CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

UNIDADE ARAXÁ

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

MESTRADO PROFISSIONAL

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RAFAELI KEILA SANTOS

MICROFLOTAÇÃO DE APATITA, CALCITA E DOLOMITA UTILIZANDO OLEATO E PALMITATO DE SÓDIO PUROS E EM MISTURAS

ARAXÁ/MG

2024

RAFAELI KEILA SANTOS

MICROFLOTAÇÃO DE APATITA, CALCITA E DOLOMITA UTILIZANDO OLEATO E PALMITATO DE SÓDIO PUROS E EM MISTURAS

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.

Orientador: Prof. Dr. Fábio de São José
Coorientador: Prof. Dr. Leandro Henrique Santos

ARAXÁ/MG

2024

Santos, Rafaeli Keila.
S237m Microflotação de apatita, calcita e dolomita utilizando oleato e palmitato de sódio puros e em misturas / Rafaeli Keila Santos. – 2024.
93 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Fábio de São José.
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. Microflotação – Teses. 3. Apatita – Teses. 4. Calcita – Teses. 5. Dolomita – Teses. I. De São José, Fábio. II. Santos, Leandro Henrique. III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG
Bibliotecária: Gleisa Mara Alves CRB-6/1713

RAFAELI KEILA SANTOS

MICROFLOTAÇÃO DE APATITA, CALCITA E DOLOMITA UTILIZANDO OLEATO E PALMITATO DE SÓDIO PUROS E EM MISTURAS

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG.

Fábio de São José

Prof. Dr. Fábio de São José
(Orientador) – PPGEMIN/CEFET-MG

Leandro Henrique Santos

Prof. Dr. Leandro Henrique Santos
(Coorientador) – CEFET-MG

Francisco Testa

Engº Dr. Francisco Gregianin Testa
CBMM

Prof. Dr. Natal Junio Pires
PPGEMIN/CEFET-MG

ARAXÁ-MG
2024

DEDICATÓRIA

DEDICO ESTE TRABALHO

Aos meus pais, Juliana Fontes e Hamilton Santos, que sempre trabalharam muito para que eu pudesse realizar os meus sonhos. As minhas irmãs Renata K. Santos e Rayani K. Santos, por sempre estarem presentes em minha vida. E aos meus colegas e grandes apoiadores na execução desta pesquisa, Marlucy Deus, Nilton Silva e Rodrigo Lírio que contribuíram na realização dos testes.

AGRADECIMENTOS

À Deus pela vida e por me dar forças para continuar e me iluminar em cada escolha tomada.

À toda minha família, em especial, minha mãe, Juliana Fontes e meu pai, Hamilton Santos, pela motivação de sempre, por me apoiarem e por fazerem de mim a pessoa que sou hoje;

As minhas irmãs Renata Keila e Rayani Keila pelos conselhos e toda força fornecida durante todos esses anos de academia;

Ao meu Orientador Professor Dr. Fábio de São José e Coorientador Professor Dr. Leandro Henrique Santos por todo apoio e ensinamentos durante todos esses anos de CEFET, principalmente no desenvolvimento da pesquisa de Mestrado. Sou grata por terem me ensinado com paciência e com sabedoria.

Aos membros da banca de qualificação e defesa, Dr. Francisco G. Testa, Professor Me. Fernando Brandão e Professor Dr. Natal Junio Pires, pelas contribuições ao trabalho.

Ao meu querido Professor de Inglês, Gabriel Garcia, por todo conhecimento repassado;

Aos alunos Marlucy Deus e Nilton Silva pela ajuda na preparação das amostras. Ainda ao Rodrigo Lírio Filho pela parceria durante toda a atividade experimental nos laboratórios de Química e Tratamento de Minérios do CEFET-MG (Unidade Araxá), aluno que foi essencial para a realização da pesquisa;

A todos os professores do CEFET - Araxá/MG e do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, pela qualidade de ensino e paciência.

RESUMO

Fertilizantes agrícola são uma combinação de três elementos químicos (macronutrientes), nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K), podendo o fósforo ser obtido por meio do processamento do minério fosfático. Tal processamento envolve, atualmente, a tecnologia de concentração por flotação, especialmente para minérios brasileiros. A flotação é uma das etapas para concentração eficiente do mineral portador de P, denominado apatita. Sabe-se que ácidos graxos são os reagentes mais utilizados na flotação de apatita e carbonatos, entretanto, a presença de carbonatos torna o processo de flotação complexo devido as semelhanças nas características dos fosfatos (mineral portador de P apatita) e carbonatos (mineral portador de Ca e Mg, calcita e dolomita, respectivamente). Para poder utilizar o fosfato como matéria–prima na fabricação de fertilizantes, o concentrado final precisa atender especificações de teores, um exemplo é, razão CaO/P_2O_5 de 1,6. Logo, pretende-se com essa pesquisa pioneira avaliar como ácidos graxos puros e em mistura corroboram com a flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, determinar a condição ótima para maximizar a flotabilidade da apatita e minimizar a flotabilidade da calcita e dolomita, por meio de análises estatísticas. Foi realizado planejamento fatorial completo com cinco pontos centrais e em dois níveis para compreender a influência das variáveis pH, dosagem e proporção, e de suas interações na recuperação dos minerais apatita, calcita e dolomita. Os ensaios foram realizados no Tubo de *Hallimond*, utilizando como coletores o oleato e palmitato de sódio. A partir dos dados refinados foi observado que a proporção entre os coletores foi a variável mais significativa na flotabilidade da apatita e da calcita, com contribuição para o modelo de 25,56% e 39,11%, respectivamente, seu efeito foi negativo na resposta. Entretanto para a dolomita, o fator mais significativo para o modelo foi o pH, com contribuição de 57,98%, com efeito positivo na flotabilidade. A condição que proporciona maximizar a flotabilidade da apatita é ao adequar o pH do meio em 11,0 utilizando o oleato de sódio puro, na dosagem de $50mg.L^{-1}$ de solução. Para minimizar a flotabilidade dos carbonatos o cenário ideal foi utilizar $50mg.L^{-1}$ de ácido palmítico puro com o pH do meio aquoso ajustado em 6,0. Dessa forma, entre as proporções de ácidos avaliadas nas condições estudadas o oleato de sódio puro no sistema se destacou para se obter a 89% de flotabilidade para apatita, com desejabilidade de 97%, e o ácido palmítico puro e em pH 6,0, favoreceu a baixa flotabilidade para calcita e dolomita, como desejabilidade de 100% para flotabilidade mínima de 4%. Portanto, as proporções dos ácidos graxos e pH influenciaram a flotabilidade dos minerais identificando um potencial ponto operacional para separar a apatita de calcita e dolomita.

Palavras-chave: Planejamento fatorial. Apatita. Calcita. Dolomita. Oleato. Palmitato.

ABSTRACT

Agricultural fertilizers are a combination of three chemical elements (macronutrients), nitrogen (N), phosphorus (P) and potassium (K), and phosphorus (P) can be obtained by the phosphatic mining process. Such a process currently involves concentration technology by flotation. Flotation is one of the stages for efficient concentration of the P-bearing mineral, called apatite. It is known that fatty acids are the reagents most used in the flotation of apatite and carbonates, however, the presence of carbonates makes the flotation process complex due to the similarities in the characteristics of phosphates (mineral containing P apatite) and carbonates (mineral containing Ca and Mg, calcite and dolomite, respectively). To be able to use phosphate as a raw material in the manufacture of fertilizers, the final concentrate must meet content specifications, an example being a CaO/P2O5 ratio of 1.6 Therefore, it is intended with this pioneering research to evaluate how pure fatty acids and mixed help with the buoyancy of apatite, calcite and dolomite, to determine the optimal condition to maximize the buoyancy of apatite and minimize the buoyancy of calcite and dolomite, by means of statistical analyses. A complete factorial planning was carried out with five central points and two levels to understand the influence of the varying pH, dosage and proportion, and their interactions in the recovery of the minerals apatite, calcite and dolomite. The tests were carried out in the Hallimond tube, using sodium oleate and palmitate. From two refined data it was observed that the proportion between the collectors was a more significant variation in the buoyancy of apatite and calcite, with a contribution for the model of 25.56% and 39.11%, respectively, its effect was negative in the answer. However, for dolomite, the most significant factor for the model was pH, with a contribution of 57.98%, with a positive effect on buoyancy. The condition that maximizes the buoyancy of apatite is to adjust the pH to around 11,0 using pure sodium oleate, in a dosage of 50mg.L^{-1} of solution. To minimize the buoyancy of two carbonates, the ideal scenario was to use 50mg.L^{-1} of pure palmitic acid with the pH of the aqueous medium adjusted to 6,0. In this way, between the proportions of acids evaluated in the conditions studied or pure sodium oleate in the system, it stands out for obtaining 89% buoyancy for apatite, with a destabilization of 97%, and pure palmitic acid at pH 6,0, favoring low buoyancy for calcite and dolomite, as a destabilization of 100% for a minimum buoyancy of 4,0%. Therefore, the proportions of fatty acids and pH influenced the buoyancy of the minerals, identifying a potential operational point to separate apatite from calcite and dolomite.

Keywords: Factorial Planning. Apatite. Calcite. Dolomite. Oleato. Palmitate.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Hábito da apatita. 17
Figura 2: Solubilidade da calcita e apatita em água (linha tracejada) e solubilidade da calcita e apatita em soluções sobrenadante (linha com pontinho e com triângulo). 19
Figura 3: Ilustração de célula mecânica. 21
Figura 4: Ilustração do ângulo de contato entre a bolha e a partícula mineral. 22
Figura 5: Tubo de *Hallimond* modificado. 24
Figura 6: Camada de Stern, camada de Gouy. 27
Figura 7: Potencial zeta das apatitas (KNO_3 10^{-3}M). 29
Figura 8: Representação dos monômeros α-D-glicose e β-D-glicose. 31
Figura 9: Estrutura da amilose formada por ligações C1-4. 31
Figura 10: Estrutura da amilopectina formada por ligações C1-4 e C1-6. 32
Figura 11: Ranking de estados por produção de espécies e estabelecimentos agropecuários. 34
Figura 12: Gráfico normal dos efeitos padronizados 40
Figura 13: Gráfico fatorial 41
Figura 14: Gráfico de interação 42
Figura 15: Secagem ambiente do minério fosfático. 45
Figura 16: Fragmentação da apatita no gral. 46
Figura 17: Homogeneização da apatita 46
Figura 18: Fluxograma de preparação e purificação da apatita. 47
Figura 19: Homogeneização da calcita. 48
Figura 20: Homogeneização e pesagem da dolomita 48
Figura 21: Fluxograma de preparação da calcita e dolomita 48
Figura 22: Materiais de laboratório. (A) balança analítica, (B) estufa, (C) vidro relógio. 51
Figura 23: Medidor de potencial hidrogeniônico HANNA 52
Figura 24: Unidade experimental. 53
Figura 25: Fluxograma do processo experimental 55
Figura 26: Difratogramas de raios X obtidos com as amostras de apatita (A), calcita (B) e dolomita (C). 56
Figura 27: Resultados de medida de potencial zeta – apatita com palmitato à esquerda e com oleatto à direita 58
Figura 28: Resultados de medida de potencial zeta – calcita com palmitato à esquerda e com oleato à direita 58

Figura 29: Resultados de potencial zeta – dolomita com palmitato à esquerda e com oleato à direita 58
Figura 30: Espectros dos ácidos e seus sais. 59
Figura 31: Tensão superficial das soluções coletoras em função da concentração (gráfico da esquerda) e sua linearização (gráfico da direita) em pH 7,5 60
Figura 32: Tensão superficial das soluções coletoras em função da concentração (gráfico da esquerda) e sua linearização (gráfico da direita) em pH 7,5. 60
Figura 33: Espectros dos minerais apatita (A) e calcita (B) puros e após o condicionamento com os coletores. 61
Figura 34: Espectros da dolomita pura e após o condicionamento com os coletores. 61
Figura 35: Gráfico normal dos efeitos padronizados para apatita. 68
Figura 36: Gráfico normal dos efeitos padronizados para calcita. 69
Figura 37: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para calcita 70
Figura 38: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para dolomita 71
Figura 39: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para apatita 72
Figura 40: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para calcita 72
Figura 41: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para dolomita 73
Figura 42: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da apatita 75
Figura 43: Gráfico de interação entre as variáveis – apatita 75
Figura 44: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da calcita 77
Figura 45: Gráfico de interação entre as variáveis – calcita 77
Figura 46: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da dolomita 79
Figura 47: Gráfico de interação entre as variáveis - dolomita 79

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Capacidade de processamento de óleos vegetais no Brasil. 33
Tabela 2: Produção de óleos (2015 até 2019). 34
Tabela 3: Composição de ácidos graxos de óleos Amazônicos. 35
Tabela 4: Planejamento Fatorial codificado 44
Tabela 5: Planejamento fatorial não codificado e não aleatorizado 45
Tabela 6: Planejamento fatorial dos ensaios de microflotação 51
Tabela 7: Parâmetros de flotação 52
Tabela 8: Composição química dos minerais obtido via fluorescência de raios x 57
Tabela 9: Composição dos ácidos graxos. 59
Tabela 10: Resultado de flotabilidade com planejamento fatorial com ponto central em quintuplicata 63
Tabela 11: Análise de variância_apatita 65
Tabela 12: Análise de variância_calcita 66
Tabela 13: Análise de variância_dolomita 67
Tabela 14: Melhores condições para seletividade 80
Tabela 15: Informações de agrupamento usando método de *Tukey* e confiança de 95% - 1ª otimização 81
Tabela 16: Informações de agrupamento usando método de *Tukey* e confiança de 95% - 2ª otimização 81

LISTA DE ABREVIATURAS

AO: Ácido oleico

AP: Apatita

APa: Ácido Palmítico

ATR: Reflectância total atenuada

CA: Calcita

CG: Cromatografia gasosa

CMC: Concentração micelar crítica

DO: Dolomita

DRX: Difratometria de raios X

FTIR: Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

PCMC: Concentração pré-micelar crítica

MIN: Minutos

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 12
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 14
2.1. Fertilizantes 14
2.2. Mineral apatita 16
2.3. Carbonatos 18
2.4. Flotação de minerais levemente solúveis 18
2.5. Princípio da flotação 20
2.6. Microflotação em Tubo de *Hallimond* 23
2.7. Fenômenos de superfície 25
2.7.1. Adsorção não específica (química ou física) 25
2.7.2. Adsorção química 26
2.7.3. Dupla camada elétrica 26
2.7.4. Potencial Zeta 27
2.7.5. Ponto isoelétrico 28
2.8. Reagentes de flotação 29
2.9. Óleos amazônicos 32
2.9.1 Ácido oleico e palmítico (ácido graxo) 35
2.10. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga carbonática 36
2.11. Planejamento Fatorial 38
3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS 44
3.1. Preparação das amostras 45
3.2. Preparação dos reagentes 49
3.3. Procedimento dos ensaios de microflotação 50
4. RESULTADO E DISCUSSÕES 56
4.1. Caracterização dos minerais, dos ácidos e seus sais orgânicos 56
4.2. Resultados de microflotação 62
4.3. Análise fatorial dos resultados de microflotação 65
4.4. Melhores condições (otimização) 80
4.5. Avaliação do tempo de condicionamento no desempenho das condições otimizadas para apatita calcita e dolomita 81
5. CONCLUSÃO 83

REFERÊNCIAS 86

1. INTRODUÇÃO

O fósforo, nitrogênio (amônia) e o potássio são os macronutrientes mais importantes na adubação, sendo fundamentais na cadeia produtiva dos fertilizantes químicos do tipo NPK. O fosfato é um dos agrominerais mais importantes na agricultura, devido ao seu importante papel no desenvolvimento das plantas e, por consequência, na produção de alimentos. Também contribui com o fósforo que atua na formação de adenosina trifosfato (ATP), esta que é a principal fonte de energia para as células vegetais. Ainda, contribui para síntese de DNA e RNA e outras moléculas essenciais para o crescimento vegetal.

