,82%
18	Bacuri	500	100	9,0	0,8%	1,08%	16,3%
19	Bacuri	500	100	6,0	1,57%	3,65%	28,05%
20	Andiroba	350	225	7,5	1,19%	2,65%	26,75%
21	Andiroba	350	225	7,5	2,22%	4,64%	25,18%
22	Andiroba	500	100	9,0	1,17%	3,11%	32,13%
23	Bacuri	350	225	7,5	0,85%	0,76%	10,82%
24	Bacuri	200	350	9,0	0,18%	0,13%	8,63%

Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 4.5 - Relações CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> para a alimentação.

Ensaio	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	PPC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	6,71%	29,31%	5,43%	2,09%	15,70%	21,26%	0,20%	12,91%	12,00%
2	12,79%	16,56%	0,00%	1,62%	30,37%	14,33%	0,15%	17,27%	7,13%
3	5,48%	30,36%	4,94%	1,79%	13,17%	23,39%	0,32%	15,09%	17,51%
4	9,72%	28,13%	4,52%	1,67%	18,74%	20,81%	0,20%	11,42%	12,57%
5	15,83%	23,29%	0,00%	2,24%	31,14%	16,23%	0,17%	13,00%	9,40%
6	10,34%	30,10%	6,39%	2,97%	21,47%	20,78%	0,24%	12,68%	12,71%
7	6,47%	34,24%	6,48%	2,60%	16,22%	24,94%	0,30%	14%	16,01%
8	7,01%	30,84%	5,12%	1,94%	14,89%	21,79%	0,29%	15,67%	15,90%
9	3,49%	9,58%	0,90%	0,96%	6,73%	5,90%	0,09%	16,42%	5,84%
10	15,78%	14,13%	1,32%	1,29%	29,49%	9,88%	0,12%	12,87%	6,53%
11	10,09%	31,43%	5,16%	2,02%	19,93%	22,71%	0,25%	12,53%	14,17%
12	33,81%	4,34%	0,00%	1,02%	53,01%	3,12%	0,03%	8,22%	2,02%
13	8,73%	25,97%	3,61%	1,46%	18,38%	19,45%	0,25%	14,59%	13,67%
14	34,28%	4,74%	0,11%	0,97%	51,95%	3,53%	0,03%	7,38%	2,07%
15	21,83%	16,26%	0,00%	1,27%	37,60%	12,47%	0,15%	12,95%	7,67%
16	7,98%	33,68%	6,02%	2,03%	17,11%	24,93%	0,25%	13,15%	14,67%
17	29,82%	8,24%	0,18%	2,79%	47,69%	4,48%	0,08%	6,70%	3,56%
18	16,30%	11,21%	1,10%	1,09%	48,55%	16,34%	0,19%	24,96%	5,53%
19	28,05%	9,88%	0,62%	1,44%	45,78%	6,61%	0,09%	10,00%	4,69%
20	26,75%	10,20%	0,68%	1,08%	46,96%	8,40%	0,08%	12,20%	3,96%
21	25,18%	12,58%	0,89%	1,33%	44,00%	9,32%	0,09%	11,35%	4,74%
22	32,13%	7,21%	0,20%	0,70%	49,33%	4,85%	0,04%	11,48%	2,79%
23	10,82%	30,22%	5,09%	1,79%	20,82%	22,49%	0,25%	16,39%	13,55%
24	8,63%	10,46%	1,15%	0,84%	15,20%	7,01%	0,09%	13,17%	6,05%
Alimentação	12,05%	29,2%	0,35%	4,81%	26,46%	16,24%	0,16%	6,64%	8,58%

Fonte: Autoria própria (2023).

Tabela 4.6 – Resultados da análise química dos concentrados obtidos.

P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	PPC	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
12,05%	29,20%	0,35%	4,81%	26,46%	16,24%	0,16%	6,64%	8,58%

Fonte: Autoria própria (2023).

Pode ser observar também teores relativamente maiores de SiO<sub>2</sub> (29,20%), CaO (26,46%), MgO (16,24%) (Tabela 4.6), quando comparado ao Oliveira *et al.* (2023), onde os valores eram 26,82%, 21,21% e 13,51%, respectivamente. Assim percebe-se presença significativa de sílica e calcita no minério analisado, levando-se a acreditar que se trata de um minério fosfático sílico-carbonatado, conforme salientado por Grasso (2015) que argumenta que o mesmo acontece no horizonte de rocha alterada e o teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é acima de 5%, MgO acima de 6% e sua relação CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> é maior ou igual a 1,6.

Em relação a razão CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> apresentava um valor inicial de 2,2; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 0,71 e razão Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 0,04. Comparado a Oliveira *et al.* (2023), as razões foram 3,24; 1,44 e 0,27; respectivamente.

Tabela 4.7 – Resultados de análise para relações entre óxidos e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

CaO/P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
2,20	0,71	0,04

Fonte: Autoria própria (2023).

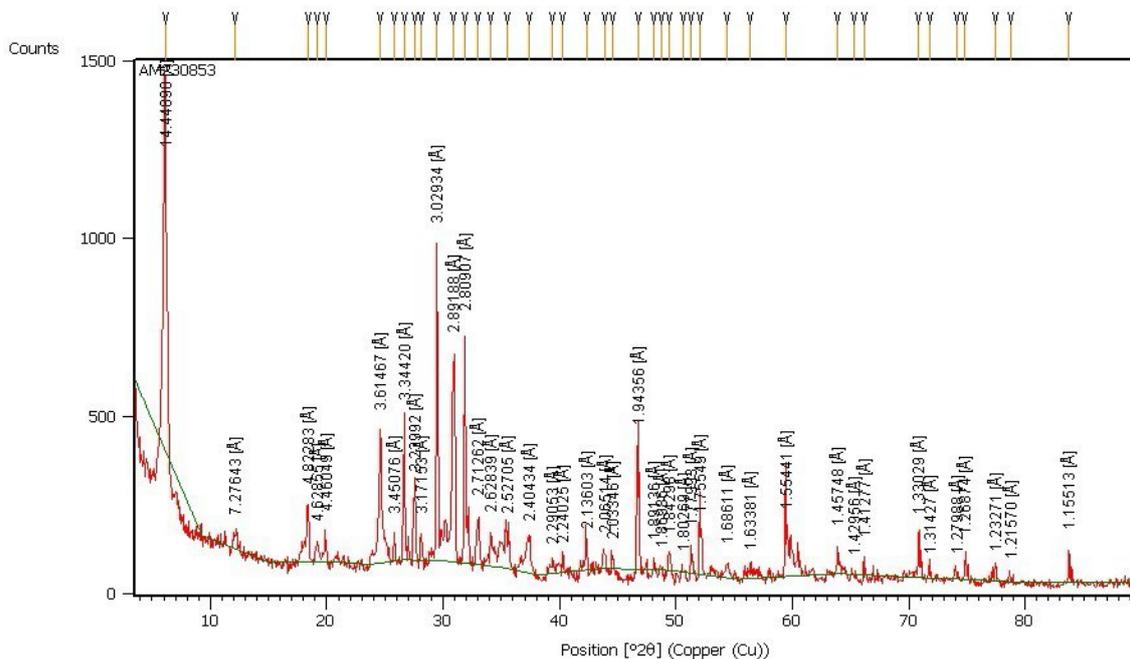
A análise mineralógica obtida pelo DRX é apresentada na Figura 4.3. O difratograma foi interpretado usando padrões do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) publicado em 2001. De acordo com a imagem é possível ver a composição da amostra majoritariamente de quartzo, posteriormente apatita e dolomita.

#### 4.2.2 Recuperações mássicas e metalúrgicas

Durante os ensaios, foi observado de forma geral pouca mineralização das bolhas formadas. Dessa forma, era esperado a baixa recuperação mássica, como de fato ocorreu, conforme é apresentado no gráfico da Figura 4.4. O gráfico da Figura 4.5 traz a recuperação metalúrgica em cada um dos 24 ensaios realizados.

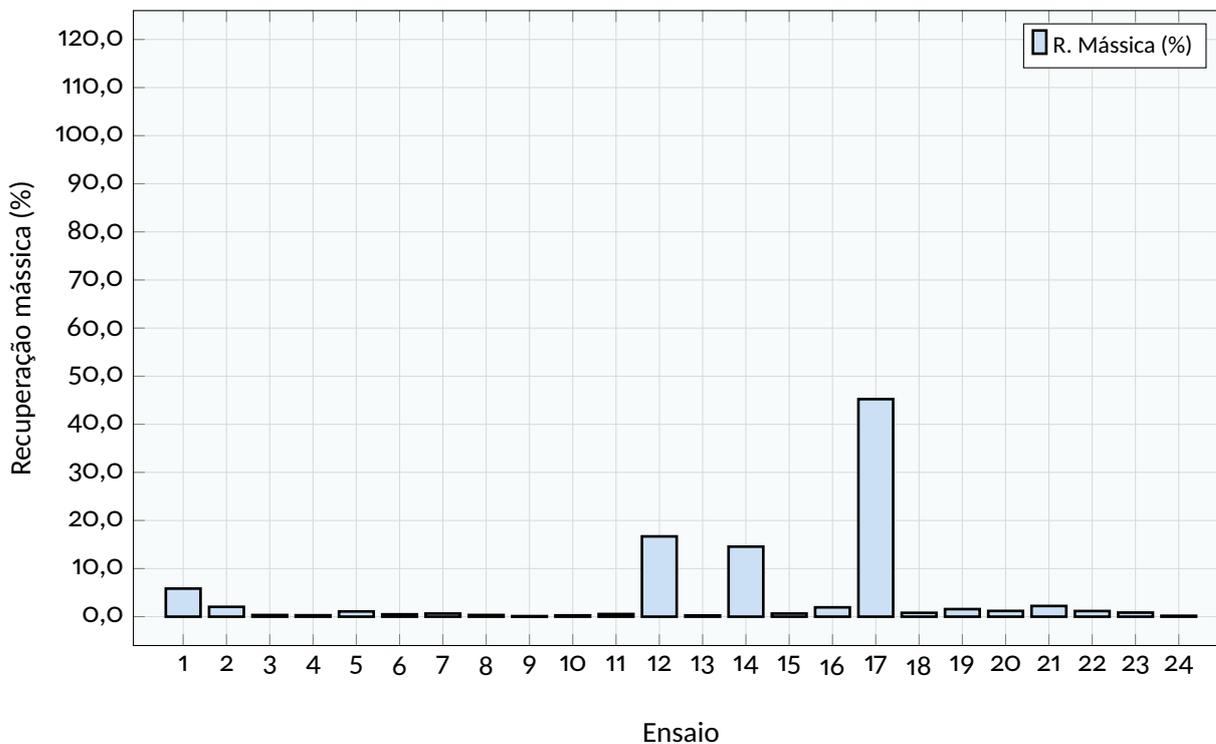
De forma geral, ambas as recuperações foram relativamente baixas nos ensaios, com exceção dos ensaios 12, 14 e 17, que também apresentaram valores satisfatórios de teor de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

Figura 4.3 – Análise química da alimentação.