Dentre outros papéis importantes do fósforo, podem ser destacadas a contribuição no desenvolvimento das raízes e melhoria na qualidade dos cultivos, equilibrando o ciclo de nutrientes do solo, sustentabilidade agrícola diante da redução de expansão das áreas cultivadas, minimizando o impacto ambiental, além da segurança alimentar, pois sem acesso adequado a fontes de fosfatos, a capacidade de produção de alimentos poderia ser comprometida.

O Brasil é amplamente conhecido como uma potência na economia agropecuária, devido às suas vastas extensões de terras agricultáveis, clima favorável e produção diversificada de alimentos e produtos aplicados a pecuária e agricultura. O agronegócio brasileiro é um motor na economia do país sendo responsável por aproximadamente 23% do PIB (Produto Interno Bruto) e emprega milhões de pessoas em todo o país.

No Brasil, a produção do concentrado fosfático se dá, majoritariamente, a partir de minério fosfático por depósitos ígneos que necessitam de flotação. Durante o processo de flotação, a concentração eficiente e seletiva de minerais pode ser obtida com base nas propriedades químicas de superfície destes (hidrofobicidade e hidrofilicidade), possibilitando a separação entre mineral-minério e ganga.

As propriedades de superfície das espécies minerais podem ser modificadas pela adição de reagentes específicos, como coletores ou modificadores, de forma a obter um produto que tenha qualidade adequada para sua utilização como matéria-prima na fabricação de fertilizantes. A contaminação do concentrado com os carbonatos, aumenta o teor de CaO. Uma das exigências do mercado é que a razão CaO/P_2O_5 seja inferior a 1,6.

Com a grande demanda do setor de agronegócio por fertilizantes e a progressiva redução de teores dos depósitos de minérios descobertos e já em lavra, existe uma dependência brasileira pela importação de fosfato. Diante dessas condições, a indústria mineral e instituições acadêmicas buscam rotas de processo e reagentes de flotação alternativos àqueles amplamente utilizados, com o intuito de aumentar a recuperação do mineral de interesse.

O desafio na flotação entre a apatita e os minerais calcita e dolomita está na seletividade de separação. A operação é dificultada devido à similaridade da composição química entre estes minerais portadores de cálcio. Com isso, o teor de fósforo do concentrado apatítico pode apresentar-se baixo devido à coleta indesejável dos carbonatos.

Os coletores utilizados interagem com o cálcio presente na estrutura da apatita $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, calcita ($CaCO_3$) e dolomita ($CaMg(CO_3)_2$). Uma alternativa para melhorar a seletividade da separação apatita/carbonatos seria o emprego de reagentes eficientes. Atualmente, indústrias e instituições de pesquisa vêm estudando reagentes menos poluentes, de menor custo e maior seletividade na flotação de minérios fosfáticos.

Diferentes óleos amazônicos (óleo de macaúba, pequi, gergelim, pinhão-manso etc.) têm sido avaliados como coletores vegetais na separação seletiva da apatita e contaminantes carbonatados (principalmente calcita e dolomita) presentes em minérios fosfáticos, e estão apresentando resultados satisfatórios com potencial para serem empregados na flotação de apatita. Esses óleos se apresentam como fonte de ácidos graxos, em proporções variadas, para a produção de coletores para a flotação.

A riqueza da biodiversidade brasileira, incluindo as plantas de origem amazônica, oferecem oportunidades valiosas na aplicação como reagentes na flotação de apatita. Dentro deste contexto, estudar o efeito do perfil graxo de coletores aniônicos, em proporção de ácidos oleico e palmítico, pode elucidar o mecanismo de ação destes coletores e possível sinergia entre os mesmos, além de indicar possível alternativa na flotação seletiva de carbonatos e apatita.

Esse projeto consiste em avaliar a flotabilidade desses minerais utilizando como reagentes o oleato e palmitato de sódio puros e na proporção 50%/50%, por meio da técnica de microflotação, em tubo de *Hallimond* modificado, com análises dos resultados por meio do planejamento fatorial. Como objetivos específicos a pesquisa objetivou:

i. caracterizar os ácidos graxos puros (ácido oleico e palmítico);
ii. caracterizar os minerais (apatita, calcita e dolomita);
iii. determinar o potencial zeta e ponto isoelétrico dos minerais;
iv. avaliar a adsorção dos coletores sintetizados sobre os minerais;
v. avaliar os efeitos principais (pH, dosagem e proporção) e suas interações na variável resposta;
vi. determinar a melhor condição para maximizar a flotabilidade da apatita e minimizar a flotabilidade da calcita e dolomita;
vii. avaliar o efeito do tempo de condicionamento do coletor para a condição otimizada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os conceitos fundamentais para o entendimento do presente trabalho, como: fertilizantes, minerais apatita, calcita e dolomita, fundamentos da flotação para microflotação, fenômenos de superfície (adsorção, potencial zeta, dupla camada elétrica, ponto isoelétrico, reagentes de flotação), com ênfase nos óleos amazônicos, flotabilidade da apatita e minerais de ganga carbonática, finalizando com o tópico planejamento fatorial.

2.1. Fertilizantes

Fertilizantes são compostos químicos que atuam no fornecimento de nutrientes para o solo e plantas. Em peso, os três maiores componentes dos fertilizantes são nitrogênio, fósforo e potássio (NPK). Já o enxofre (S), magnésio (Mg) e ferro (Fe) estão presentes em proporções menores (KLEIN; DUTROW, 2012).

A qualidade da planta é proporcional à quantidade de nutrientes disponíveis. Os fertilizantes contribuem para o aumento de produtividade agrícola, conservando e protegendo milhares de hectares de matas nativas e florestas. Solos férteis são compostos por elementos que são essenciais para o crescimento da cultura, atuando na produção de alimentos, fibras, forragem, dentre outras categorias. Fertilizantes se tornou indispensável na luta mundial de combate à fome (ANDA, 2018).

Solos se distinguem pela quantidade de nutrientes disponíveis para as plantas. A maioria possui apenas uma quantidade moderada, muita das vezes para garantir a produção ou a qualidade da colheita. Logo, mais nutrientes são necessários do que aqueles presentes no solo. Diante disso, eventualmente os solos precisam de balanceamento pelo aumento de insumos contendo a quantidade adequada de nutrientes para o bom crescimento e desempenho da cultura, para aumentar o nível de fertilidade do solo e compensar a remoção de nutrientes pela planta ou lixiviação e volatilização (REETZ, 2017).

Esse balanço pode ser efetuado com a aplicação de estercos, fertilizantes orgânicos ou organominerais. A rocha fosfática é uma fonte importante na obtenção de P (organominerais) como matéria-prima na obtenção de fertilizantes. Mais 90% da rocha fosfática são processados a partir de reação química com ácidos para geração de fertilizantes fosfatados solúveis, o que permite agregar valor agronômico ao produto (REETZ, 2017).

O mineral-minério presente na rocha fosfática é a apatita $Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$, que constitui rochas ígneas e sedimentares, camadas de fosforitos, também conhecido de rocha fosfática sedimentar e contém aproximadamente 30% de P_2O_5. Geograficamente, o Marrocos possui as maiores reservas de fosforitos. Porém, os Estados Unidos da América são os maiores exportadores de rocha fosfática (KLEIN; DUTROW, 2012).

De acordo com Reetz (2017) o fertilizante oriundo de rocha fosfática pode ser classificado como superfosfato simples (SSP), superfosfato triplo (TSP), fosfato de monoamônio (MAP), fosfato de diamônio (DAP) e polifosfato.

O superfosfato simples (SSP) foi o primeiro fertilizante mineral a ser comercializado, o que possibilitou o surgimento de muitas indústrias de nutrientes de planta. Sua comercialização caiu em desuso em decorrência do baixo teor de fósforo. O SSP é fonte de fósforo, cálcio e enxofre, nas respectivas proporções de 7 a 9% de P (16 a 20% de P_2O_5), 18 a 21% de Ca e 11 a 12% de S (REETZ, 2017).

Superfosfato triplo ou fosfato monocálcio (TSP) é muito usado nas plantações de leguminosas, onde fertilizantes nitrogenados não são necessários. Nos fertilizantes secos, que não são constituídos por nitrogênio, o TSP apresenta o maior teor de P, com solubilidade superior a 90% em água (REETZ, 2017).

Entre os fertilizantes sólidos, o fosfato de monoamônico (MAP) é a fonte mais rica de fósforo, constituído por 10 a 12% de N e 48 a 61% de P, mais comumente conhecido como 11-52-0. Como característica, é fabricado com ácido fosfórico, apresenta alta solubilidade e rapidamente está disponível na forma de NH_4^+ e $H_2PO_4^-$ para as plantas. Para ser fabricado na forma de pó e adicionado à água de irrigação precisa ser produzido com ácido fosfórico com alta grau de pureza (REETZ, 2017).

Fosfato de diamônio (DAP), é fabricado com a reação da amônia e ácido fosfórico, sendo classificado como o fertilizante fosfatado mais usado globalmente, devido à alta concentração de N e P. Possui boas propriedades de manuseio e armazenamento. Sua formulação padrão apresenta 18% de N e 46% de P, 0% de K (REETZ, 2017).

Finalizando, o polifosfato que é caracterizado por ser um fertilizante líquido, oferece a vantagem de ter alta concentração de nutrientes em forma de fluido claro. Quanto à sua produção química, é obtido pela reação da amônia com ácido fosfórico. São conhecidos por serem uma fonte popular para *blend* de micronutrientes e outros produtos químicos para se ter uma distribuição uniforme no terreno (REETZ, 2017).

Outra fonte mineral de fertilizantes é a rocha potássica, com boa concentração de potássio, encontra-se em depósitos geológicos salinos, como os evaporitos, constituídos por

minerais de halita, silvita, carnalita e langbeinita (REETZ, 2017; KLEIN; DUTROW, 2012). A silvinita, composta por KCl e NaCl, é o principal mineral-minério de potássio. O seu principal depósito encontra-se no Canadá, na cidade de Saskatchewan, seguida pela Rússia, com 32% das reservas mundiais com depósitos sedimentares (KLEIN e DUTROW, 2012).

Como exemplos de fertilizantes potássicos, podem ser destacados (REETZ, 2017):

i. cloreto de potássio (muriato de potássio – MOP), cuja origem é o mineral silvinita, uma mistura de silvita (KCl) com halita (NaCl);
ii. sulfato de potássio (SOP);
iii. sulfato de potássio e magnésio (langbeinita ou também conhecido como sulfato de potássio e magnésia, ou comercialmente Sulpomag);
iv. nitrato de potássio (salitre potássico).

Outra componente importante na produção de fertilizantes é o nitrogênio, sendo este proveniente da amônia (NH_3) e seus sais de nitrato (NO_3^-). China, Rússia, Estados Unidos da América e Índia são os maiores produtores de amônia (KLEIN; DUTROW, 2012).

2.2. Mineral apatita

A apatita é um mineral semi-solúvel, de fórmula química $Ca_5(PO_4)_3$ (F,Cl,OH), sendo o mineral mais relevante e abundante do grupo dos fosfatos, composto principalmente por fosfato de cálcio, com interesse econômico na indústria de fertilizantes. Por ser fonte de fósforo é usada como matéria-prima, que atua melhorando a qualidade do solo de forma a aumentar a produtividade agrícola (SANTOS, 2022; OLIVEIRA, 2007).

O grupo da apatita $Ca_5(PO_4)_3$ (F,Cl,OH) representa a maioria dos minérios de fósforo das rochas fosfatadas, cuja mineralogia é complexa, e isso corrobora para dificultar a recuperação da apatita no produto da usina de beneficiamento (PACHÊCO, *et al.*, 2014).

A apatita caracteriza-se por ser um mineral cuja cristalografia é hexagonal, hábito prismático, ilustrado na Figura 1, possui clivagem fraca {0001} (1 plano), brilho vítreo à subresinoso, com variação na cor, apresentando-se no verde, marrom, azul, violeta e incolor, também é transparente a translúcida. As diversidades da apatita são a fluorapatita, hidroxiapatita, cloroapatita (KLEIN; DUTROW, 2012).