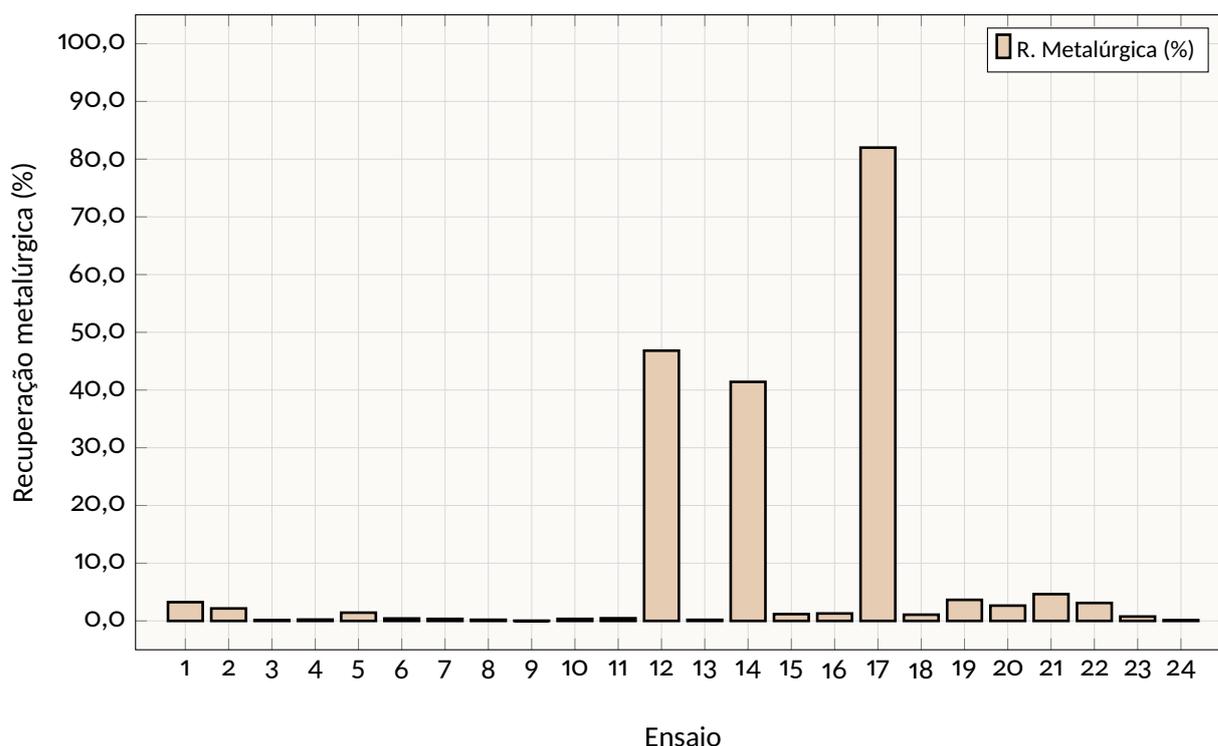
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.4 – Recuperação mássica dos concentrados.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.5 – Recuperação metalúrgica dos concentrados.



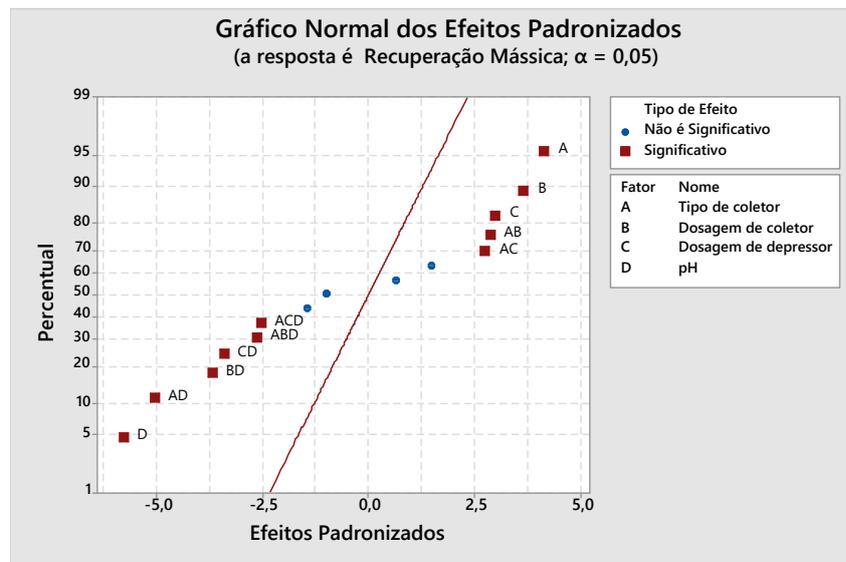
Fonte: Autoria própria (2023).

a serem discutidos na Subseção 4.2.3 — **Teor de  $P_2O_5$** .

Esses 3 ensaios foram realizados com óleo de andiroba em pH 6. Pode se observar que ao aumentar o valor de pH de 6 para 9, as recuperações diminuíram, mostrando que essa variável apresentava influência sobre as variáveis respostas discutidas. Algumas das hipóteses levantadas para os melhores resultados terem ocorrido em pH 6 pode estar correlacionadas a dois aspectos. O primeiro pode estar relacionado à solubilidade dos minerais, a qual tende a aumentar em pHs mais ácidos. Com isso, há maior possibilidade de ativar quantidade maior de sítios de cálcio na superfície. A segunda hipótese pode estar ligada à especiação dos ácidos graxos que podem modificar a fase ativa para fase molecular, o que ocorre mais próximo do pH ácido. A taxa de aumento e/ou diminuição foi maior quando se alterava essa variável do que quando se alterava a dosagem de coletor e/ou depressor. Isso pode ser confirmado nos gráficos de contorno apresentados na Figura 4.6 e na Figura 4.7, oriundos da análise estatística realizada.

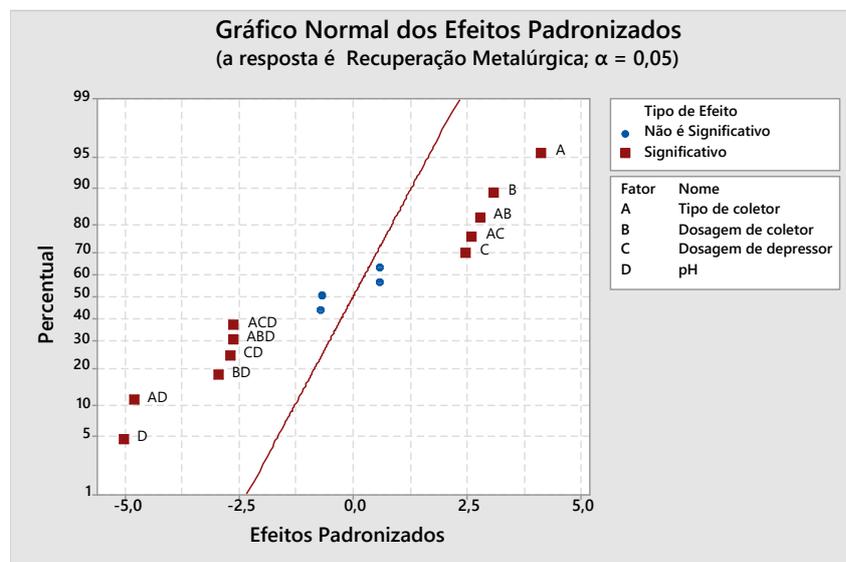
Observando os gráficos dos efeitos normais padronizados dispostos nas Figuras 4.6 e 4.7, é possível perceber a quantidade de variáveis que influenciaram as variáveis respostas (recuperação mássica e recuperação metalúrgica, respectivamente). No gráfico da na Figura 4.6, observa-se que todas as variáveis principais influenciaram, sendo o tipo de coletor (A) e pH

Figura 4.6 – Gráficos de efeitos padronizados para recuperação mássica.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.7 – Gráficos de efeitos padronizados para recuperação metalúrgica.

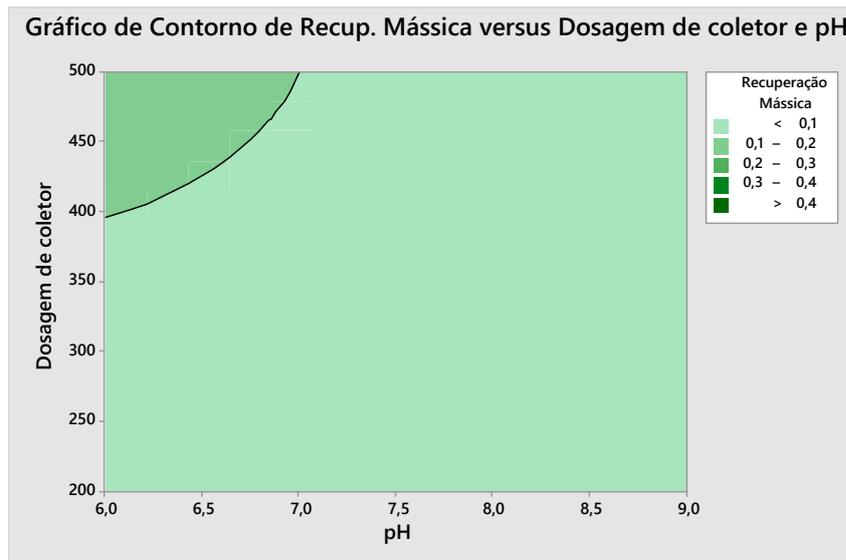


Fonte: Autoria própria (2023).

(D) aqueles que mais influem na recuperação mássica, positiva e negativa, respectivamente. Houve também a ocorrência de interações de segunda e terceira ordem. Merece destaque a interação de segunda ordem (AD), que mostra uma relevante interação entre tipo de coletor e o pH do meio. Em essência, o gráfico da Figura 4.7 apresenta conclusões similares. Todas as análises estatísticas realizadas neste trabalho apresentam nível de confiança de 95% (e nível de significância,  $\alpha = 5\%$ ).

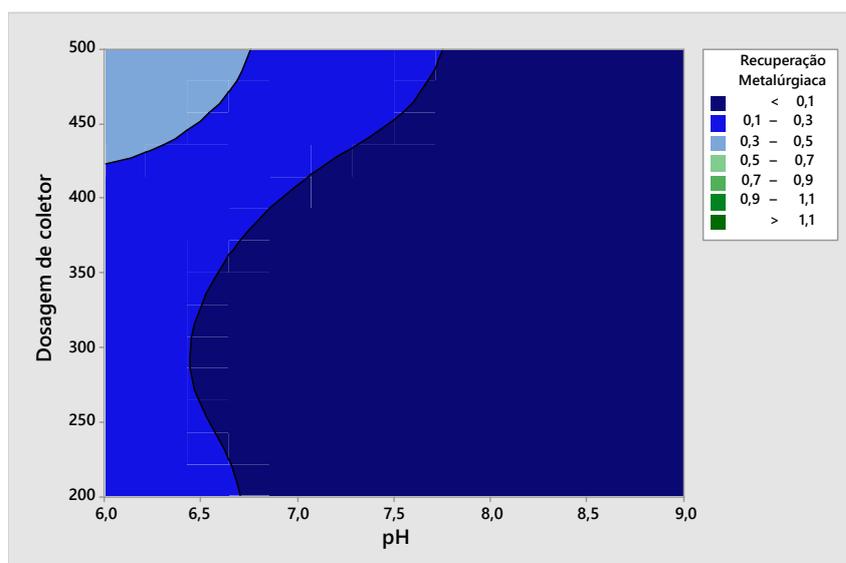
Com a grande quantidade de variáveis com efeitos principais e de interações significativos, conclui-se que as recuperações mássicas e metalúrgicas possuem ainda uma ampla área de trabalho para exploração, podendo as faixas de trabalho (domínio de cada fator) ainda merecer uma atenção maior. Pode-se confirmar isso ao analisar os gráficos de contornos apresentados nas Figuras 4.8 e 4.9.