Figura 1: Hábito da apatita.
Fonte: (GEOCIÊNCIAS, 2023).

A apatita é encontrada em uma variedade de rochas, mas é comum em rochas ígneas e metamórficas. Pode ocorrer em rochas carbonatíticas e foscoritos. Em terras brasileiras, encontra-se em chaminés alcalinas geradas por vulcanismo ocorrido durante o período Mesozoico. As principais jazidas no Brasil estão situadas nas cidades de Cajati (SP), Araçoiaba da Serra (SP), Catalão (MG), Araxá (MG), Tapira (MG), Serra do Salitre (MG), Anitápolis (SC), Morro dos Seis Lagos (AM) (CORNEJO, 2014).

Podem ser encontradas variações da apatita devido aos diferentes graus de substituições, em virtude dos diferentes ambientes de formação (CHULA, 2004). Algumas variações são apresentadas abaixo (STRATEEN, 2002; DEER *et al.*, 1981):

i. Hidroxiapatita (HAp): a hidroxiapatita $Ca_5(PO_4)_3OH$ é uma das formas mais comuns da apatita, sendo constituída por fosfato de cálcio e hidroxina (OH^-);
ii. Fluorapatita (FAp): a fluorapatita $Ca_5(PO_4)_3F$, tem íons flúor substituindo íons hidroxila;
iii. Cloroapatita (CAp): a cloroapatita $Ca_5(PO_4)_3Cl$, tem os íons Cl^- substituindo íons hidroxila;
iv. Carbonatoapatita (CO_3Ap): a carbonatoapatita $Ca_5(PO_4, CO_3)_3OH$ ou $Ca_5(PO_4, CO_3)_3F$, tem os íons fosfato substituídos por íons de carbonato, essa variação é encontrada em rochas sedimentares;
v. Apatitas sintéticas: estas são criadas em laboratórios para aplicação em biomateriais e tratamento de água.

2.3. Carbonatos

A calcita é um mineral que pertence ao grupo dos carbonatos, de fórmula química ($CaCO_3$). Sua ocorrência está associada a diversos processos geológicos e é comumente encontrada em rochas sedimentares, metamórficas e ígneas, sendo o principal constituinte mineralógico dos calcários e mármores (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

Caracteriza-se por ocorrer no sistema cristalino e hexagonal com clivagem romboédrica, dureza 3 de acordo com a escala de Mohs, densidade relativa de 2,72 e pode ser encontrada na cor branca, transparente e colorida quando há presença de impurezas (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

A calcita tem várias aplicações industriais, como a fabricação de cimento, cal, vidro, matéria-prima para materiais de construção, além do seu uso na datação de minerais (SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

A dolomita é um carbonato de cálcio e magnésio, de fórmula química $CaMg(CO_3)_2$, é encontrada com abundância na crosta terrestre, especialmente em depósitos de carbonato de cálcio. A dolomita é formada a partir de alterações químicas de rochas calcárias, em que o magnésio substitui o cálcio, caracteriza-se por apresentar uma estrutura cristalina única, de dureza baixa, apresenta-se em cores variadas, como branco, cinza, rosa ou marrom, podendo também ser encontrada transparente (BROWM, 2018; JHONSON, 2016).

Quanto à sua aplicação, é usada como corretivo de solo, promove o crescimento saudável das plantas e ajuda a neutralizar a acidez do solo, favorecendo a absorção de nutrientes, ou seja, contribui para o aumento da produtividade agrícola. Além dessas importantes aplicações, é bastante usada no tratamento de água, matéria-prima para o setor de cosméticos, em suplementos alimentares, como fonte de cálcio e magnésio, como fundente em vidros especiais e na produção de cerâmicas refratárias (RODRIGHERO, *et al.*, 2015; SOARES, *et al.*, 2014).

2.4. Flotação de minerais levemente solúveis

Minerais como, apatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH,Cl,F)_2$], calcita ($CaCO_3$), dolomita [$CaMg(CO_3)$], barita [$BaSO_4$], fluorita [$CaF_2$] e scheelita [$CaWO_4$] são caracterizados como minerais levemente solúveis (HANNA; SOMASUNDARAN, 1976). A capacidade de compreender e controlar a solubilidade dos minerais é importante nas decisões operacionais e para se obter um resultado de sucesso no processo de flotação.

Características de solubilidade de minerais são importantes para a flotação devido ao fato de determinarem o tipo de reagente e pH, além de afetar a seletividade de separação. Minerais altamente solúveis, como silvita e halita, podem se dissolver na água e causar problemas de estabilidade, enquanto minerais menos solúveis (apatita, dolomita e calcita) podem ser flotados e removidos, com bom resultado de recuperação (FUERSTENAU, 1976).

O estudo de Ofori *et al.,* (1985) teve como foco entender como a presença de diferentes íons dissolvidos no meio aquoso durante o condicionamento, afetaria o comportamento eletrocinético e a solubilidade da apatita e calcita. Como pode ser observado na Figura 2, a calcita e a apatita foram inseridas em água e em soluções sobrenadantes de apatita e calcita. Verifica-se que a solubilidade da calcita é sempre superior à solubilidade da apatita, em toda a faixa de pH testada, para o sistema com água pura. Na condição com sobrenadante de apatita e calcita, a solubilidade destes minerais ocorre de forma muito similar, evidenciando a interação superficial das espécies presentes no sistema. Quando a calcita é condicionada em sobrenadante de apatita, observa-se uma redução na solubilidade em toda a faixa de pH estudada, principalmente em pH mais alcalino. A calcita se torna mais estável na presença de sobrenadante apatita devido ao íons fosfato (PO_4^{3-}), que proporciona a precipitação da apatita sobre a superfície da calcita. Logo, se apatita for condicionada em sobrenadante de calcita, ocorre a precipitação da calcita sobre a superfície da apatita, aumentando sua solubilidade (OLIVEIRA 2007; SANTOS, 2022).

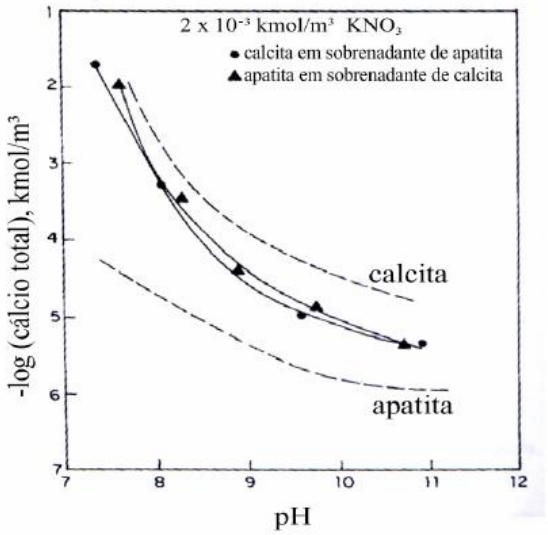

Figura 2**:** Solubilidade da calcita e apatita em água (linha tracejada) e solubilidade da calcita e apatita em soluções sobrenadante (linha com pontinho e com triângulo).

Fonte: (OFORI *et al.,* 1985).

2.5. Princípio da flotação

De acordo com Peres e Araújo (2006), a concentração corresponde à etapa de separação seletiva do mineral-minério da ganga, cuja viabilidade depende de três condições básicas: liberabilidade, separação dinâmica e a presença de uma propriedade diferenciadora.

A liberabilidade dos minerais, o quão liberado fisicamente um mineral está em relação a outro, ocorre por meio das operações de cominuição, como as etapas de britagem, e principalmente, moagem. A propriedade diferenciadora está relacionada com a característica que o mineral apresenta e que o diferencie dos demais, podendo ser a massa específica (densidade), susceptibilidade magnética, condutividade elétrica, radioatividade, reatividade química, reatividade de superfície, cor, forma, entre outras. A separabilidade dinâmica corresponde a capacidade do próprio equipamento em realizar a separação dos minerais, utilizando a propriedade diferenciadora como parâmetro (CARNEIRO, 2019).

A flotação é um processo físico-químico de concentração mineral muito eficiente, que se baseia na separação por meio da propriedade diferenciadora denominada reatividade de superfície. Como cada mineral possui uma característica específica, a separação ocorre devido a interação da superfície mineral com o meio aquoso e com as bolhas de ar, no qual as partículas hidrofóbicas ligam-se às bolhas de ar, enquanto as hidrofílicas permanecem em suspensão (TESTA, 2008).

Alguns minerais são caracterizados por apresentarem superfície polar (minerais hidrofílicos) e, portanto, possuem afinidade pela água, enquanto outros são apolares (minerais hidrofóbicos), apresentando afinidade pela fase gasosa. Quanto mais distintas forem as superfícies das partículas a serem separadas mais eficiente será o processo de flotação. A seletividade dependerá da dispersão das partículas, adsorção seletiva do coletor, estabilidade das bolhas e adesão partícula-bolhas (BALTAR, 2008).

A flotação convencional é realizada na célula mecânica de flotação, conforme Figura 3. A célula contém um tanque com rotor e um sistema de aeração. O rotor permite a agitação da polpa, e a aeração é fornecida por meio da introdução do ar no dispersor, gerando as bolhas gasosas. Após o condicionamento adequado dos reagentes, ao acionar a entrada do ar, ocorre as etapas de coesão, adesão e transporte (OLIVEIRA, 2007).

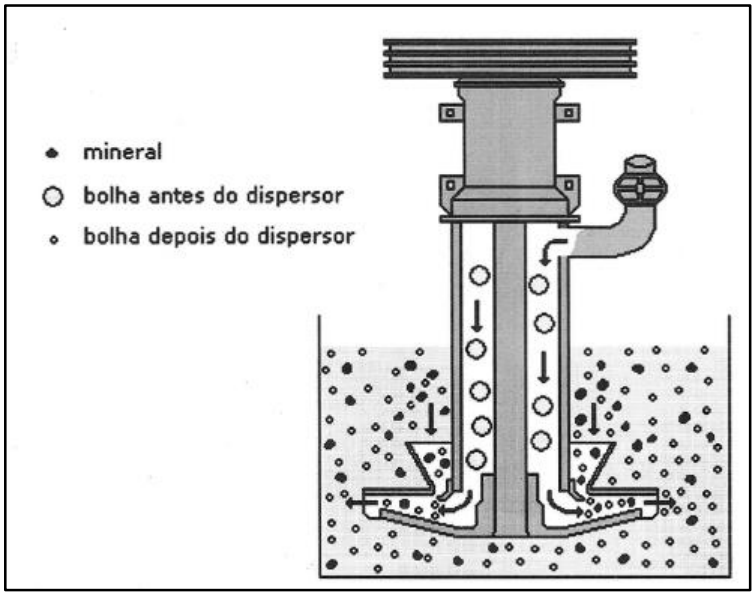

Figura 3: Ilustração de célula mecânica.

Fonte: (BALTAR, 2008).

A fase de colisão começa quando uma partícula e uma bolha se aproximam. Essa etapa está associada à hidrodinâmica do sistema, sendo influenciada pela turbulência da operação, tamanho da partícula e diâmetro da bolha (BALTAR, 2008).

A adesão é a próxima fase, se refere à seletividade do processo, interferindo no teor obtido no concentrado. Está associada a dois aspectos importantes, sendo estes os critérios termodinâmicos e cinéticos. Termodinâmicos, pois a flotação ocorre em um sistema onde está presente as fases, sólida, líquida e gasosa. A adesão à bolha de ar e ao mineral implica no surgimento da interface gás/sólido, substituindo as interfaces sólido/líquido e gás/líquido existentes antes de iniciar a coesão. Para que isso ocorra de maneira espontânea, é necessária a redução da energia livre do sistema (mostrado na Eq. 1) e uma determinada hidrofobicidade (TESTA, 2008).

$$\Delta G = Ysg - (Ysl - Ylg) \qquad \textit{Eq. 1}$$

i. ΔG: variação da energia livre do sistema;
ii. Ysg: tensão superficial na interface sólido/gás;
iii. Ysl: tensão superficial na interface sólido/líquido;
iv. Ylg: tensão superficial na interface líquido/gás.

A tensão superficial na interface líquido/gás (Ylg) pode ser determinada pelos métodos de tensiômetros eletrônicos ou pela ascensão capilar. A medição nas interfaces sólido/gás (Ysg)

e sólido/líquido (Ysl) pode ser determinada pela molhabilidade, também conhecida como ângulo de contato, ilustrado na Figura 4.

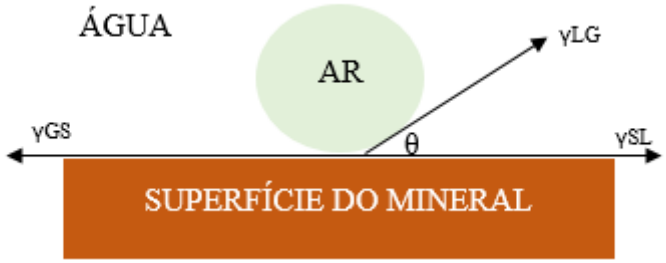

Figura 4: Ilustração do ângulo de contato entre a bolha e a partícula mineral.

É possível determinar a molhabilidade medindo o ângulo de contato que a gota faz com a superfície, medido através do líquido, ao permanecer esférica, característica de um mineral hidrofóbico, ou ao espalhar-se, característica de mineral hidrofílico. Quanto maior o ângulo de contato mais hidrofóbico é o mineral. O deslocamento da água pelo ar na superfície do sólido acontece até determinado ângulo, medido entre o plano da interface líquido/gás e a superfície do mineral, chamado ângulo de contato, que depende das três fases (MONTE; PERES, 2004).

Os requisitos cinéticos estão associados ao tempo que a partícula permanece em contato com a bolha de ar durante a colisão desta (tempo de contato). Durante esse tempo, dois fenômenos precisam acontecer, o afinamento e ruptura espontânea da película de água. O tempo decorrido para que esses dois eventos aconteçam é denominado tempo de indução. O afinamento da película é função das condições hidrodinâmicas, enquanto a ruptura resulta das condições termodinâmicas do sistema (TESTA, 2008).