Figura 4.8 – Gráfico de Contorno para Recuperação Mássica.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.9 – Gráfico de contorno para recuperação metalúrgica.



Fonte: Autoria própria (2023).

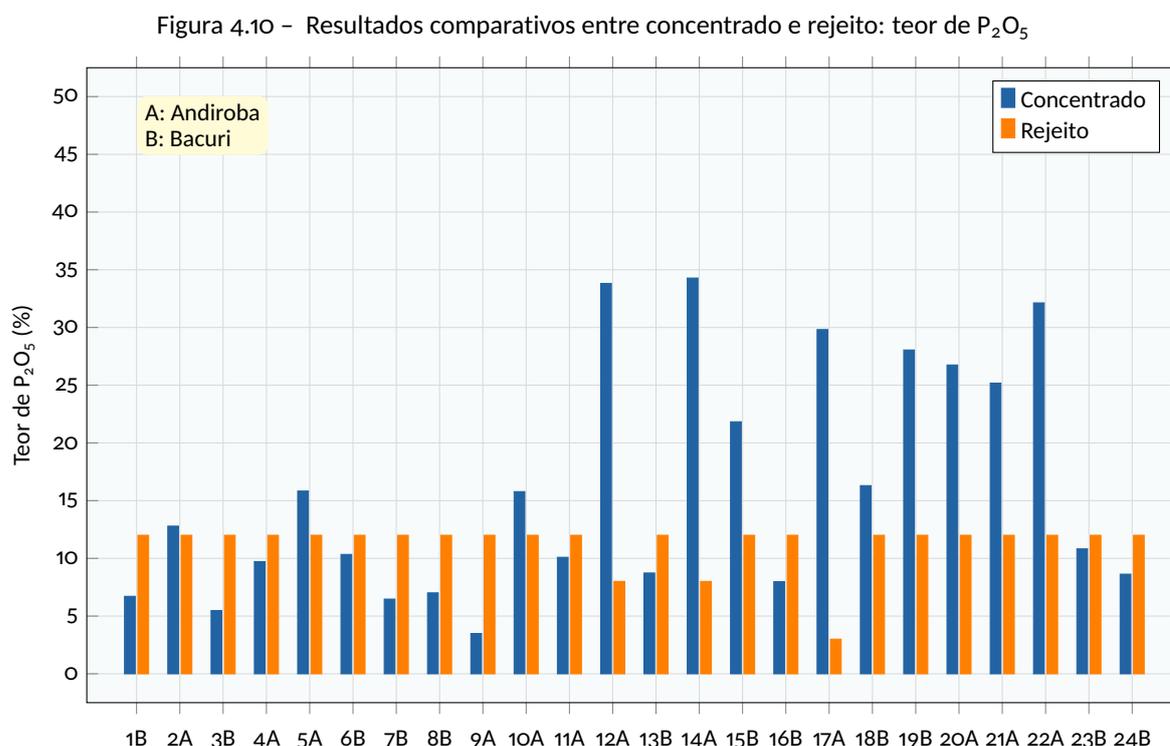
No gráfico da Figura 4.8 observa-se que a região com maior porcentagem para recuperação mássica seria aquela com maiores dosagens de coletor e com pH menor ou próximo a 6. Isso confirma que há outras faixas de trabalho que podem ser exploradas para investigar essa variável.

Já no gráfico da Figura 4.9, esse cenário se confirma de forma mais veemente, e assim, estudos nesta direção parecem ser promissores.

Oliveira *et al.* (2023) também utilizou o óleo de andiroba em seu trabalho, em comparação ao hidrocol, utilizando o depressor amido de batata residual, nas mesmas dosagens, e os valores de recuperação com o óleo em questão foram um pouco maiores que no presente trabalho (entre 1,42% (valor mínimo) a 37,99% (valor máximo) para recuperação metalúrgica). Em sua análise estatística também foi observado que o tipo de coletor e sua dosagem têm influência na recuperação metalúrgica, porém sem apresentar efeitos de interação com significância como no presente caso.

### 4.2.3 Teor de $P_2O_5$

No gráfico da Figura 4.10, tem-se o resultado obtido para o teor de  $P_2O_5$  nos concentrados e rejeitos obtidos.



Fonte: Autoria própria (2023).

Observando o gráfico da Figura 4.10, percebe-se que não foram todos os testes em que concentrado produziu maior teor de apatita em relação ao rejeito (ensaios 1B, 3B, 4A, 6B, 7B, 8B, 9A, 11A, 13B, 16B, 23B e 24B). A maior parte desses ensaios foram realizados com o óleo bacuri, que mesmo mudando os valores de sua dosagem, dosagem de depressor e pH, as variáveis respostas não apresentavam grandes variações. Com isso, leva-se a acreditar que o óleo bacuri não apresentou seletividade frente a apatita, dentro ao ranges de estudos, provocando baixa coleta da mesma, refletindo os valores obtidos.

Contudo, nos ensaios 15B, 18B e 19B onde foi utilizado o manteiga de bacuri, foram obtidos valores satisfatórios para o teor de  $P_2O_5$ .

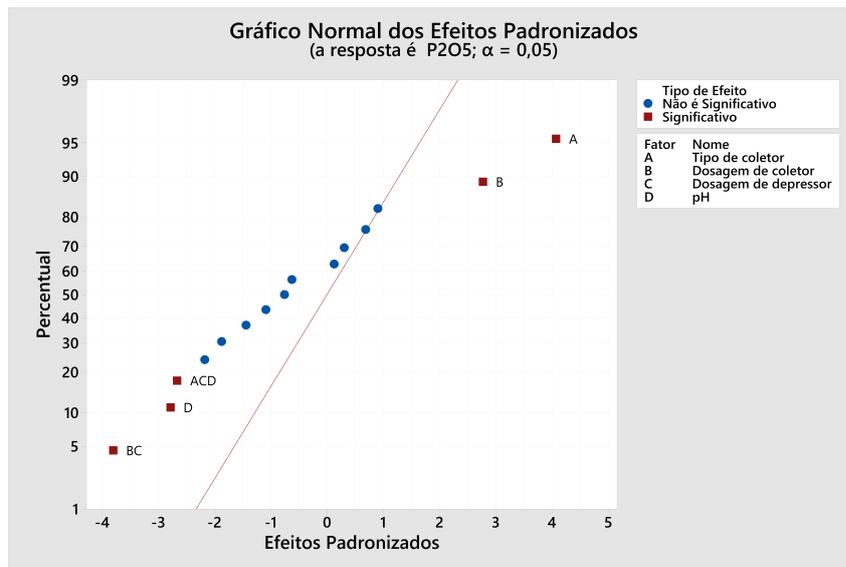
Nesse mesmo sentido, os ensaios 12A, 14A, 15B, 17A e 22A apresentaram os maiores valores de  $P_2O_5$  no concentrado (além dos ensaios 15B, 18B e 19B). Neste ensaios, em geral, utilizou-se o óleo de andiroba (exceto ensaio 15B). Observando os resultados, tem-se que com o nível mais alto de dosagem de coletor, menor dosagem de depressor e pH 6, o ensaio 12A apresentou 33,81% de teor de apatita. Ao diminuir a dosagem de coletor para 200 g/t e aumentar a dosagem de depressor para 350 g/t, ainda em pH 6, o teor teve um ligeiro aumento em seu valor. Contudo, ao aumentar novamente o valor da dosagem de coletor para 500 g/t, mantendo os outros valores constantes, o teor de  $P_2O_5$  cai para 29,82%. Ao diminuir a dosagem de depressor para 100 g/t e elevar seu pH para 9, esse teor volta a aumentar para 32,13%. Isso comprova que o teor de  $P_2O_5$ , o tipo de coletor, dosagem de depressor e coletor, bem como o valor de pH, possuem influência sobre sua magnitude.

Ao se realizar a análise dos gráficos dos efeitos padronizados, tais observações são facilmente confirmadas, conforme disposto no gráfico da Figura 4.11.

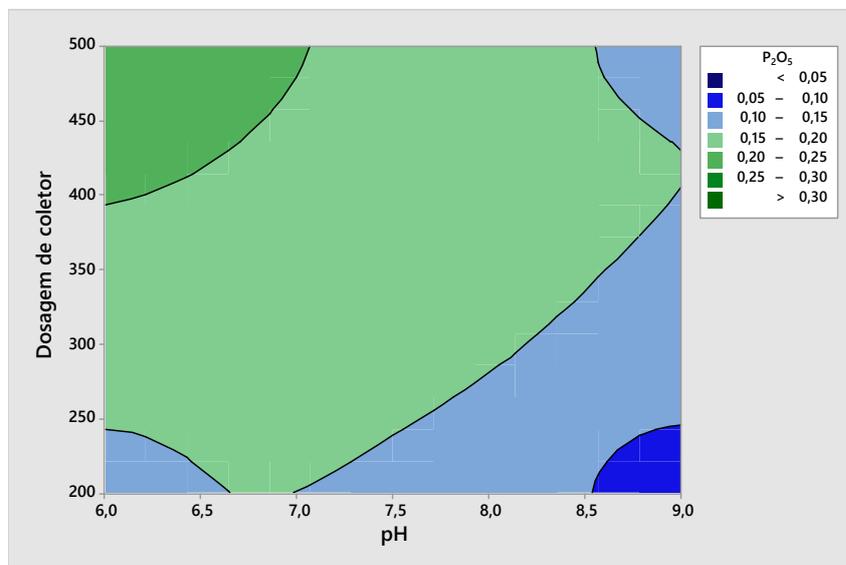
No gráfico da Figura 4.11 observa-se que o tipo de coletor (A) e sua dosagem (B) são significativos, ou seja, apresentam influência sobre o teor de  $P_2O_5$  de forma positiva. Contudo o pH (D) também apresentou significância sobre a resposta, porém negativa. Além desses efeitos principais significativos, houve também a presença de efeitos de interação de segunda (BC) e terceira ordem (ACD) também significativos e negativos sobre a resposta. O mesmo ocorre para a razão de enriquecimento.

O gráfico da Figura 4.12 traz as curvas de contorno para a relação entre dosagem do coletor (B) e pH (D).

Conforme se observa no gráfico da Figura 4.12, a ideia de se trabalhar em faixas de pH próximo ao valor 6, conforme se apresentou na Subseção 4.2.2 — Recuperações mássicas e metalúrgicas, se mantém, dado que se observa que neste valor de pH é que se tem os maiores

Figura 4.11 – Gráficos dos efeitos padronizados para teor de  $P_2O_5$ .