Para que ocorra adesão da partícula hidrofóbica com a bolha, o tempo de contato deve ser maior que o tempo de indução, ou seja, o tempo de contato deve ser suficiente para que ocorra a formação da nova interface gás-sólido (BALTAR, 2021).

É evidente que, para o sucesso da flotação, além das etapas de colisão e adesão, a etapa de transporte deve ser eficiente. Essa etapa precisa assegurar que as partículas minerais sejam coletadas. Alguns fatores podem contribuir para o bom desempenho dessa etapa, como agitação moderada do sistema, dosagem adequada de reagente, controlar o nível da interface polpa-espuma, desempenho do sistema de aeração e manutenção da polpa em suspensão (GUIMARÃES; PERES, 1995).

2.6. Microflotação em Tubo de *Hallimond*

A flotação, passou a ser uma prática na indústria mineral por volta de 1900, como mencionado no livro *Froth flotation a century of innovation*. Desde então, a técnica tem viabilizado o aproveitamento de minérios de baixo teor provenientes de depósitos complexos (SILVA, 2018). A microflotação surge para suprir a necessidade de entender o comportamento e a interação dos minerais puros em diferentes condições de pH e reagentes (NEVES, 2018) e aplica-se na fase de estudos fundamentais, que embasam o entendimento dos mecanismos envolvidos na flotação.

Antes de testar algum reagente na usina, primeiro são feitos estudos fundamentais, como ensaios de microflotação, seguido do estudo em escala de bancada empregando células ou colunas de flotação, para posteriormente realizar-se os testes em escalas piloto e industrial.

Para Luz (1996), as principais vantagens de iniciar os estudos pelos ensaios fundamentais são:

i. pequenas quantidades de amostras, variando de 0,5 a 1g. Já se encontra na literatura pesquisas que utilizaram 0,5g de mineral puro, como utilizado no trabalho de Santos (2022), e, 0,8g no caso de Santos (2020);
ii. equipamentos delicados, pequenos;
iii. ensaios bem controlados, rápidos e reprodutíveis.

Esses três pontos permitem a triagem dos melhores parâmetros do sistema de forma econômica. Entretanto, a aplicação dos resultados obtidos nesta etapa para a flotação convencional de bancada deve ser feita com cautela, pois a microflotação avalia um sistema simplificado, com a utilização de minerais puros, em água destilada e, normalmente, introdução de gás nitrogênio como fase gasosa, pela característica inerte deste, evitando a oxidação dos minerais avaliados (LUZ, 1996).

O tubo de *Hallimond* modificado consiste em um tubo de vidro, com três partes que são encaixadas. Na base encontra-se uma placa porosa, por onde ocorre a passagem de fase gasosa inerte (normalmente, gás de nitrogênio), o extensor para minimizar o arraste hidráulico e a parte superior, região de coleta do flotado, como mostrado na Figura 5. Durante o teste, utiliza-se o agitador magnético para promover a suspensão das partículas, com auxílio de um bastão magnético (bailarina ou barra magnética). O afundado fica sedimentado na base do tubo. O flotado, mineral hidrofobizado aderido as bolhas, é transportado para o topo do tubo de *Hallimond*.

No estudo fundamental com ensaios de microflotação, a flotabilidade dos minerais é influenciada pela velocidade de agitação do sistema, devido ao arraste mecânico das partículas. A vazão do gás é outra variável que afeta o sistema, pois o aumento das bolhas de gás favorece o arraste mecânico das partículas para a coleta do flotado.

Segundo Araújo *et al.,* (2005), a vazão ideal para os testes de microflotação varia de 10 a 80mL/minuto para minerais com granulometria na faixa entre 300µm a 100µm. Entretanto, essa faixa de vazão para essa faixa de granulometria também é flexível. Não é raro encontrar ensaios em que os autores utilizaram granulometria inferior. O estudo de Reis *et al.,* (2016) traz essa abordagem.

Reis *et al.*, (2016), realizou ensaios de microflotação para avaliar estatisticamente como as interações das variáveis influenciam a flotabilidade. O autor utilizou amostras de quartzo puro, com granulometria entre 212µm 53µm, variando o gás em 55 e 35mL/min, com 20s de condicionamento. Como resultados, obteve-se que, as interações da vazão de gás com o pH foram as mais significativas no sistema.

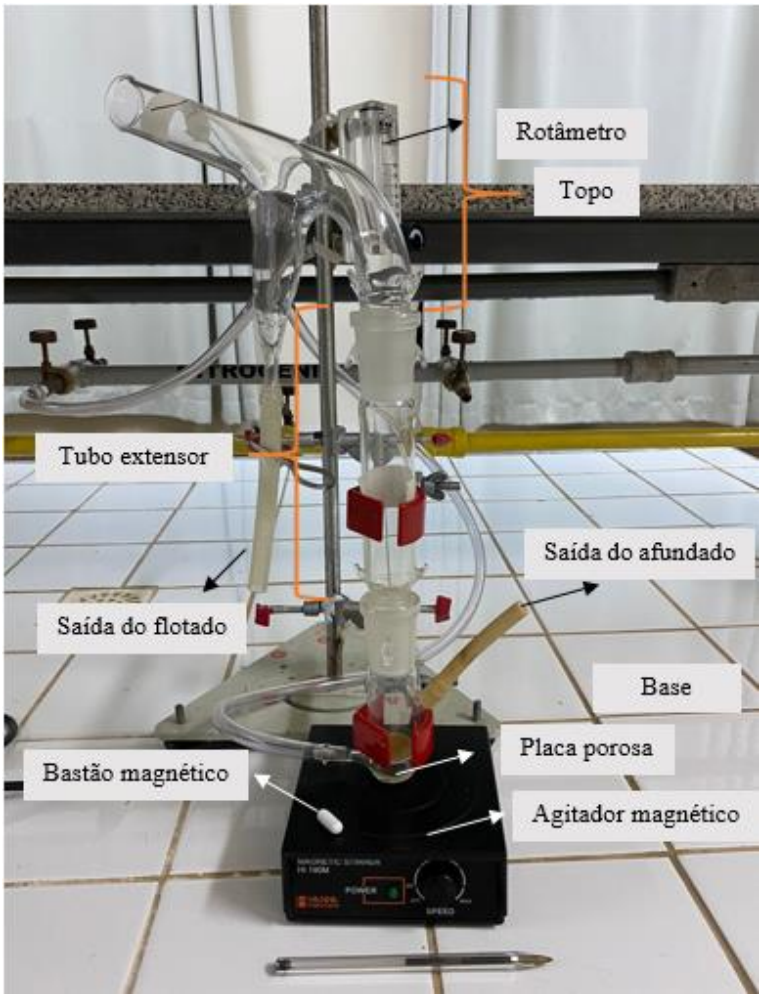

Figura 5: Tubo de *Hallimond* modificado.

Para melhor compreensão da flotação e do presente estudo, serão descritos nos tópicos de 2.7 a 2.10 conceitos e referências de estudos voltados aos fenômenos de superfície e flotabilidade de apatita e carbonatos, respectivamente.

2.7. Fenômenos de superfície

Os fenômenos de superfície desempenham um papel fundamental no processo de flotação, considerando a seletividade e eficácia da operação. A técnica de flotação envolve as interações físicas e químicas dos reagentes com a superfície do mineral, sendo necessário o entendimento dos mecanismos que atuam na interface sólido-líquido (BALTAR, 2021).

A adsorção é um dos principais fenômenos de superfície, que pode ser definida como a concentração química na superfície de uma determinada espécie. Esse fenômeno, é classificado como adsorção específica (química ou física – van der Waals) ou não específica (física – eletrostática) (BALTAR, 2021). Além da adsorção, compreender como funciona a dupla camada elétrica, potencial zeta e ponto isoelétrico, se torna indiscutível no desenvolvimento deste trabalho.

Em resumo, a dupla camada elétrica, potencial zeta e ponto isoelétrico são abordagens significativas no controle de interações de partículas em sistemas diversos. Esses fenômenos influenciam as interações entre as partículas minerais, reagentes e fase gasosa. Ainda, são mecanismos que impactam no resultado da seletividade e na eficácia do processo de flotação mineral, promovendo a separação entre apatita e carbonatos, minerais foco dessa pesquisa empírica (DEBYE; HUCKEL, 1923; HUNTER, 1981).

2.7.1. Adsorção não específica (química ou física)

Adsorção física, também denominada de fisissorção, é um fenômeno que acontece quando moléculas ou íons aderem à superfície de um sólido (mineral) por meio de forças intermoleculares não covalentes, como atrações de van der Waals. A adsorção irá depender do excesso de carga contrária existente na superfície mineral (BALTAR, 2021).

Esse tipo de interação caracteriza-se por ser pouco seletiva, rápida (não há necessidade de um longo condicionamento da polpa), as espécies envolvidas mantêm a individualidade, ligações frágeis (pouco energética), reversível, pois as moléculas adsorvidas podem ser

removidas da superfície do sólido por meio de processos como aquecimento ou lavagem, e mais fraca que a adsorção química (SMITH, 2017; DOE, 2018).

2.7.2. Adsorção química

Adsorção química, também conhecida como quimissorção, é um processo em que as moléculas ou íons se ligam à superfície de um sólido por meio de reações químicas específicas, como ligação iônica, ponte de hidrogênio ou covalente. Esse tipo de interação caracteriza-se por ser seletiva, exige um tempo mínimo de contato, os íons interagem formando um único sistema mais forte e menos reversível do que a adsorção física, sendo influenciada por fatores como, concentração das espécies adsorvidas, temperatura e a natureza da superfície do sólido (mineral) (SMITH, 2017; DOE, 2018).

2.7.3. Dupla camada elétrica

Dupla camada elétrica é um fenômeno que ocorre devido as interações entre as cargas elétricas presentes na superfície do mineral com o meio aquoso, essa interação resulta na formação de uma camada de íons com cargas opostas à superfície do mineral, denominada de Camada de Stern e uma Camada Difusa de íons em torno dela (BOCKRIS; REDDY, 2018). A Camada Difusa é constituída por íons que são atraídos e repelidos pela carga do mineral, formando uma distribuição de concentração que diminui com a distância da superfície (NEWMAN; BALSARA, 2012).

A partícula mineral adquire uma carga elétrica superficial de várias maneiras, inclusive quando em contato com um meio polar devido a interação das espécies iônicas da superfície e as moléculas de água. Íons de cargas opostas são atraídos para essas superfícies formando uma dupla camada elétrica, constituída de uma superfície carregada e um meio polar onde se distribuem os contra-íons (OLIVEIRA, 2007).

Os íons adsorvidos mantêm-se um pouco longe da superfície, podendo se localizar no plano externo de Helmholtz (Camada de Stern), ou até mesmo na Camada de Gouy (Camada Difusa). Na Camada de Stern, os contra-íons perdem o movimento aleatório (movimento Browniano) em decorrência da intensidade da atração elétrica que aumenta com a proximidade da superfície. Entretanto na Camada de Gouy os íons apresentam movimento aleatório devido a influência de forças moleculares e eletrostáticas (BALTAR, 2021). A Camada de Stern e de

Gouy, assim como a ilustração da superfície do mineral, podem ser mais bem compreendidas com a Figura 6.

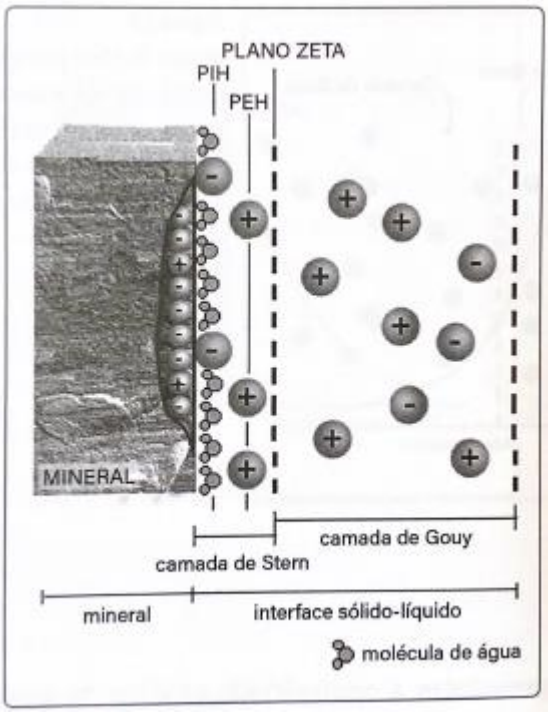

Figura 6: Camada de Stern, camada de Gouy.
Fonte: (BALTAR, 2021).

2.7.4. Potencial Zeta

Potencial zeta ou potencial de carga na superfície é uma propriedade que determina o potencial elétrico na superfície do mineral em meio aquoso. Essa propriedade desempenha um papel fundamental na estabilidade das dispersões coloidais, influenciando a interação entre as partículas e sua tendência de agregação, além de estar relacionado à adsorção dos reagentes nos minerais (HUNTER, 1981; JUÁREZ *et al.*, 2017).

Existe um plano imaginário que separa os contra-íons da Camada Difusa com a Camada de Stern, denominado de plano de cisalhamento ou plano zeta. Uma partícula com excesso de carga em sua superfície, movimenta-se em relação ao líquido sob efeito de um campo elétrico. Esse movimento faz com que os íons situados na Camada de Stern, juntamente com moléculas de água próximas da superfície, acompanhem a partícula gerando o potencial eletrocinético, ou seja, potencial zeta (BALTAR, 2021).

A determinação do potencial zeta ocorre por meio de técnicas experimentais conhecidas por microeletroforese e espalhamento de luz (RUSSEL *et al.,* 1989; BERNE; PECORA, 2000).

A técnica de microeletroforese baseia-se no princípio de que as partículas carregadas em suspensão irão se mover em um campo elétrico aplicado. A velocidade com que as partículas se movem é influenciada pelo potencial zeta, que está relacionado com a carga superficial das partículas e a composição iônica do meio (RUSSEL *et al.,* 1989).

Para a técnica com espalhamento de luz, a determinação do potencial zeta consiste no espalhamento de luz por partículas em movimento térmico aleatório, conhecido como efeito Doppler, sendo possível medir as correlações das flutuações na intensidade de luz em diferentes tempos de atraso, obtendo informações sobre o potencial zeta (BERNE; PECORA, 2000).

2.7.5. Ponto isoelétrico

O ponto isoelétrico (PIE) influencia a carga superficial de sólidos em solução aquosa e suas implicações na adsorção de reagentes (STUMM; MORGAN, 1996). Pode ser definido como o pH no qual a partícula apresenta superfície eletricamente neutra, ou seja, potencial zeta igual a zero. Essa definição é importante para entender como o mineral interage com íons presentes na solução. A alteração do PIE na presença do reagente é importante a fim de entender a flotação (JORDENS *et al.,* 2013). Para valores de pH acima do ponto isoelétrico o mineral estará carregado negativamente para valores abaixo, positivamente (DEBYE; HUCKEL, 1923).

No estudo fundamental de flotação com minerais puros de apatita, calcita, dolomita e vermiculita Oliveira e Peres (2010) observaram que, em meio neutro e alcalino, a superfície da apatita está carregada negativamente e os valores do pH do ponto isoelétrico foram de 3,5 e 4,5 para as apatitas, que pode ser conferida na Figura 7. As amostras minerais são provenientes da mina de fosfato do Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão- GO, e o que diferem a apatita e apatita C1 é a data da coleta.

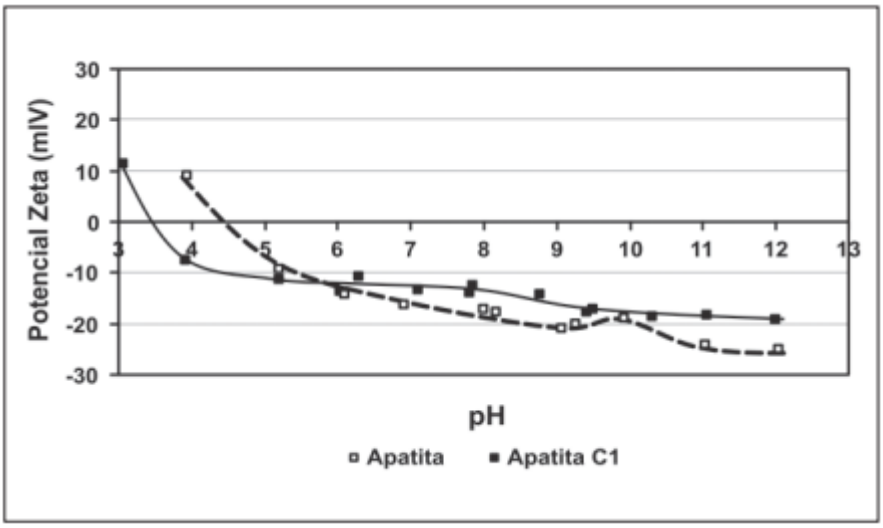

Figura 7: Potencial zeta das apatitas (KNO_3 10^{-3}M).

Fonte: (Oliveira, 2007).

2.8. Reagentes de flotação

Os reagentes de flotação são compostos orgânicos e inorgânicos cuja finalidade é modificar as propriedades de superfície dos minerais favorecendo a colisão, adesão e o transporte eficientes. Os reagentes podem ser classificados em três classes de acordo com as suas funções no processo, como coletores, espumantes, modificadores ou reguladores (VARELA, 2007).

Sabe-se que a origem do minério fosfático (sedimentar ou ígneo) influenciará a rota de processo, assim como, os minerais contaminantes (silicatos, carbonatos ou óxidos). Para minérios fosfáticos ígneos, a separação apatita/silicatos é, normalmente, executada, por meio de flotação aniônica direta, em pH alcalino, utilizando ácidos graxos como coletores (PENG; GU, 2005; HANUMANTHA *et al.*, 1989).

O oleato, um sabão de ácido oléico (cis-9 octadecenóico), é um dos reagentes mais empregados na flotação de apatita e carbonatos, além disso tem a utilização de óleos vegetais, em que o principal constituinte é o ácido oléico (HANUMANTHA *et. al.*,1991; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

Coletores são substâncias orgânicas ou inorgânicas adicionadas à polpa mineral durante o processo de flotação que possuem a função de se adsorver seletivamente na superfície do mineral, formando uma camada hidrofóbica sobre ela (CHAVES, FILHO; BRAGA, 2010; MONTE; PERES, 2010; LUZ; LINS, 2010). São também chamados de surfactantes, moléculas que possuem um caráter anfipático do tipo R-Z. O grupo Z corresponde a parte polar (iônica),

responsável por interagir com os íons presentes na superfície do mineral. Já o radical R corresponde a parte apolar, formado por uma cadeia hidrocarbônica que não possui um dipolo permanente, ou seja, é a porção hidrofóbica responsável pela adesão partícula/bolha (OLIVEIRA; SOUZA, 2008).

No minério fosfático, a concentração de apatita é realizada utilizando ácidos graxos (ácidos carboxílicos). Esses são obtidos de origem vegetal, a partir de óleos e gorduras, podem ser extraídos, por exemplo, da casca de arroz e casca de soja geralmente hidrogenado (PERES; ARAUJO, 2006; BARROS, 2006).

Por mais que os ácidos graxos e seus sais (carboxilatos) apresentem boa capacidade de coleta, com bom custo-benefício e grande disponibilidade de uso pela indústria, esses possuem baixa seletividade e é preciso a utilização de modificadores para se ter eficiência no processo, considerando o sistema apatita/carbonatos (BARROS, 2006).

Parecido com a estrutura dos coletores, os espumantes são reagentes tensoativos de caráter heteropolar e compostos não iônicos. Esses são responsáveis por adsorver na interface gás-líquido, proporcionando estabilidade às bolhas de ar, assegurando que não estourem e percam as partículas coletadas. Quando são adicionados à polpa que está sob agitação e na presença de ar, contribuem para a estabilidade da espuma, devido à redução da tensão superficial (MONTE; PERES, 2010; OLIVEIRA, 2004).

Além dos coletores e espumantes, são utilizados modificadores ou reguladores, substâncias orgânicas ou inorgânicas, cuja função é aumentar a seletividade e/ou recuperação na flotação, dispersar as partículas minerais e controlar o valor do pH da polpa. São classificados em quatro grupos: reagentes ativadores, reguladores de pH, agentes dispersantes e depressores (CHAVES *et al.,* 2010).

Reagentes ativadores são substâncias químicas, cuja finalidade consiste em aumentar a adsorção do coletor na superfície do mineral. Reguladores de pH são compostos químicos com a função de controlar o valor do pH do meio aquoso. Agentes dispersantes são substâncias cujo objetivo consiste em dispersar partículas, atuando fortemente em finos e lamas (CHAVES *et al.,* 2010).

Por sua vez, os depressores são responsáveis por inibir a ação do coletor, tornando a superfície dos minerais que não se deseja flotar mais hidrofílica. Na flotação direta o amido de milho (polissacarídeo natural) é, tradicionalmente, usado no Brasil como depressor de ganga constituída por minerais de carbonatos, de ferro e silicatos (SIS; CHANDER, 2003). São polímeros orgânicos formados a partir da fotossíntese, pela condensação de moléculas de glicose, monômeros α-D-glicose e β-D-glicose, diferindo apenas pela orientação dos grupos

hidroxila ligados ao átomo de carbono 1 (C1), conforme ilustrado na Figura 8 (BARROS *et al.*, 2008; LEAL FILHO, 1999; GUIMARÃES *et al.*, 2005).

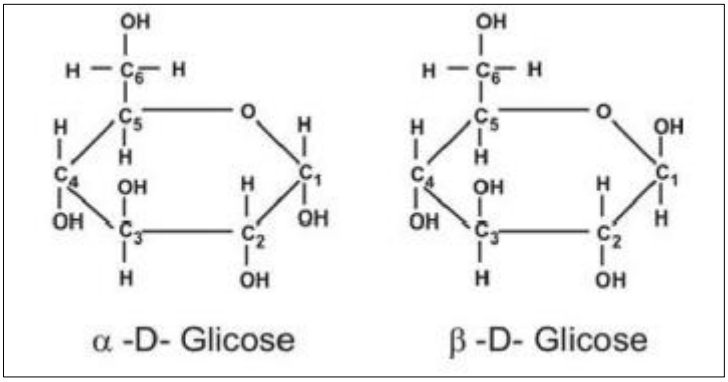

Figura 8: Representação dos monômeros α-D-glicose e β-D-glicose.
Fonte: (NUNES; PERES, 2011).

Os amidos são compostos por polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina. A amilose é um polímero linear, formado por unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas α-1,4, enquanto a amilopectina é um polímero ramificado, formada por unidades de glicose unidas em α-1,4 e α-1,6. As estruturas das cadeias estão ilustradas nas Figuras 9 e 10, respectivamente (DENARDIN; SILVA, 2009).

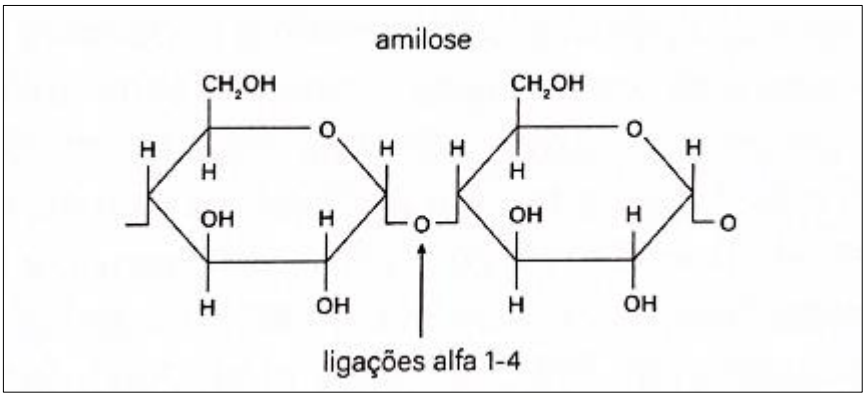

Figura 9: Estrutura da amilose formada por ligações C1-4.
Fonte: (BALTAR, 2021).

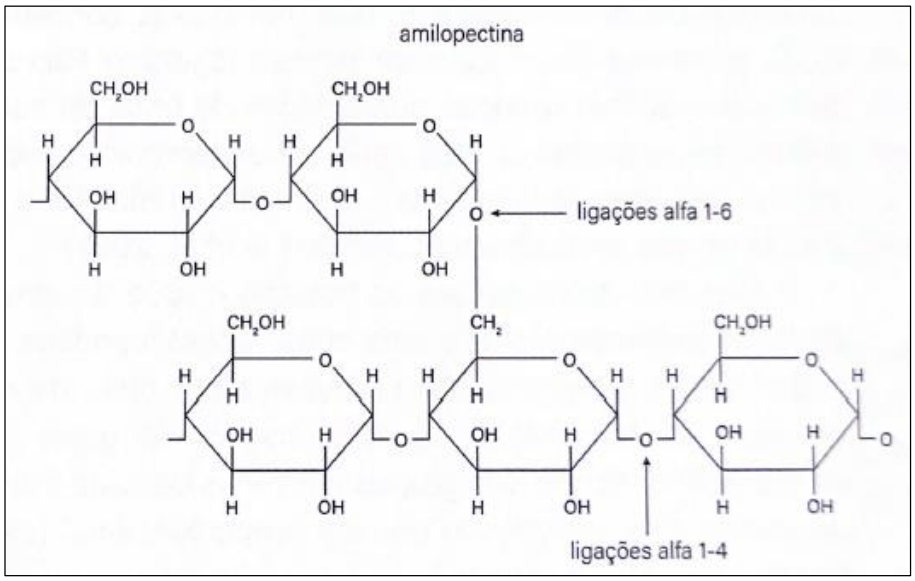

Figura 10: Estrutura da amilopectina formada por ligações C1-4 e C1-6.
Fonte: (BALTAR, 2021).

Na flotação conhecer a concentração micelar crítica (CMC) dos reagentes é um fenômeno importante. Essa concentração é definida como a concentração a partir da qual a tensão superficial não se reduz mais, mesmo com adição de tensoativos. O processo de formação das micelas (micelização) é influenciado por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica (BRAGA *et al.*, 2015).

A concentração micelar crítica (CMC) prejudica o processo de flotação devido à formação de micelas, que aglomeram ou revertem a hidrofobização de partículas minerais (SANTOS *et al.*, 2022). A quantidade de coletor não deve ser muito inferior ao da CMC, pois se for muito abaixo a recuperação será prejudicada por não haver tensoativo suficiente para adsorver na superfície do mineral e ligar-se à bolha. Entretanto, um excesso de coletor pode iniciar a formação de micelas, podendo reduzir a capacidade de flotação (LIMA, 2010). À medida que aumenta a cadeia hidrocarbônica ocorre a redução da solubilidade e da concentração micelar crítica (SILVA, 2014).

2.9. Óleos amazônicos

A Amazônia é uma das regiões com a maior floresta tropical, detendo o maior estoque de recursos estratégicos do século atual. Essa riqueza abrange diversos aspectos (AMIN, 2015). Somente a Amazônia abriga 10% de todas as espécies conhecidas na terra, incluindo uma variedade de plantas, animais, minerais e microrganismos (CHAVES, 2022). São 14.003

espécies de plantas com sementes e 6.727 espécies de árvores nativas, segundo estudo publicado em Fundo Amazônia (FAS, 2023).

A população amazônica extrai óleos e gorduras de diferentes árvores, frutos e sementes para diversas aplicações, inclusive fins medicinais. A andiroba (Carapa Guianensis) atua como cicatrizantes e anti-inflamatórios, a copaíba (Coipafera Langsdorffii) tem propriedades antibióticas, o murumuru (Astrocaryum Murumuru), que funciona como hidratante para peles oleosas e a Ucuuba (Virola surinamensis), com propriedades anti-sépticas, anti-imflamatórias, cicatrizantes e revitalizantes regenerando a pele. Com o passar dos anos, esses óleos também passaram a ser usados no mercado cosméticos, matéria-prima para fabricação de hidratantes, sabonetes e shampoo, contribuindo diretamente para o crescimento econômico da região (FAS, 2023).