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.12 – Gráfico de contorno para teor de  $P_2O_5$ .

Fonte: Autoria própria (2023).

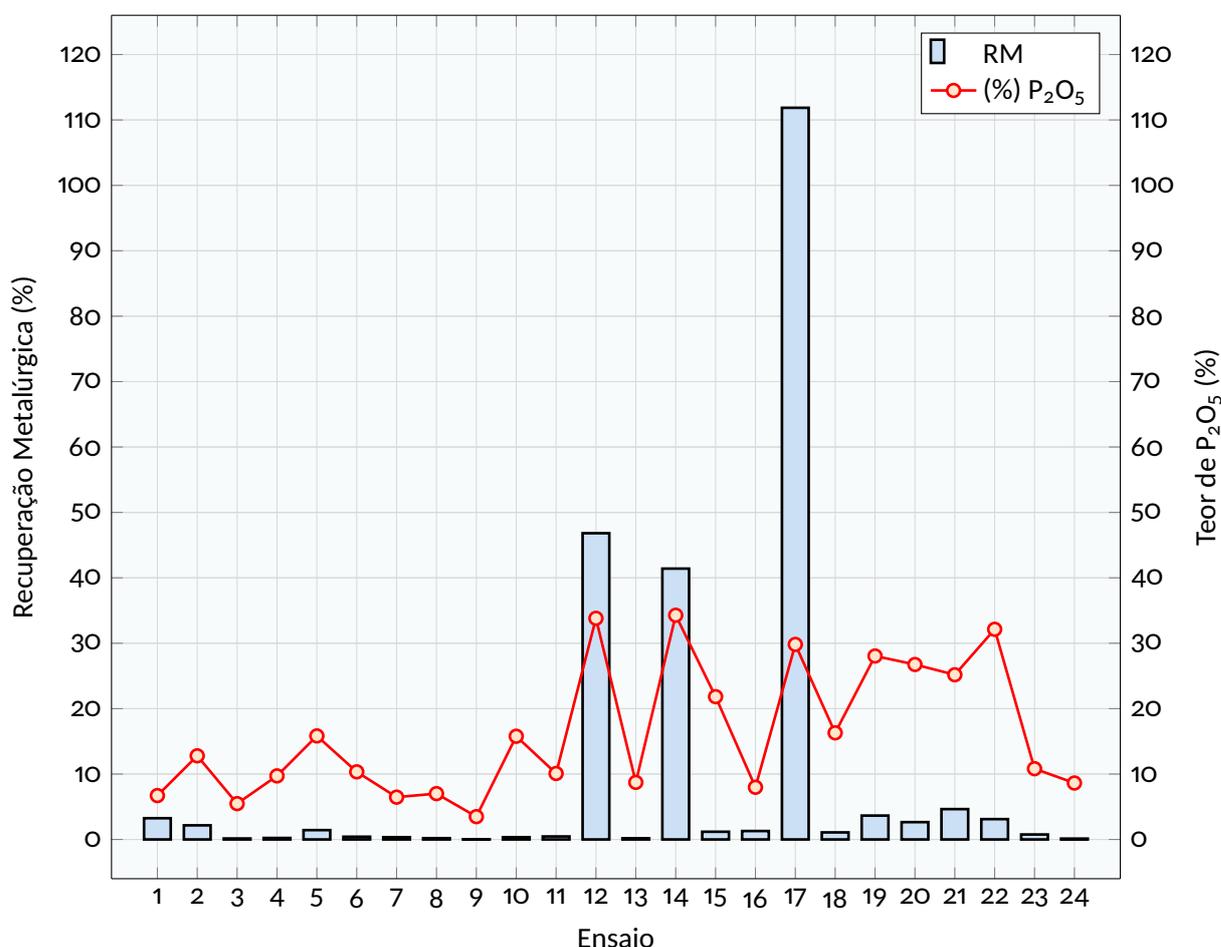
valores de teor para o  $P_2O_5$ . Em relação ao nível máximo, o gráfico mostra que há possibilidade de se buscar maiores valores para além dos 500 g/t coletor.

Oliveira *et al.* (2023), que também utilizou o óleo de andiroba em seu trabalho obteve valores próximos para o teor de  $P_2O_5$ . Contudo, no presente trabalho, esses valores aumentaram quando o pH era diminuído, principal diferença para o trabalho de Oliveira *et al.* (2023), que manteve o valor de pH constante em 9. Com isso, leva-se a acreditar que a principal variá-

vel a ser estudada em próximos trabalhos, com esses óleos é o pH, em especial para o andiroba que apresentou melhores teores em pHs menores (6,0 e 7,5).

Associando agora a recuperação metalúrgica com o teor de  $P_2O_5$ , como apresentado no gráfico da Figura 4.13, vê-se de forma geral, uma relação direta, com aumento/diminuição proporcional entre o teor de apatita, correspondente e a recuperação metalúrgica, exceto pelo ensaio 17. Nesse ensaio, houve apresentação de maior porcentagem de recuperação metalúrgica, contudo o teor de  $P_2O_5$  não acompanhou sua taxa como nos outros ensaios destacados.

Figura 4.13 - Recuperação metalúrgica e teor de  $P_2O_5$  no concentrado.



Conforme se depreende dos resultados obtidos, os valores de recuperação mássica e metalúrgica foram relativamente baixos. Provavelmente tal fato está relacionado à baixa espumação do coletor, e que por consequência, pode estar ligada à saponificação do coletor. Essa reação do coletor é extremamente importante, pois é o momento em que, através da hidrólise do ácido graxo, libera-se o sal de ácido graxo juntamente com glicerol. Esse sal de ácido é o produto de caráter anfifílico que hidrofobizará a partícula mineral. Esse efeito também foi observado no trabalho de Oliveira *et al.* (2023), onde os autores realizaram ensaios de flotação

utilizando o óleo de andiroba comparativamente ao Hidrocol, e a baixa espumação nos ensaios com a primeira fonte graxa é observada. A consequência imediata e natural desse fato são as baixas recuperações comparadas aos resultados obtidos com Hidrocol.

O método de saponificação do coletor no presente trabalho, não foi realizado pela metodologia tradicional, empregada industrialmente e apresentada por Santos (2017). A obtenção do coletor foi realizada a partir de uma reação alcoólica conforme trabalhos de Santos (2022) e Martins *et al.* (2019). Essa alternativa provavelmente prejudicou a liberação dos sais de ácido, o que não alcança então o objetivo desejado para este tipo de reagente. Oliveira *et al.* (2014) também trazem em seu trabalho essa influência do método da saponificação do óleo vegetal extraído da polpa de buriti na flotação de apatita.

Em relação às dosagens do coletor, mesmo utilizando dosagens mais altas (em teoria, maior quantidade de surfatante presente na polpa), tal concentração não foi suficiente para diminuir a tensão superficial (baixa geração de espuma), reforçando a hipótese levantada anteriormente. Isso ocorria mesmo diante da alteração de pH de 6 para 9 ou vice-versa.

Em relação às estruturas do óleo de andiroba e a manteiga de bacuri, o primeiro traz em sua estrutura saponificável 57% de ácido oleico, 25% de ácido palmítico e 10% de ácido esteárico, conforme Santos (2022). A manteiga de bacuri, por sua vez possui 25% de ácido oleico e 65% de ácido palmítico. Assim, era de se esperar que os resultados dos ensaios com o óleo de andiroba fossem melhores comparados ao bacuri devido a maior percentagem de ácido oleico. Isso porque, a própria literatura, como em Martins *et al.* (2019) e Sis e Chander (2003), mostra que esse ácido possui boa capacidade de coleta, e assim, boas recuperações. Entende-se que, pelo fato de o ácido oleico possuir uma cadeia insaturada de 17 carbonos, faz com que a probabilidade de adesão da partícula na bolha aumente devido à estabilidade do filme hidrofóbico formado. O índice de iodo é um parâmetro que quantifica essa capacidade de coleta, através do grau de insaturação da cadeia carbônica. O óleo de andiroba possui um índice de iodo 66 g I<sub>2</sub>/g e o bacuri 53 g I<sub>2</sub>/g.

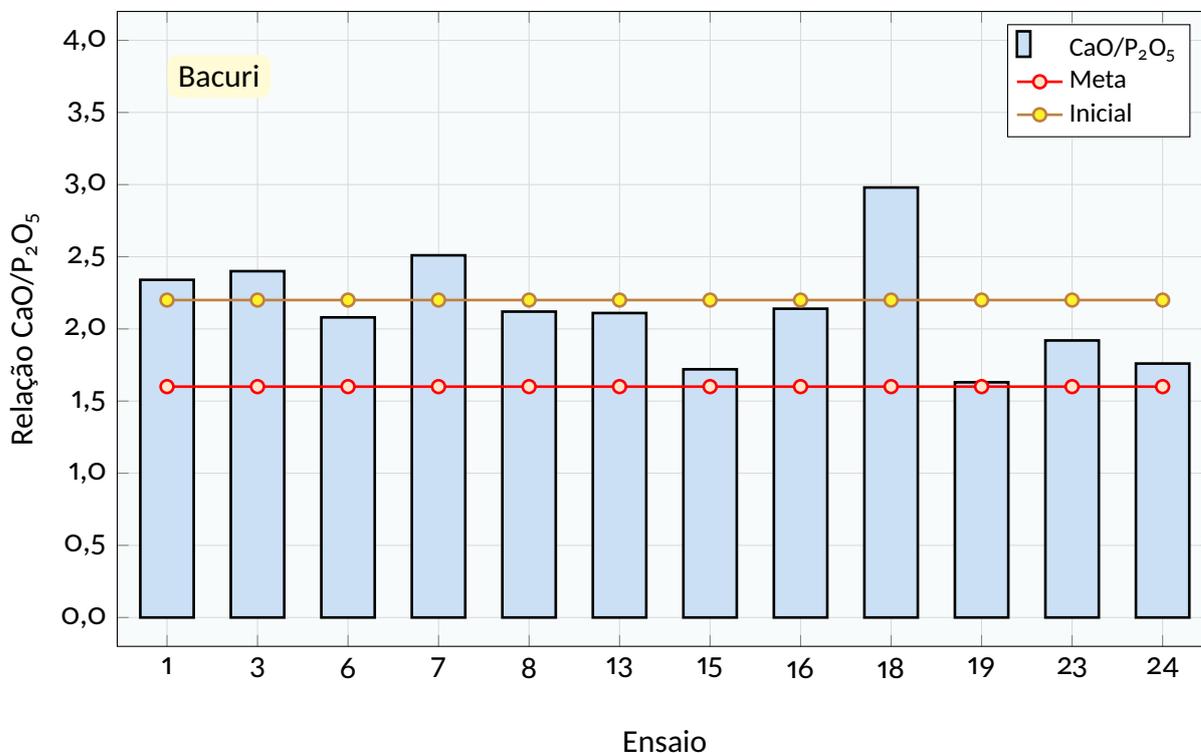
#### 4.2.4 Relações CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e MgO

Para as relações CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e teor de MgO, os resultados estão apresentados pelas Figuras 4.14 a 4.21, comparado aos parâmetros de indústria e ao valor na sua alimentação.