Considerando a região com a maior biodiversidade do planeta, a sua contribuição é pouca considerando o seu grande potencial. Atualmente no Brasil, são processadas por dia 194.353 toneladas de óleos vegetais, segundo o relatório de 2022 da Associação Brasileira da Indústria de Óleos Vegetais (ABIOVE), como apresentado na Tabela 1.

Tabela 1: Capacidade de processamento de óleos vegetais no Brasil.

Estado	**UF**	**Processamento**	
		Tonelada / dia	**%**
Mato Grosso	MT	39.614	20,4
Paraná	PR	36.177	18,1
Rio Grande do Sul	RS	30.589	15,7
Goiás	GO	27.227	14
Mato Grosso do Sul	MS	17.127	8,8
São Paulo	SP	14.078	7,2
Minas Gerais	MG	9.488	4,9
Bahia	BA	7.353	3,8
Piauí	PI	3.050	1,6
Santa Catarina	SC	2.900	1,5
Tocantins	TO	2.900	1,5
Amazonas	AM	2.000	1
Maranhão	MA	1.500	0,8
Ceará	CE	1.000	0,5
Rondônia	RO	350	0,2
Pernambuco	PE	-	0

Fonte: (ABIOVE, 2022).

O processo produtivo do óleo vegetal consiste na colheita das sementes, seguido da lavagem e seleção, após tais etapas se inicia o processo de secagem, finalizada essa etapa as

sementes passam pela prensagem e refino, esse último responsável pela remoção das impurezas (REDA; CARNEIRO, 2007).

A Figura 11 traz o ranking de estados por produção de espécies, é possível observar que Amazonas se destaca em relação aos estados do Pará, Acre, Amapá, Mato Grosso, Maranhão e Roraima (FAS, 2023).

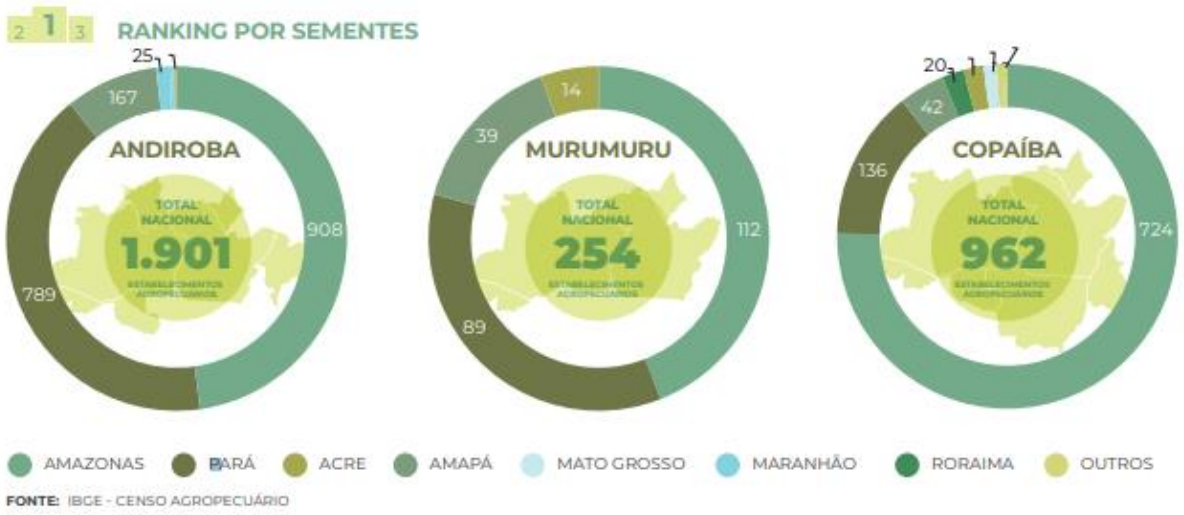

Figura 11: Ranking de estados por produção de espécies e estabelecimentos agropecuários.

Fonte: (FAS, 2023).

De 2015 até 2019, a produção de óleos vegetais e manteigas de andiroba, murumuru e ucuuba, foi de 34.591kg, como apresentado na Tabela 2. Assim, 400 famílias foram favorecidas com a venda da extração de óleos vegetais, cada família teve um aumento de 43% na renda (FAS, 2023).

Tabela 2: Produção de óleos (2015 até 2019).

Unidades de Conservação	**Produção (kg)**	**Valor Total**
Reservas de Desenvolvimento Sustentável de Uacari	8.257	R$ 96.121,00
Reservas de Desenvolvimento Sustentável do Juma	8.057	R$ 147.002,00
Reservas de Desenvolvimento Sustentável do Rio Amapá	6.956	R$ 32.400,00
Reservas de Desenvolvimento Sustentável do Rio Madeira	11.321	R$ 50.860,00
Total	**34.591**	**R$ 326.383,00**

Fonte: (FAS, 2023).

2.9.1 Ácido oleico e palmítico (ácido graxo)

Como apresentado no tópico anterior, o Brasil possui diversas fontes de óleos e gorduras com grande potencial para aplicação na síntese de sais de ácidos graxos oriundos de espécies semelhantes às palmeiras (ALMEIDA *et al.*, 2020).

Ácidos graxos são ácidos carboxílicos cujas cadeias hidrocarbônicas são extensas, variando de 4 a 36 carbonos e são saturadas ou parcialmente insaturadas, amplamente utilizados como coletores na flotação. Ácidos graxos saturados possuem átomos de carbonos ligados entre si por ligações simples. Já os insaturados, apresentam também ligações duplas entre carbonos. Com base no número de ligações duplas, são classificados em mono, di, tri e poli-insaturados. As propriedades físicas e químicas desses óleos variam de acordo com o tamanho da cadeia, número e posição das insaturações (SANTOS, 2022).

A pequena solubilidade em água dos ácidos graxos se deve à polaridade do grupo carboxílico. Quanto maior a cadeia de hidrocarboneto (não-polar) e menor o grau de insaturação, menor a solubilidade em água. Os ácidos graxos com cadeia inferior a 10 átomos de carbono são líquidos (óleos) à temperatura ambiente e acima são sólidos (gorduras) (RODRIGUES, 2015).

Os ácidos graxos saturados mais comuns na natureza são o butírico, cáprico, láurico, mirístico, palmítico, esteárico, araquídico e behênico. Já os insaturados são representados pelo oleico, linóico, linolênico, araquidônico e erúcico (VIANNI; BRAZ FILHO, 1995). Como o foco dessa pesquisa é as proporções dos ácidos oleico e palmítico em flotação, os próximos parágrafos, assim como a Tabela 3, mostram uma sucinta explicação sobre as características de ambos.

Tabela 3: Composição de ácidos graxos de óleos Amazônicos.

Ácidos graxos (%)	Açaí	Andiroba	Buriti	Castanha	Maracujá
Oleico	61,55	51,47	70,55	47,02	28,94
Palmítico	21,75	31,28	17,44	18,13	12,56

Fonte: (SILVA, 2015).

O ácido palmítico (C16:0) contém 16 carbonos, é amplamente distribuído na natureza, é encontrado na palma, banha e sebo, gordura de cacau e gordura de leite. Classificado como saturado, ou seja, apresentam ligações simples entre átomos de carbono (VIANNI; BRAZ FILHO, 1995).

Ácido oleico (C18:1) contem 18 carbonos, também é amplamente distribuído na natureza, pode ser encontrado no azeite de oliva, óleo de amendoim, banha, óleo de farelo de arroz, azeite de dendê, gordura de cacau, sebo bovino, castanha de caju, óleo de milho e de soja, manteiga, em pouca quantidade no ovo de galinha, leite humano e leite de vaca (VIANNI; BRAZ FILHO, 1995). O ácido oleico e o seu sal oleato são coletores mais comuns e tradicionalmente mais empregado na flotação de apatita, ambos apresentam cadeia carbônica insaturada, constituída por ligação dupla entre os carbonos (SANTOS, 2022).

2.10. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga carbonática

Na natureza, poucas espécies minerais são hidrofóbicas, como por exemplo, a grafita (C), molibdenita (MoS_2), talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), pirofilita ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$), alguns carvões (C), e ouro nativo (Au) livre de prata. Assim, a grande maioria das espécies são caracterizadas por serem hidrofílicas, como os fosfatos (apatita), sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais (PERES; ARAÚJO, 2009; CHAVES *et al.*, 2010).

O grau de hidrofobicidade da superfície dos minerais é o que permite a separação seletiva entre o mineral-minério e a ganga, por meio da flotação. Essa separação entre as espécies ocorre em função da capacidade das partículas hidrofóbicas se aderirem às bolhas de ar. Para alterar a superfície dos minerais de hidrofílico para hidrofóbico e permitir a seletividade do processo é necessário a utilização de reagentes que são caracterizados por serem compostos orgânicos e inorgânicos (CHAVES *et al.*, 2010; VARELA, 2007).

O coletor constituído de ácido graxo interage indistintamente com os íons de cálcio presente na estrutura da apatita, calcita e dolomita, devido à semelhança na composição química superficial, acarretando uma redução na eficiência da flotação do concentrado apatítico (BARROS, 2009; CHULA, 2004). A interação do óleo com os minerais que contêm cálcio na estrutura cristalina é do tipo adsorção química (OLIVEIRA, 2007).

O grande desafio para a concentração eficiente da rocha fosfática está na separação seletiva dos minerais de apatita com os minerais de ganga (carbonatos). Após a flotação o teor de P_2O_5 concentrado deve ser maior que 35%, teor de MgO menor que 1%, razão em peso de CaO/P_2O_5 inferior a 1,6 e razão Al_2O_3/P_2O_5 ou Fe_2O_3/P_2O_5 não superior a 0,095 (BARROS, 2009; CHULA, 2004; CARNEIRO, 2019).

De forma a aumentar a eficiência na seletividade durante o processo de separação apatita/carbonatos, diversos trabalhos têm sido realizados a fim de se encontrar novos reagentes

de flotação, com destaque para os coletores e depressores. A inserção de agentes mais eficientes ao sistema se mostra como uma alternativa viável e factível na resolução do problema. Alguns trabalhos dedicados a estudos como estes estão descritos a seguir.

Martins *et al*., (2019) realizaram uma análise exploratória acerca de dois tipos de neutralizações do ácido oleico (convencional e alcóolica) na recuperação da apatita. De modo a comparar os autores realizaram ensaios com o óleo de soja (Hidrocol®). Os testes foram executados em um tubo de *Hallimond,* com 0,5g de amostra, com granulometria mista variando de -0,212 mm +0,038 mm, em pH 9,0 e 11,5 e as concentrações de 10 e 30mg.L^{-1}. Foi verificado que o desempenho do coletor obtido a partir de neutralização convencional foi superior que o obtido por neutralização alcóolica para o pH 11,5 para as concentrações de 10 e 30mg.L^{-1} e para as partículas finas e grossas. O coletor obtido por neutralização alcóolica apresentou bom desempenho apenas no pH 9,0. A justificativa para o desempenho baixo do coletor obtido por neutralização alcóolica pode ser em decorrência da interrupção do tempo necessário para a neutralização total do ácido graxo.

Martins *et al*., (2019) ainda avaliaram a presença de finos no desempenho da microflotação, empregando o oleato de sódio, o óleo de patauá e o Hidrocol®. Os resultados mostraram que os coletores de origem vegetal apresentaram resultados superiores ao do oleato.

Santos (2019) estudou a flotabilidade da apatita, através da microflotação ao empregar por meio de planejamento fatorial o óleo de patauá saponificado e oleato de sódio como coletores. O autor utilizou 0,5g de mineral puro com granulometria variando de –0,212mm e +0,075mm. As variáveis de estudo foram a concentração, o pH e a granulometria da amostra. Um dos resultados apresentados foi o bom desempenho do óleo de patauá em relação ao oleato de sódio, em pH 6,5, na concentração de 10mg.L^{-1} e com granulometria grossa, fato que pode ser justificado devido à grande proporção de ácido oleico em sua estrutura e presença de outros ácidos graxos.

Silva *et al*., (2015) avaliaram o emprego do óleo da castanha de macaúba saponificado (OCMS) e óleo vegetal com altos teores de ácido graxo na flotabilidade da apatita. Os autores realizaram os testes em um tubo de *Hallimond* modificado, usando 1 grama de amostra por teste, variando a concentração do coletor em (2,5; 5,0; 7,5 e 10,0mg.L^{-1}), e do pH da solução em 8,0; 9,0; e 10,0. A faixa granulométrica das partículas estava compreendida entre –150 +106μm (–100 +150#), todos os ensaios foram executados em duplicatas. Com o intuito de comparar os resultados obtidos com o OCMS os autores fizeram uso do coletor industrial Flotigam 5806 nas mesmas condições em que foi preparado o OCMS. Os resultados mostraram que o óleo da castanha apresentou maiores recuperações da apatita nos pH 8,0 e 9,0,

aproximadamente 81% e 82% respectivamente, nas concentrações de 7,5 e 10,0mg.L^{-1}, que para o Flotigam, nessas mesmas condições, a recuperação foi de aproximadamente 94%.

Santos (2022) estudou o desempenho dos óleos de andiroba (Carapas guianensi) e patauá (Oenocarpus bataua), e da gordura de bacuri (Platonia insiginis), na flotação de apatita e carbonatos. Os resultados mostraram que o óleo andiroba apresentou o melhor desempenho na seletividade dos minerais avaliados. O melhor resultado foi atingido em uma faixa de pH próximo à neutralidade, 7,5, com recuperação da apatita superior a 90%, utilizando uma dosagem de (20mg.L^{-1}). Para os carbonatos, o estudo demonstrou uma adsorção menos efetiva do coletor, com recuperação de 10,5% de calcita e 8,2% de dolomita. Por fim, o autor concluiu que os coletores a base de amostras graxas amazônicas se mostraram promissores na aplicação industrial para sistemas de flotação de fosfato.

Oliveira e Peres (2010) estudaram a flotabilidade de apatita e minerais de ganga provenientes de minério silico-carbonatado com oleato de sódio. Os autores encontraram que a maior flotabilidade da apatita com oleato na ausência de depressor foi em pH 9,0. A calcita apresentou maior recuperação em pH 12,0 e a dolomita em pH 10,0 para 10,5.

2.11. Planejamento Fatorial

Em uma pesquisa exploratória o número de ensaios requeridos tende a crescer à medida que a aumenta quantidade de fatores, isso torna os experimentos industriais inviáveis devido aos custos e tempo de execução serem altos (GALDÁMEZ, 2002).

As principais razões para utilização do planejamento fatorial são: reduzir números de ensaios sem prejudicar a qualidade de informação, otimizar o uso de recursos, reduzir o efeito das variáveis não controláveis, permite compreender o estudo simultâneo de mais de duas (2) variáveis e identificar quais fatores mais influenciam na resposta, de forma a avaliar se a resposta é alterada significativamente à medida que muda o nível do fator e verificar se a interação dos fatores altera significativamente a resposta. Fatores e interação são significativos quando o valor-p for menor que o nível de significância (Valor $p < \alpha$) (CUNICO *et al.*, 2008).

O planejamento fatorial em dois níveis (2^k) é o mais utilizado em virtude de sua simplicidade e eficiência. Esse método é indicado quando se deseja compreender os efeitos de duas ou mais variáveis de influência. A letra k significa o número de fatores, ou seja, representa cada variável do sistema em estudo e o número 2 representa o nível do ensaio, ou seja, se refere

as condições de operação, normalmente são identificados por nível baixo (-) e nível alto (+) (PERALTA; ZAMORA *et al.,* 2005; BARROS NETO *et al.,* 2007).

A seguir apresenta-se alguns conceitos fundamentais para o entendimento das análises e interpretação dos gráficos (SANTOS, 2019; MONTGOMERY, 1991):

i. **fator:** cada variável em estudo;
ii. **nível:** condição de operação dos fatores. Os níveis são identificados por nível baixo (-1) e alto (+1);
iii. **efeito principal:** é a diferença média observada na resposta quando muda do nível -1 para +1 do fator investigado;
iv. **efeito de interação:** é a metade da diferença entre os efeitos principais de um fator nos níveis de outro fator;
v. **gráfico normal dos efeitos padronizados:** esse gráfico parte do princípio de que as variáveis ou interações que não são significativas se distribuem segundo uma distribuição normal, ou seja, tendem a se concentrar ao longo de uma reta normal ao próximo a esta. Normalmente os fatores que não são significativos são coloridos da cor azul e se apresentam no formato de círculo, já os fatores significativos são representados pela cor vermelha no formato de quadrado, quanto mais afastado da linha vermelha os dados se apresentarem (esquerda ou à direita) mais significativo será o fator com relação a variável resposta, essa explicação está ilustrada na Figura 12 (LEVINE *et al.,* 1998).

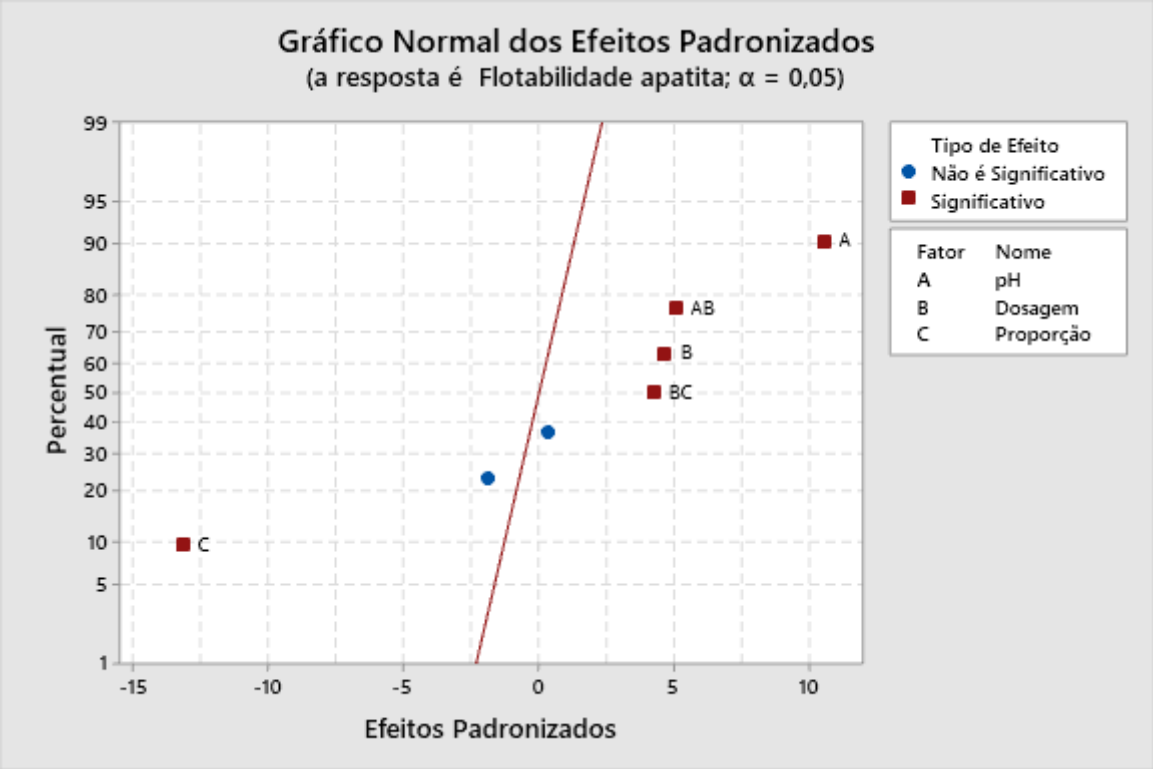

Figura 12: Gráfico normal dos efeitos padronizados

vi. **gráfico dos efeitos principais (gráfico fatorial)**: a forma gráfica do efeito principal está representada na Figura 13. Esse gráfico linear descreve a variação média das respostas em função da alteração no nível (-1) para (+1) de um fator (A), mantendo os outros fatores constantes. O sinal (-) e (+) indica o sentido do efeito, ou seja, se a resposta aumenta ou diminui com a variação do nível de (-1) para (+1). Quanto maior a inclinação da reta, maior é a relevância das variáveis e seus níveis no resultado, ou seja, quanto mais próximo da horizontal menos significativo será (GALDÁMEZ, 2002);

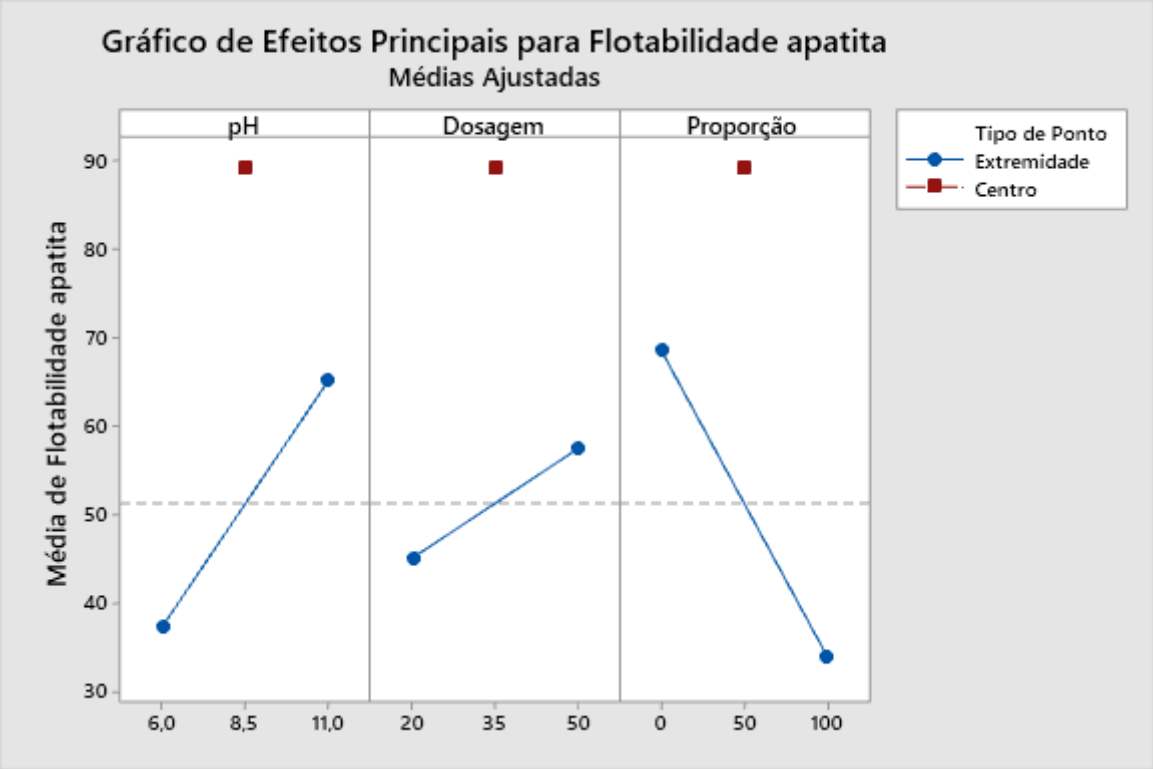

Figura 13: Gráfico fatorial

vii. **gráfico dos efeitos de interação:** esse gráfico, ilustrado na Figura 14, mostra a variação média de um fator em relação aos níveis do outro fator, ou seja, o efeito provocado pela alteração de nível do fator A na resposta, depende do nível do fator B. Quando as retas não se cruzam, ou seja, quando as retas são paralelas há o indício de que não há interação entre os fatores. No gráfico de interação, quando observa-se intersecção entre as retas, há indício de que existe interação entre os fatores A e B (GALDÁMEZ, 2002);

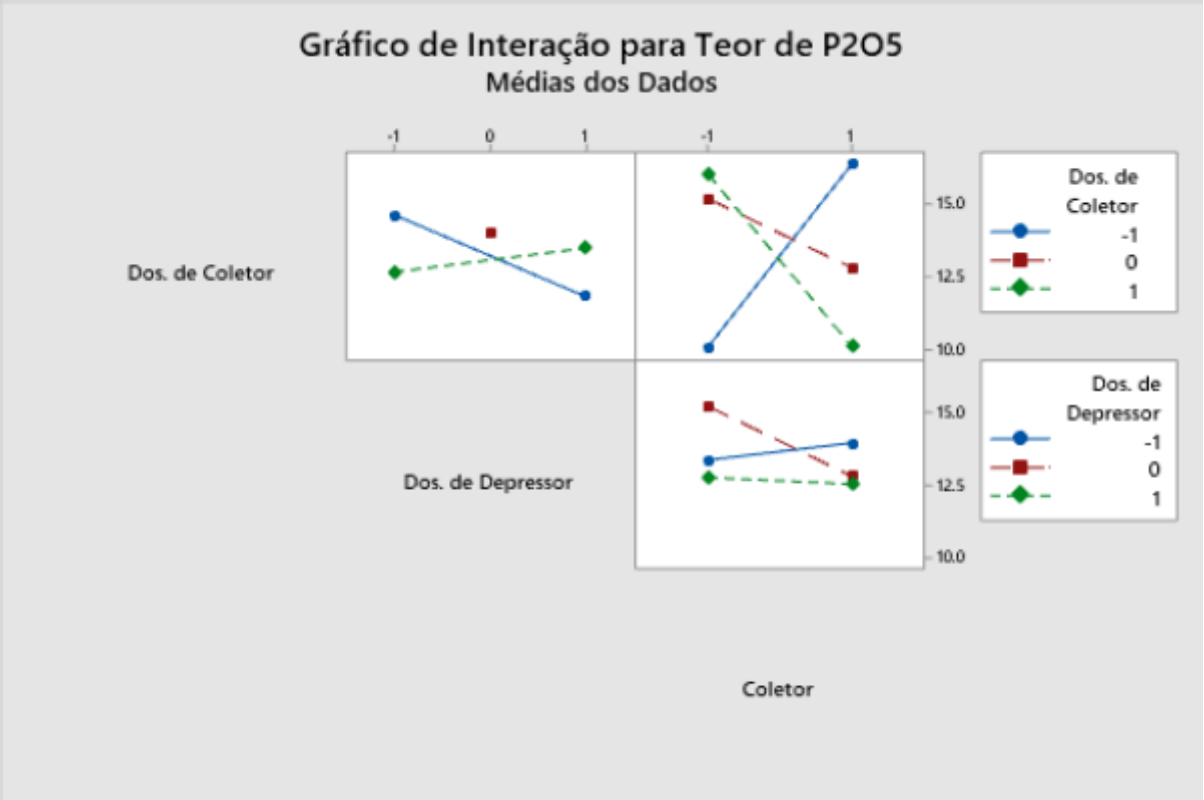

Figura 14: Gráfico de interação

Fonte: (SANTOS, 2021)

Para uma boa inferência estatística é essencial analisar a normalidade dos resíduos, com intervalos de confiança e valor-p. Em muitos casos, modelos estatísticos, como os modelos de regressão linear, parte do princípio de que os resíduos são distribuídos normalmente. Resíduos são as diferenças entre os valores observados e os valores preditos pelo modelo (NASSER JÚNIOR *et al.*, 2021).

A normalidade dos resíduos de um modelo estatístico pode ser avaliada por diferentes técnicas, como: histogramas, teste de Shapiro Wilk, Anderson Darling, dentre outros. O teste de Anderson Darling é um dos métodos mais precisos e robustos no campo da estatística. Para verificar a normalidade dos resíduos por meio do teste de Anderson Darling basta avaliar se o valor-p fornecido no gráfico é maior ou menor que o nível de significância (FERREIRA, 2022).