Para a razão CaO/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (Figuras 4.14 e 4.15) a maior parte dos ensaios apresentaram

diminuição em relação ao valor inicial, todavia, ficando acima do valor estipulado pela indústria de fertilizantes (1,6).

Figura 4.14 – Relação  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  para manteiga de bacuri.

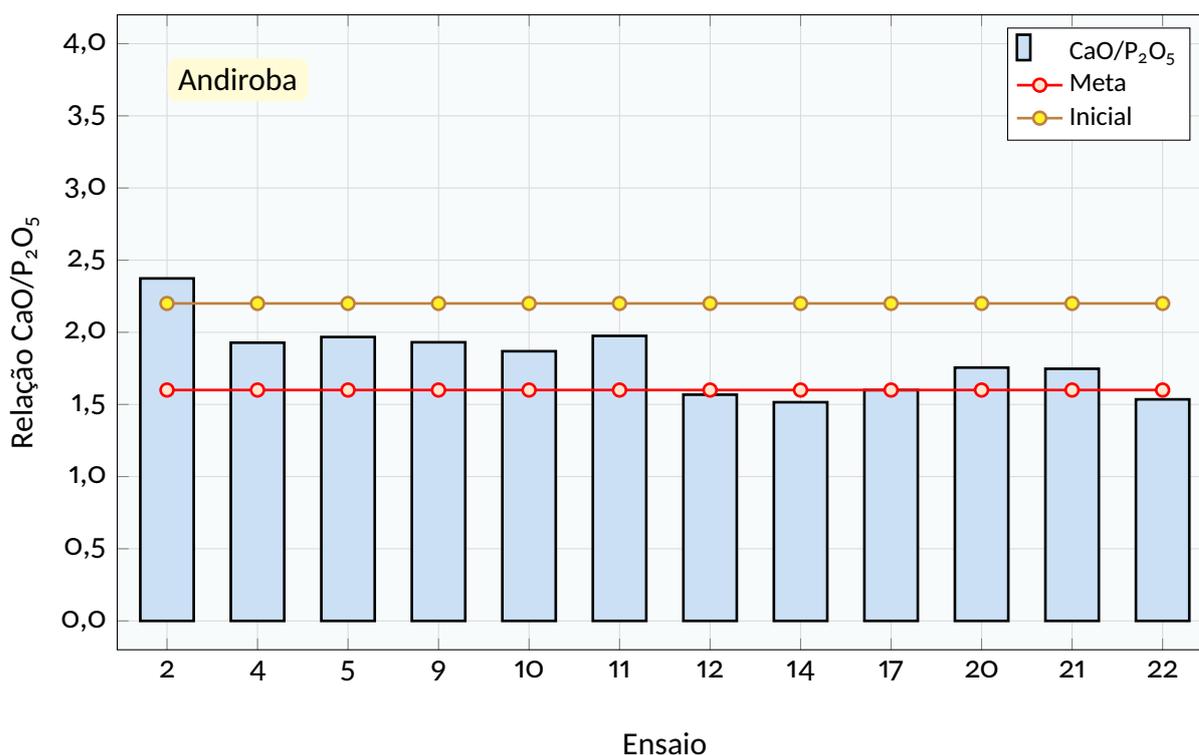


Fonte: Autoria própria (2023).

Observando os ensaios com menores relações (ensaios 12, 14 e 22), observa-se que ocorreram em condições de maiores dosagens de coletor ou depressor. Isso mostra uma maior seletividade do óleo de andiroba frente aos carbonatos quando comparada à seletividade da manteiga de bacuri. O coletor de manteiga de bacuri apresentou taxas de redução apenas em alguns ensaios (6, 8, 13, 15, 16, 19, 23 e 24) (Figura 4.14), que foram menores em relação ao andiroba.

Para a razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ , os gráficos anteriores estão divididos por tipo de coletor (manteiga de bacuri e óleo de andiroba), no que se refere aos produtos concentrados. Observando em relação ao valor inicial da razão que é 2,2, os ensaios com o óleo de andiroba apresentaram redução (exceto o ensaio 2)(Figura 4.15). Tais valores tenderiam a diminuir em ambiente industrial uma vez que lá são realizadas mais de uma etapa de flotação (além da *rougher*, *cleaner* e *scavenger*), enquanto no presente trabalho foi realizado apenas a etapa *rougher*.

Comparando os ensaios com menor relação (12, 14 e 22) também foram os ensaios com maiores teores de  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Essa relação inversa indica a preferência de coleta do coletor diante das

Figura 4.15 - Relação  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  para óleo de andiroba.

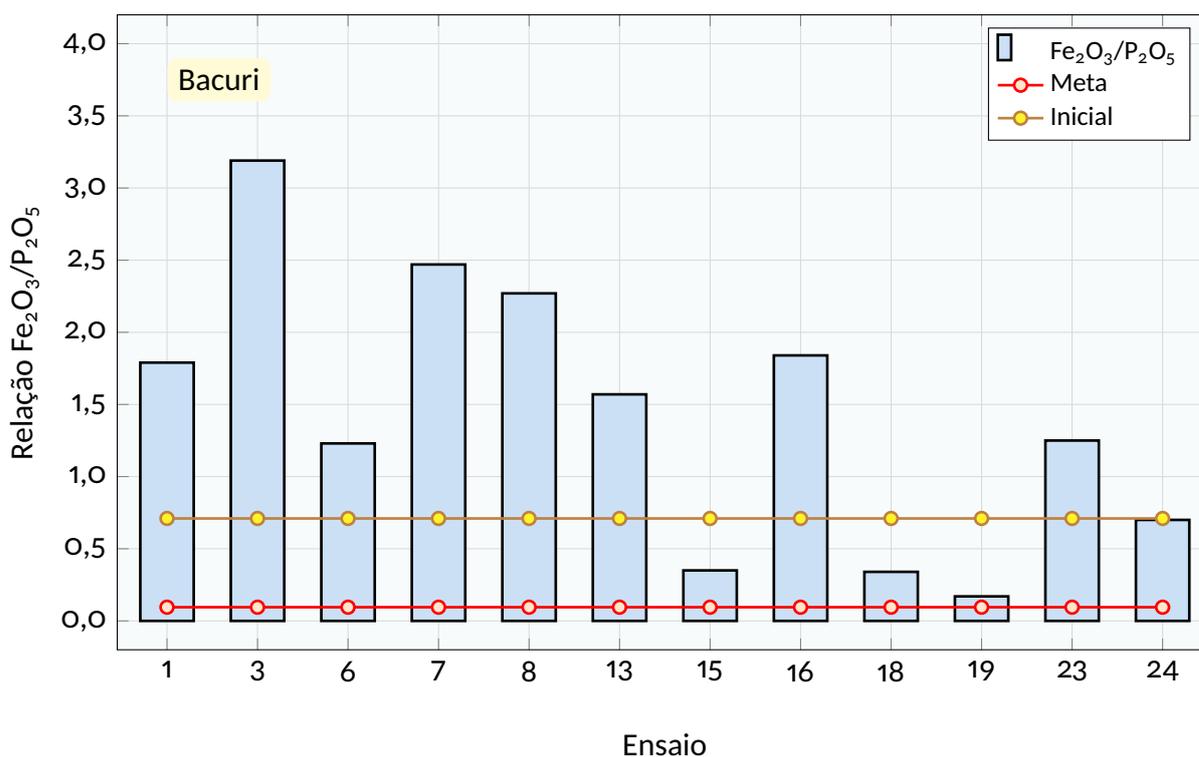
Fonte: Autoria própria (2023).

partículas de  $\text{P}_2\text{O}_5$  ao invés de  $\text{CaO}$ , mostrando seletividade do reagente dentre as partículas minerais.

Na relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  (Figuras 4.16 e 4.17), de modo geral, é possível observar que os valores para o coletor de andiroba apresentaram menores valores em relação aos ensaios com coletor de manteiga de bacuri. Em relação ao valor inicial da razão, que é 0,71, o conjunto de ensaios com óleo de andiroba apresentaram redução na sua razão (exceto os ensaios 4, 9 e 11), indicando uma boa seletividade do coletor que também, comparado à manteiga de bacuri, não apresentou a mesma seletividade. Isso porque os valores da sua razão aumentaram, indicando que houve uma coleta da apatita para o concentrado.

Os menores valores para a razão ( $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ ) apresentaram-se também nos ensaios 12, 14 e 22. Nesse caso, com o uso do coletor de óleo de andiroba, como citado anteriormente, acredita-se que ao realizar mais de uma etapa de flotação, tais valores tenderiam a diminuir.

Já na relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  (Figuras 4.18 e 4.19) também é observada menores razões para o coletor de óleo de andiroba em relação ao de manteiga de bacuri. Em relação ao valor inicial, apenas alguns ensaios (2, 5 e 12) com óleo de andiroba e o ensaio 15 que se realizou com manteiga de bacuri, ficou abaixo do valor inicial, indicando também a maior seletividade do primeiro coletor em relação ao segundo.

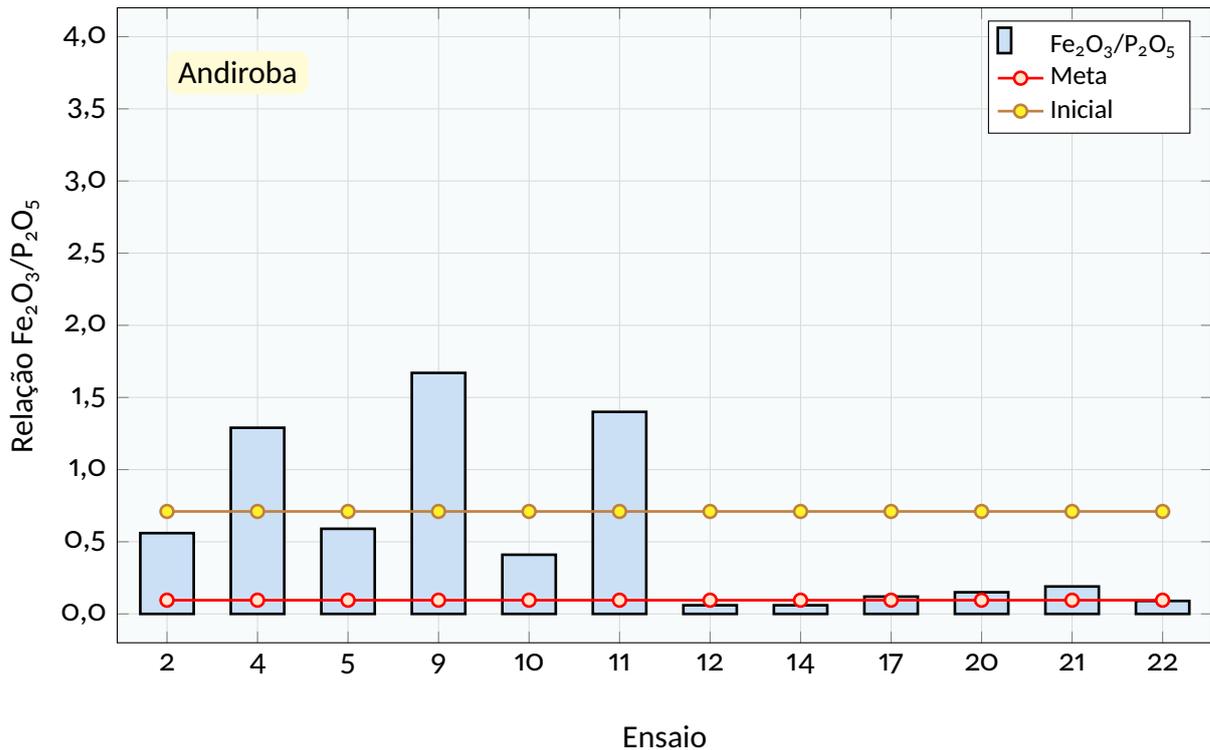
Figura 4.16 – Relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  para manteiga de bacuri.

Fonte: Autoria própria (2023).

O teor de  $\text{MgO}$  (Figuras 4.20 e 4.21) também é um parâmetro industrial importante, o qual é analisado a seguir. Novamente observa-se a mesma situação que ocorreu nas razões explanadas anteriormente. O teor de  $\text{MgO}$  utilizando o coletor da manteiga de bacuri aumentou em relação ao seu valor inicial na maior parte dos ensaios, enquanto que com o coletor de óleo de andiroba, o efeito foi reverso. Ou seja, grande parte dos ensaios diminuíram seu teor no concentrado (exceto os testes 4 e 11). Essa diferença nos valores com os dois tipos de coletores reforça a seletividade do óleo de andiroba, que é maior do que com a manteiga de bacuri.

De modo geral, o coletor de óleo de andiroba se mostrou mais seletivo quando se considera as relações de  $\text{P}_2\text{O}_5$  com os óxidos  $\text{CaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bem como o teor de  $\text{MgO}$  no produto final. Já o coletor de manteiga de bacuri não apresentou a mesma habilidade para as razões analisadas.

Outro ponto importante, que é discutido pela literatura nesse tipo de processo, é a busca de reagentes que sejam capazes de ser seletivos entre os minerais apatita, calcita e dolomita, que apesar de serem de grupos diferentes, apresentam similaridade superficial. Considerando que a calcita possui em sua estrutura  $\text{CaO}$  e a dolomita  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , e o fato do coletor de andiroba ter apresentado seletividade para esses elementos, mostra o quanto essa fonte

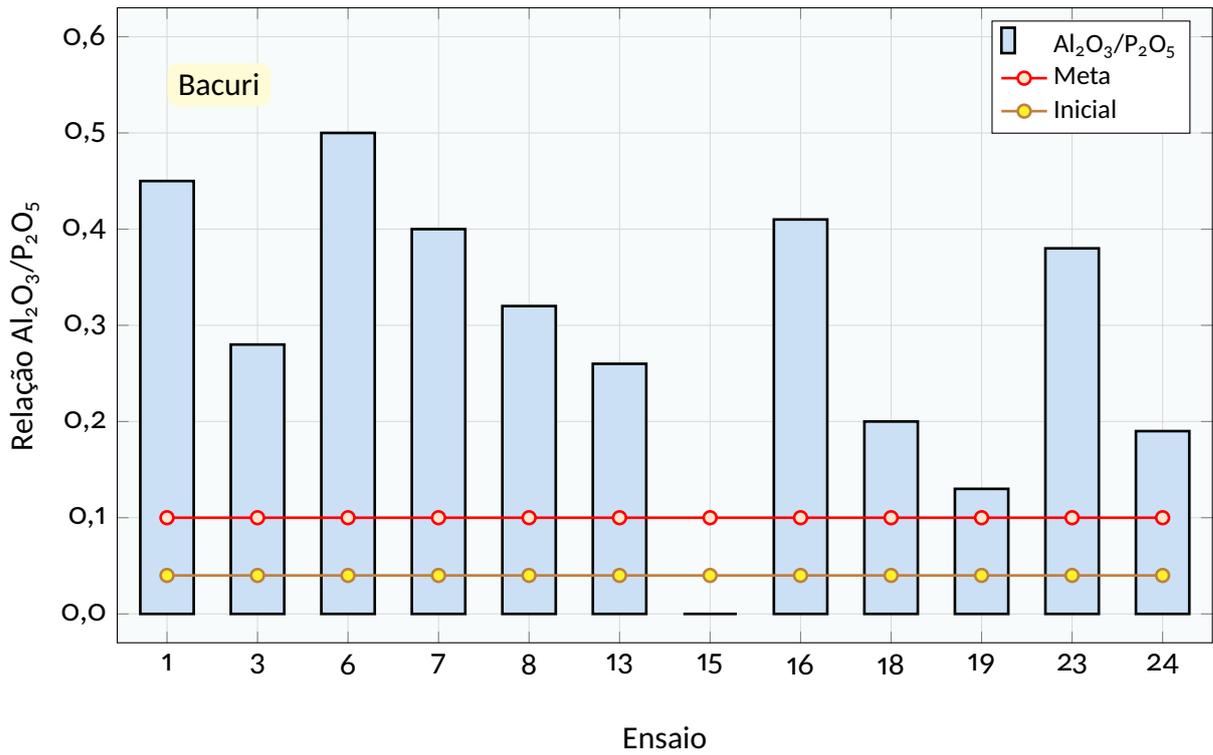
Figura 4.17 – Relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  para óleo de andiroba.

Fonte: Autoria própria (2023).

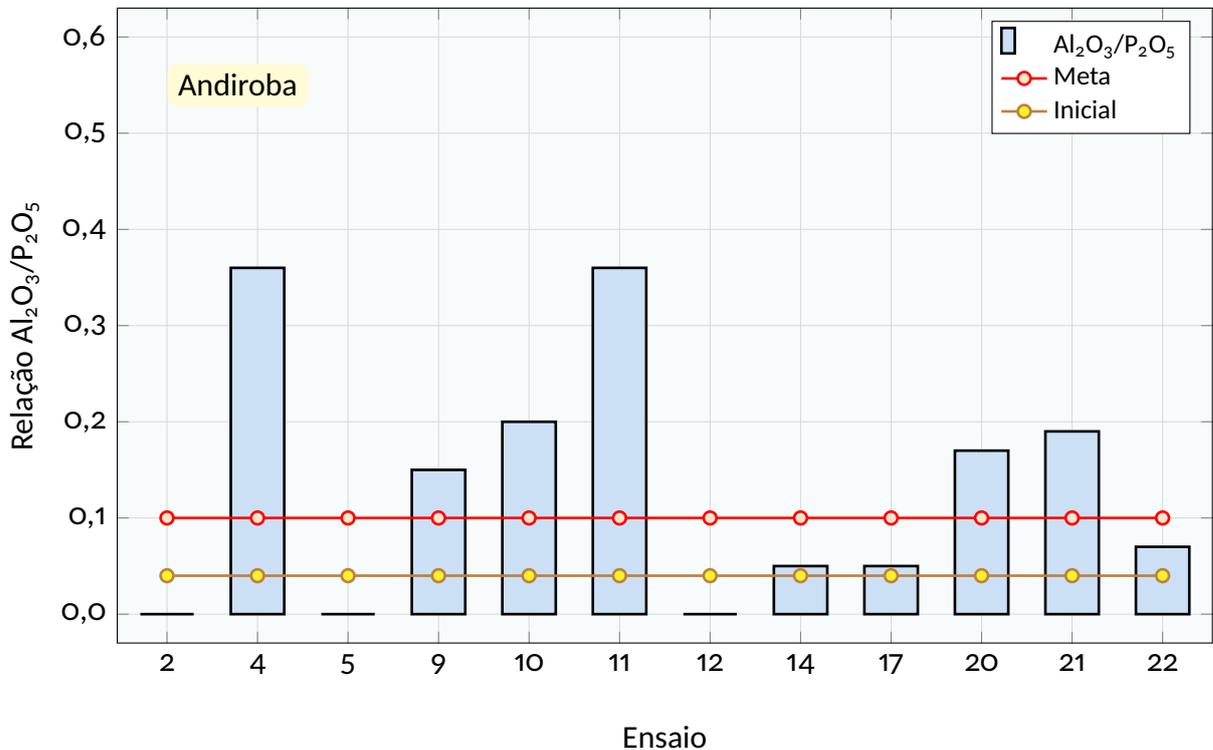
graxa merece mais estudos diante do seu potencial como reagente coletor de fosfato.

Analisando de forma geral para os contaminantes, pelo critério de indústria, acredita-se que com a adição de mais ciclos de flotação, tais valores tendem a diminuir, tendo em visto que tal fato ocorre nas etapas de flotação de minérios fosfático em escala industrial, como explanado por Borges (2014).

Contudo, ao observar as taxas iniciais dos contaminantes, percebe-se as taxas de diminuição para a razão  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  e para o teor de  $\text{MgO}$ , mostrando a probabilidade de seletividade de coleta dos óleos diante de  $\text{CaO}$  e  $\text{MgO}$ , para o sistema apatita/carbonatos.

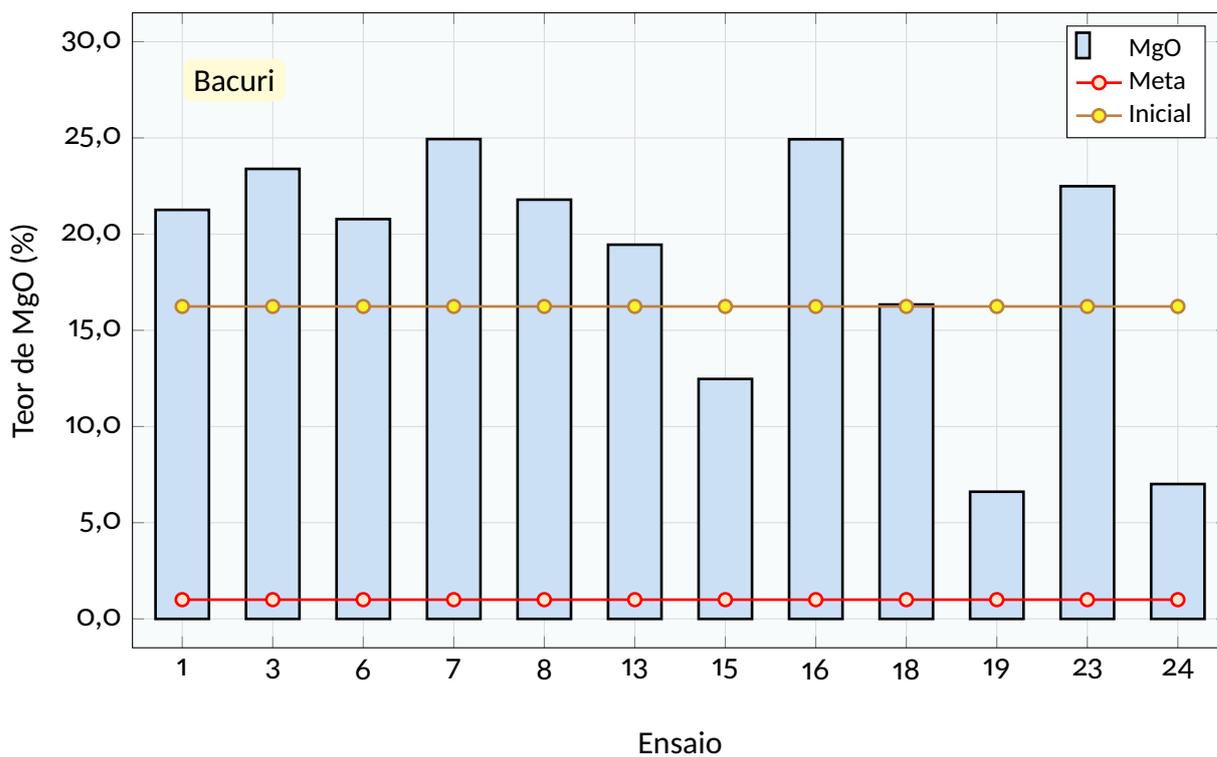
Figura 4.18 – Relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  para manteiga de bacuri.

Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.19 – Relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  para óleo de andiroba.

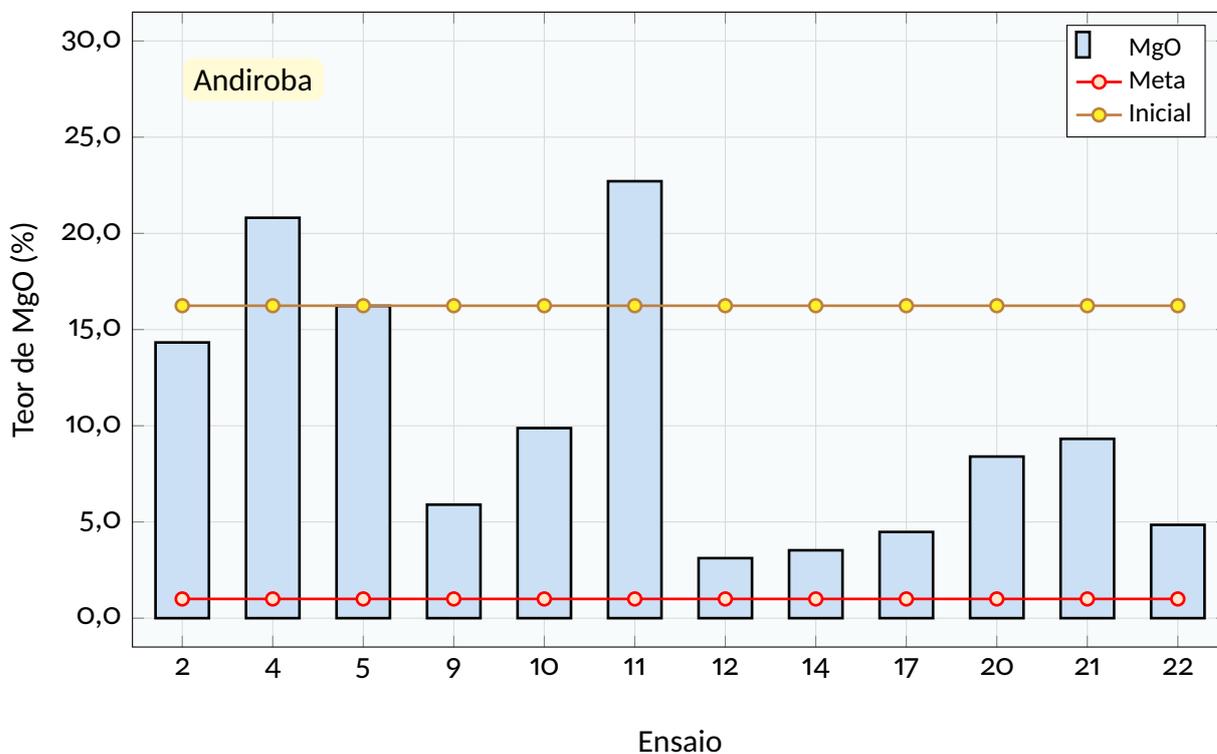
Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.20 – Teor de MgO para manteiga de bacuri.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 4.21 – Teor de MgO para óleo de andiroba.



Fonte: Autoria própria (2023).

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos nos ensaios e análises químicas, juntamente com a análise estatística realizada, o objetivo de avaliar o óleo de andiroba e manteiga de bacuri no processo de flotação foi alcançado.

Para os testes iniciais de caracterização do minério, foi obtido uma densidade média de sólidos  $2,89 \text{ g/cm}^3$ , através dos ensaios de picnometria realizados. Para a análise granulométrica, 80% da amostra apresentava-se passante em  $200 \mu\text{m}$ .

Em relação aos testes de flotação, foram observadas de forma geral pouca formação de bolhas, ainda assim eram bastante heterogêneas (grandes e pequenas), com pouca mineralização. A espumação melhorou um pouco em condições nas quais se fez uso do óleo de andiroba em pH 6.

Em relação às recuperações mássicas e metalúrgicas, os valores permaneceram baixos, variando de 0,18% a 45,23% para recuperação mássica, e de 0,13% a 82,00% para recuperação metalúrgica. Os casos em que ocorreram as melhores recuperações (ensaios 12, 14 e 17), foram aquelas em que se fez uso de coletor a base de óleo de andiroba, na dosagem mais alta e em pH 6.

Em relação ao teor de  $\text{P}_2\text{O}_5$ , este variou de 3,49% a 34,28%. A relação  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  permaneceu em grande parte dos testes acima de 1,6, valor estipulado por Oliveira (2007) como ideal para a indústria de fertilizantes. Quase metade dos ensaios apresentaram relação  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$  abaixo de 0,095. Em contrapartida, metade dos ensaios ficaram acima de 0,095 para a relação  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ . E por fim, quase metade dos ensaios apresentaram os teores de MgO acima de 1%.

Na análise estatística foi observado que todas as variáveis, ao nível de significância ( $\alpha = 5\%$ ), apresentaram-se significativas sobre o processo de flotação, tanto em relação a efeitos principais, quanto em relação aos efeitos de interação. Depreende-se da análise também que, parece promissor a exploração de outras faixas para a dosagem de reagentes. O tipo de coletor (A), sua dosagem (B) e o pH (D), foram os fatores que apresentaram maior significância para as

---

variáveis de saída (respostas) analisadas.

Levantou-se também a hipótese de que as condições de saponificação das fontes graxas estudadas, podem ser melhor ajustadas, pois geraram uma baixa taxa de espuma na flotação, e por consequência, isto se refletiu nos resultados obtidos.

Por fim, a análise estatística indicou alguns caminhos para a otimização do processo, uma vez que, em algumas das condições testadas, ambos coletores revelaram potencial de aplicação para a finalidade desejada, qual seja a de serem utilizados na flotação de apatita. Isso se torna atrativo em termos de processo e também em termos de custo, pois tratam-se de substâncias residuais de processos industriais, oriundas de fontes graxas que são endêmicas na Amazônia.

---

# SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando todos os resultados obtidos ao longo deste estudo, bem como diante das conclusões realizadas, vislumbrou-se várias perspectivas de trabalhos futuros, de modo a dar continuidade ao que aqui se “começou”. A seguir são apresentadas algumas delas:

1. Explorar métodos de saponificação do óleo de andiroba e manteiga de bacuri de forma que a saponificação seja levada a cabo em boa extensão;
2. Avaliar os vetores que indicam possibilidade de maiores respostas, ou seja, usar o método de ascensão ao máximo para encontrar uma região de possível máximo para as respostas;
3. Levantar a superfície de resposta após uso do método de ascensão ao máximo, e daí tentar definir as condições ótimas para o processos em estudo;
4. Variar o tipo de depressor (uso de amido de batata residual, por exemplo), com os óleos amazônicos utilizados;
5. Realizar ensaios de flotação com a adição de outros tipos de espumantes.

# REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARKEMA. **Espumantes e Flotação com Espuma**. 2023. Disponível em <https://arrmaz.com/pt-br/produtos/mineracao/espumantes/>. Acessado em 09 de abril de 2023.

BALTAR, C. A. M. **Flotação em uma nova abordagem**. Recife: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2021.

BARBOSA, A. A. **Determinação do Ângulo de Contato de Superfícies Minerais Quartzo e Hematita**. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2018.

BENITE, V. M. A importância da pesquisa na avaliação da eficiência das tecnologias em fertilizantes fosfatados no Brasil. **Boletim Informativo da SBCS**. Rio Verde-GO, 2015.

BIODIESELBR. **Grandes Estimativas de Safra de Soja do Brasil Para 2023 Podem Não Ser Excessivos**. 2023. Disponível em <https://www.biodieselbr.com/>. Acessado em 18 de abril de 2023.

BOX, G. E. P., & BEHNKEN, D. W. Some New Three Level Designs for the Study of Quantitative Variables. **Technometrics**, 2(4), 455-475, 1960.

BOX, G. E. P., & WILSON, K. B. On the Experimental Attainment of Optimum Conditions. **Journal of the Royal Statistical Society**. Series B (Methodological), 13(1), 1-45, 1951.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice, Flotation of Sulphide Ores**. Elsevier Science & Technology Books, 2007.

BORGES, J. P. **Caracterização Tecnológica de Minério de Fosfato Ultrafino de Catalão/GO**. Especialização em Tratamento de Minérios. Universidade Federal de Goiás. Catalão, 2014.

CARNEIRO, A. A. *et al.* Avaliação de Diferentes Polissacarídeos Como Depressores na Flotação Anônica Direta de Minério Fosfático Ultrafino. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, 2021.

CARNEIRO, A. A. **Avaliação de diferentes tipos de amido na flotação aniônica direta de minério fosfático sílico-carbonatado**. 2018. 63 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas). Araxá, 2018.

---

CARNEIRO, A. A. Flotação reativa como alternativa sustentável para remoção de ganga carbonática presente em minérios fosfáticos. **Revista Matéria**, v. 28, n. 1, 2023.

CAVALCANTE, B. **Frutas Comestíveis da Amazônia**. 5. ed., Ed. CEJUP: Belém, 1991.

CHAVES, A. P.; FILHO, L. de S. L.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

CHEN, J. The Interaction of flotation reagents with metal ions in mineral surfaces: A perspective from coordination chemistry. **Minerals Engineering**, v. 171, 2021.

CHEN, J.; XU, Z.; CHEN, Y. Structure and Reactivity of Flotation Reagents. In: CHEN, J.; XU, Z.; CHEN, Y. **Electronic Structure and Surfaces of Sulfide of Minerals: Density Functional Theory and Applications**. Elsevier, 2020, p. 181-236.

COLEMAN, D. E., & MONTGOMERY, D. C. A Systematic Approach to Planning for a Designed Industrial Experiment. **Technometrics**, 35(1), 1-12, 1993.

COSTA, M. C. B.; ALMEIDA, C. R. R. de. A importância do Ensino da Ferramenta de Planejamento Fatorial para Estudantes de Engenharia. **Anais...** Congresso Brasileiro de Educação em Engenharia. Blumenau, 2011.

COX, D. R., REID, N. **The theory of the design of experiments**. USA: CRC Press; 2000.

CRAWFORD, C. B.; QUINN, B. Microplastic Separation Techniques. **Microplastic Pollutants**, p. 203-218.

DERHY, M. *et al.* Review of the Main Factors Affecting the Flotation of Phosphate Ores. **Minerals**, v. 10, n. 12, p. 1109, 2020.

DPUNION. **Ângulo de Contato - O que é e Como Medir?** 2017. Disponível em <https://dpunion.com.br/angulo-de-contato-o-que-e-e-como-medir/>. Acessado em 09 de abril de 2023.

EPE: Empresa de Pesquisa Energética. **Competitividade do Gás Natural: Estudo de Caso na Indústria de Fertilizantes Nitrogenados**. 2019.

FELIPE, L. de O.; DIAS, S. de C. Surfactantes sintéticos e biossurfactantes: vantagens e desvantagens. **Química Nova Escola**, v. 39, n. 3, p. 228-236, 2017.

FINCH, J. A.; WILLS, B. A. **Wills' Mineral Processing Technology**. 8<sup>th</sup>. ed. Butterworth-Heinemann, 2015.

FISHER, R. A. **The design of experiments**. London: Oliver and Boyd; 1935.

---

FOWKES, F. M. **Hydrophobic Surfaces**. Elsevier Science - Academic Press: New York, 1969.

FOWKES, F. M. Attractive Forces at Interfaces. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 56, (12), 40-52, 1964.

FUERSTENAU, M. C; SOMASUNDARAN, P. Flotation. In: FUERSTEANAU, M. C; HAN, K. N. **Principles of mineral processing**. Colorado (USA): SME, 2003.

FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G. J.; YOON, R. H. **Froth flotation: a century of innovation**. Colorado: Society for Mining (SME), 2007.

GAUDIN, A. M. **Flotation**. New York: McGraw Hill, 1956.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. Flotação de Diferentes Tipologias de Minério Fosfático de Tapira/MG, Usando o Coletor Óleo de Soja Hidrogenado. **Revista Escola de Minas**, Ouro Preto, 57(3), 203-207, 2004.

GRASSO, C. B. **Geologia e Geometalurgia dos Minérios de Fosfato na Base do Manto de Intemperismo da Mina do Barreiro, Araxá**. 2015. Tese (Doutorado, Geologia Econômica e Prospecção) - Instituto Geociências, Universidade de Brasília, Brasília.

KRASOWSKA, M.; ZAWALA, J.; MALYSA, K. Air at hydrophobic surfaces and kinetics of three phase contact formation. **Advances in Colloid and Interface Science**, Volumes 147-148, 2009, p. 155-169.

KRONBERG, B., HOLMBERG, K., LINDMAN, B. **Surface Chemistry of Surfactants and Polymers**. United Kingdom: John Wiley & Sons, 2014.

KRUSZELNICKI, M.; POLOWCZYK, I.; KOWALCZUK, P. B. Insight into the influence of surface wettability on flotation properties of solid particles - Critical contact angle in flotation. **Powder Technology**, Volume 431, 2024, 119056.

LASKOWSKI, J.; KITCHENER, J. A. The hydrophilichydrophobic transition on silica. **Journal of Colloid and Interface Science**, Volume 29, Issue 4, 1969.

LASKOWSKI, J. S. & RALSTON, J. **Colloid Chemistry in Mineral Processing**. New York: Elsevier Science, 1992.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. Plenum Press: New York, 1982.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. de M.; NASCIMENTO, M. Agrominerais/Fosfato. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed(s)). **Rochas e minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005.

---

MARINHO, M. R. M.; CASTRO, W. B. de. Planejamento Fatorial, Uma Ferramenta Poderosa Para os Pesquisadores. **Anais...** Congresso Brasileiro de Ensino na Engenharia. Campina Grande, 2005.

MARTINS, R. L. *et al.* Estudo de coletores para apatita obtidos via saponificação/neutralização alcoólica. **Anais...** XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. Belo Horizonte, 2019.

MASSI, L. *et al.* Fundamentos e Aplicações da Flotação como Técnica de Separação de Misturas. **Química Nova na Escola**, n. 28, 2008.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis Of Experiments**. 8<sup>th</sup>. ed. Arizona: Wiley, 2013.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 9<sup>th</sup>. ed. arizona: Wiley, 2017.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 7<sup>th</sup>. ed. Danvers: John Wiley & Sons, Inc., 2018.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C.; ANDERSON-COOK, C. M. **Response surface methodology: Process and product optimization using designed experiments**. 4<sup>th</sup>. ed. New Jersey: John Wiley, 2016.

NIST/SEMATECH. 5. **Process improvement**. e-Handbook of Statistical Methods. USA: NIST; 2012. <https://www.itl.nist.gov/div898/handbook/pri/section4/pri4.htm>. Acessado em 6 de Janeiro de 2024.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011.

NOGUEIRA, S. da C. S. **Efeitos sinérgicos da mistura de reagentes no desempenho da flotação catiônica reversa de minério de ferro**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2021.

OLIVEIRA, A. C. de. **A Importância da Escolha Racional do Reagente Regulador de pH em Processos Alcalinos de Flotação**. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Pernambuco, Recife, 2016.

OLIVEIRA, I. S. S. *et al.* Carapa guianensis Aublet (Andiroba) Seed Oil: Chemical Composition and Antileishmanial Activity of Limonoid-Rich Fractions. **BioMed Research International**, p. 1-10, 2018.

OLIVEIRA, M. S.; SOUZA, M. D. **Tratamento de Minérios**. CEFET/MG: Araxá, 2012.

OLIVEIRA, M. S. *et al.* Alternative Reagents in Phosphate Ore Flotation. **Journal of Engineering Research**, v. 3, n. 6, 2023.

---

OLIVEIRA, P. *et al.* Apatite flotation using pataua palm tree oil as collector. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, 2019.

PAIVA, A. H. L. **Estudo de Óleos Amazônicos na Flotação da Apatita**. 2019. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá, 2019.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A Flotação. CHAVES, A. P. Máquinas de flotação. In: CHAVES, A. P. (Org.). **A flotação no Brasil**. São Paulo: Signus, 2006.

PIMENTA, R. M.; LUIZ, J. V.; SANTOS, E. P. dos. Óleo da Polpa de Macaúba como Coletor Alternativo na Flotação Seletiva entre Apatita e Calcita de Origem Sedimentar. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 16, 2019.

PLACKETT, R. L., & BURMAN, J. P. The Design of Optimum Multifactorial Experiments. **Biometrika**, 33(4), 305-325, 1946.

PULIDO, H. G.; SALAZAR, R. de La V. **Análisis y Diseño de Experimentos**. 3. ed. México: McGraw Hill, 2012.

RODRIGUES, A. J.; BRANDÃO, P. R. G. A influência das propriedades químicas dos cristais na fluabilidade de apatitas com oleato de sódio. **Mineiro. Eng.**, 6, 643-653, 1993.

RODRIGUES, S.; SILVA, E. O.; BRITO, E. S. **Exotic Fruits Reference Guide**. London: Academic Press, 2018.

RODRIGUES, W. J.; FILHO, L. S. L. Importância Hidrodinâmica na Cinética de Flotação de Partículas Grossas. **Revista Escola de Minas**, 63, 2010.

RUAN, Y.; HE, D.; CHI, R. Review on Beneficiation Techniques and Reagents Used for Phosphate Ores. **Minerals**, v. 9, n. 4, p. 253, 2019.

**SAE-PR**. Secretaria Especial de Assuntos Estratégicos - Presidência da República. Produção Nacional de Fertilizantes. [https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae\\_publicacao\\_fertilizantes\\_v10.pdf](https://www.gov.br/planalto/pt-br/assuntos/assuntos-estrategicos/documentos/estudos-estrategicos/sae_publicacao_fertilizantes_v10.pdf). Acessado em 10 de Janeiro de 2024.

SANTANA, R. C. **Análise da Influência do Tamanho da Partícula na Flotação da Apatita em Coluna**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Uberlândia, 2007.

SANTANA, R.C.; FARNESE, A.C.C. ; FORTES, M.C.B.; ATAÍDE, C.H.; BARROZO, M.A.S. Influência do tamanho de partícula e dosagem de reagente no desempenho da flotação de apatita. **Sep. Sci. Technol**, 64, 8-15, 2008.

---

SANTOS, A. M. A. **Avaliação de Reagentes na Flotação Direta de Minério Fosfático Utilizando o Planejamento Fatorial Completo**. 2021. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Minas) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá.

SANTOS, K. F. **Flotação de minério fosfático sílico-carbonatado**. 2017. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Minas) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá.

SANTOS, L. H. *et al.* Synergetic effects of fatty acids in amazon oil-based collectors for phosphate flotation. **Minerals Engineering**, v. 191, 2023.

SANTOS, M. A. **Estudo da Influência de Íons Contaminantes na Flotação de Apatita em Coluna**. 2010. Dissertação (Mestrado, Concentração e Desenvolvimento de Processos Químicos) - Faculdade de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia.

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

SENADO FEDERAL. **Produção de Biodiesel e Política para Fertilizantes serão Temas de Debate na Comissão de Agricultura**. Senado Notícias. 2011. Disponível em <https://www12.senado.leg.br/noticias/materias/2011/06/02/producao-de-biodiesel-e-politica-para-fertilizantes-serao-temas-de-debate-na-comissao-de-agricultura>. Acessado em 18 de abril de 2023.

SHANLEY, P.; MEDINA, G. **Frutíferas e Plantas Úteis na Vida Amazônica**. Patricia Shanley, Gabriel Medina; ilustrado por Silvia Cordeiro, Antônio Valente, Bee Gunn, Miguel Imbiriba, Fábio Strympl. Belém: CIFOR, Imazon, 2005.

SINGH, D.; DILIP SHARMA, S. L. S.; SHARMA, S.; SHARMA, K. P.; JHALANI, A. A review on feedstocks, production processes, and yield for different generations of biodiesel. **Fuel**, 2020, 262:116553.

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

SMITH, N. **Amazon Fruits: An Ethnobotanical Journey**. Florida: Springer, 2023.

SPINMING. **Depósitos de Fosfato: Importância, Dependência Brasileira e Tecnologias para Prospecção do Minério**. Blog Spin Mining. 2022. Disponível em: <http://spinmining.com/spinmining/depositos-de-fosfato-importancia-dependencia-brasileira-e-tecnologias-para-prosp-eccao-do-minerio>. Acessado 02 de abril de 2023.

SILVA, J. B. *et al.* Aplicação da Metodologia de Planejamento Fatorial e Análise de Superfície de Resposta para Otimização da Fermentação Alcoólica. **Química Nova**, v. 31, n 5, 2008.

---

SOUZA, A. L. de S. *et al.* Use of depressants in the direct flotation of a silicate-carbonate phosphate ore. **Revista Escola de Minas**, v. 67, n. 2, Ouro Preto, 2014.

TADROS, T. **Encyclopedia of Colloid and Interface Science**. Berlin: Springer-Verlag, 2013.

VARELA, J. J.; BRUM, I. A. S. de. Reagentes e Equipamentos Aplicados ao Processo de Flotação no Tratamento de Minérios. **Anais...XXII ENTMME**, Ouro Preto, 2007.

VERA, J. H.; WILCZEK-VERA, G. **Ionic Surfactants and Aqueous Solutions: Biomolecules, Metals and Nanoparticles**. Boston: De Gruyter, 2018.