Um valor-p acima do nível de significância sugere que não há evidência suficiente para rejeitar a hipótese nula, o que indica normalidade (NASSER JÚNIOR, *et al.*, 2021). A hipótese nula é sempre conservadora, ou seja, nesse caso indica que os resíduos seguem uma distribuição normal se o valor-p for superior ao nível de significância, e a hipótese alternativa é contestadora, portanto, afirma que os resíduos não são normais (FERREIRA, 2022).

Dentro do planejamento fatorial um dos métodos que pode ser utilizado para determinar os coeficientes é a técnica ANOVA (*Analysis of Variance*), que foi desenvolvida por Ronaldo A. Fisher com aplicação em análises estatísticas de dados coletados nos experimentos (MONTGOMERY, 1991). Quando os dados dos experimentos são analisados estatisticamente, garante-se que a informação será projetada com robustez às variações decorrentes do próprio ensaio ou processo (GALDÁMEZ, 2002).

Com a análise de variância (ANOVA) ainda é possível avaliar se existe diferença significativa entre três ou mais médias amostrais de uma dada população e o método *Tukey*, identifica qual(is) da(s) média(s) é(são) diferente(s) (SANTOS, 2019). O planejamento fatorial, a análise de variância e os gráficos são gerados no *software MINITAB* (GALDÁMEZ, 2002).

O planejamento fatorial, oferece uma abordagem sistemática e eficaz para explorar e compreender a complexidade das variáveis e processos no sistema, sendo muito valorizado em muitos campos de estudo. Dessa forma, o capítulo 3, descreve a metodologia adotada na utilização desta ferramenta estatística, preparação e execução dos ensaios.

3. PROCEDIMENTOS METODOLÓGICOS

Nesse tópico estão abordados os materiais e os procedimentos experimentais adotados na caracterização e preparação das amostras minerais (apatita, calcita e dolomita), e coletores vegetais (saponificação e diluição), execução dos testes de microflotação em tubo de *Hallimond* modificado e apresentação do planejamento fatorial.

Para o desenvolvimento dessa pesquisa foi utilizado o planejamento fatorial com cinco pontos centrais para avaliar a influência da mistura dos reagentes, concentração e pH na flotabilidade de cada mineral. Após análise crítica da determinação da regressão fatorial, foi realizado a limpeza do modelo (Box-Cox), avaliando a padronização dos resíduos. Em seguida, foi determinada a condição otimizada dos ensaios. Para cada mineral foram programados 13 ensaios executados de forma aleatória, organizados em um único bloco. A programação dos ensaios pode ser visualizada nas Tabelas 4 e 5.

Essa pesquisa empregou o método hipotético dedutivo para explorar a hipótese sobre o problema levantado. Hipotético por partir que a diferença da proporção dos ácidos graxos pode melhorar a flotabilidade da apatita, e dedutivo por basear-se em teorias existentes para tentar explicar a hipótese.

Tabela 4: Planejamento Fatorial codificado

OrdemPad	OrdemEns	PtCentral	Blocos	pH	Dosagem	Proporção
1	1	1	1	-1	-1	-1
2	2	1	1	1	-1	-1
3	3	1	1	-1	1	-1
4	4	1	1	1	1	-1
5	5	1	1	-1	-1	1
6	6	1	1	1	-1	1
7	7	1	1	-1	1	1
8	8	1	1	1	1	1
9	9	0	1	0	0	0
10	10	0	1	0	0	0
11	11	0	1	0	0	0
12	12	0	1	0	0	0
13	13	0	1	0	0	0

Tabela 5: Planejamento fatorial não codificado e não aleatorizado

OrdemPad	OrdemEns	PtCentral	Blocos	pH	Dosagem	Proporção
1	1	1	1	6,0	20	0
2	2	1	1	11,0	20	0
3	3	1	1	6,0	50	0
4	4	1	1	11,0	50	0
5	5	1	1	6,0	20	100
6	6	1	1	11,0	20	100
7	7	1	1	6,0	50	100
8	8	1	1	11,0	50	100
9	9	0	1	8,5	35	50
10	10	0	1	8,5	35	50
11	11	0	1	8,5	35	50
12	12	0	1	8,5	35	50
13	13	0	1	8,5	35	50

Observação: o número 100 indicado na Tabela 4 na coluna proporção, representa o palmitato e o valor de 0, significa ausência de palmitato, ou seja, composto unicamente por oleato, e a proporção 50, representa a composição de 50% de oleato e 50% de palmitato.

3.1. Preparação das amostras

Apatita:

A amostra de apatita é proveniente do minério da mina de fosfato da cidade de Tapira-MG. O procedimento de purificação para obtenção de uma apatita pura foi o seguinte:

i. deslamagem por peneiramento a úmido, utilizando peneira com abertura de 38μm;
ii. secagem a temperatura ambiente, representada na Figura 15;
iii. fragmentação da amostra no gral de porcelana, representado na Figura 16.

Figura 15: Secagem ambiente do minério fosfático.

Figura 16**:** Fragmentação da apatita no gral.

iv. peneiramento a seco, corte em 212µm e 75µm;
v. separação magnética com imã de mão (aproximadamente 800 Gauss), para retirada dos minerais ferromagnéticos;
vi. separação magnética no separador de Terras Raras (5000 Gauss);
vii. homogeneização da fração -212µm +75µm por meio de pilha cônica e alongada, mostrado na Figura 17;
viii. separação de alíquotas de 1g de amostra para alimentar os testes de microflotação.

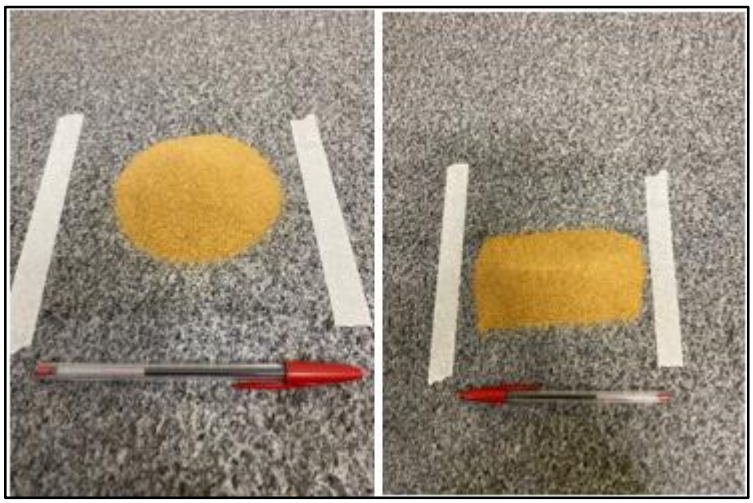

Figura 17: Homogeneização da apatita

Para melhor entendimento do processo de preparação e purificação da apatita foi listado em diagramas de blocos o fluxograma que está esquematizado na Figura 18.

Figura 18: Fluxograma de preparação e purificação da apatita.

Calcita e dolomita:

As amostras de calcita e dolomita foram coletadas de afloramentos do depósito de fosfato ígneo de Araxá. O processo de preparação da calcita e dolomita está descrito abaixo:

i. fragmentação da amostra no gral de ágata;
ii. peneiramento a seco, utilizando peneiras com aberturas de 212µm e 75µm;
iii. homogeneização da fração -212µm +75µm por meio de pilha cônica e alongada, mostrado nas Figura 19 e 20;
iv. separação de alíquotas 1g de amostra para alimentar os testes de microflotação, apresentado na Figura 20.

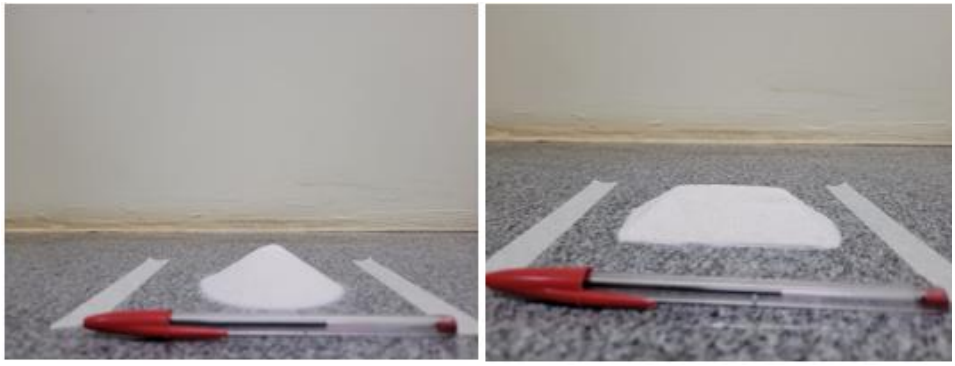

Figura 19: Homogeneização da calcita.

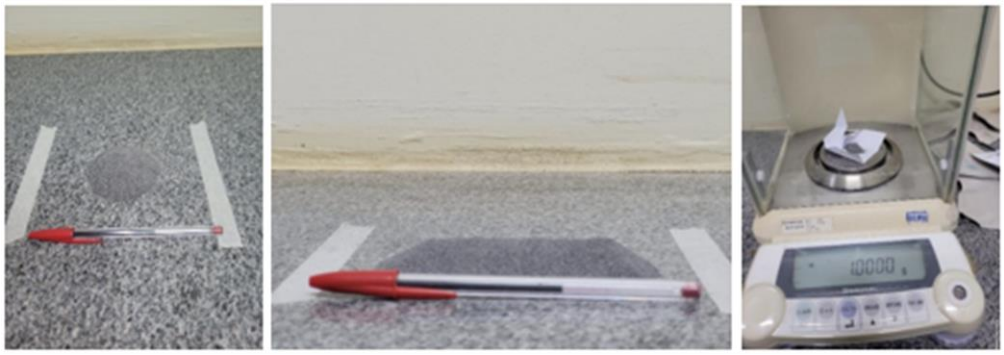

Figura 20: Homogeneização e pesagem da dolomita

O fluxograma de preparação da calcita e dolomita está ilustrado na Figura 21.

Figura 21: Fluxograma de preparação da calcita e dolomita

Após as preparações, as amostras dos minerais puros de apatita, calcita e dolomita foram submetidas às seguintes caracterizações:

i. análise química, por fluorescência de raios X, realizada no espectrômetro da marca Philips Panalytical, modelo PW2404;
ii. análise mineralógica, por difração de raios X em pó, utilizando o difratômetro da marca Philips Panalytical, modelo PW 1710, equipado com tubo de cobre;
iii. potencial zeta, através da eletroforese, utilizando o ZM3-D-G *Particle Analyzer* da marca *Zeta Meter*.

As análises de potencial zeta foram obtidas na Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP), as demais foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).

3.2. Preparação dos reagentes

Os reagentes utilizados nos ensaios de microflotação foram:

i. ácido oleico;
ii. ácido palmítico;
iii. hidróxido de sódio – NaOH (0,50 % p/v);
iv. ácido clorídrico – HCl (1M).

A amostra de ácido oleico (AO) foi fornecida pela LabSynth (Diadema, Brasil), enquanto a amostra de ácido palmítico (APa) foi adquirida da Clariant (Belo Horizonte, Brasil). O procedimento de preparação desses ácidos em sais orgânicos (oleato e palmitato) está descrito a seguir.

i. primeiramente os ácidos, oleico e o palmítico, foram saponificados com (NaOH 2% p/v em etanol anidro) a 75°C sob agitação por 60min;
ii. em seguida a solução foi filtrada;
iii. o produto sólido obtido em cada reação, após filtração, foi seco em estufa a 75°C por 24 horas;
iv. finalizada a secagem o material foi armazenado em potes identificados, para posterior utilização como coletor.

Um dos objetivos dessa pesquisa foi testar o efeito das dosagens de coletor na flotação da apatita e dos carbonatos (calcita e dolomita). Para preparar essas soluções foram utilizados balões volumétricos de 1000mL. Os procedimentos estão descritos em tópicos abaixo:

i. primeiro foi realizada a composição da amostra de coletor misto, contendo oleato e palmitato, para se obter uma amostra com 50% de cada;
ii. após isso, pesou-se a massa para a concentração de 20mg.L^{-1}, 35mg.L^{-1} e 50mg.L^{-1} do oleato, palmitato e do coletor misto, conforme planejamento fatorial;
iii. finalizada a pesagem foram separados os balões volumétricos para cada proporção e dosagem, foi adicionada a massa dos sais orgânicos e foi completado com água destilada até a marcação do menisco;
iv. a solução ficou em agitação por aproximadamente 5 minutos no agitador magnético.

A composição dos ácidos graxos foi determinada por meio da cromatografia gasosa (GC), utilizando um Cromatógrafo Gasoso HP7820A (Agilent, EUA), equipado com um detector de ionização de chamas. A identificação dos picos foi feita com padrão FAME C14C22 Supelco CAT. A extensão da reação de saponificação, foi determinada, pelo modo de Reflectância Total Atenuada (ATR), através do Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Ainda, para os coletores avaliados, foram realizados os ensaios de:

i. determinação da concentração micelar crítica (CMC), a partir da avaliação da tensão superficial em função da concentração dos reagentes. Foi obtida pelo método Du Nouy utilizando um tensiômetro K10ST (Krüss, Alemanha) e um anel de platina tratado com chamas;
ii. adsorção dos coletores com os minerais, obtida pela técnica da Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

3.3. Procedimento dos ensaios de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de *Hallimond* modificado de 250mL de volume, em temperatura ambiente de ±30ºC, com o auxílio de um agitador magnético.

Foi utilizada água destilada no preparo de todas as soluções e limpeza das vidrarias. Para aferição das massas dos reagentes, amostras dos minerais e papel de filtro foi utilizada a balança analítica da marca Shimadzu e modelo AUY220, mostrado na Figura 22. Para secagem do flotado e afundado foi utilizada uma estufa de bancada da marca *Magnu's* modelo 201, Figura 22. Para pesagem dos minerais foi utilizado o vidro relógio (Figura 22). Para aferição

do pH foi utilizado o medidor de potencial hidrogeniônico da marca *Hanna*, modelo HI 113, mostrado na Figura 23.

Para os ensaios de microflotação foi realizado o planejamento fatorial completo em dois níveis, com cinco pontos centrais. Foram avaliadas as variáveis dosagem dos coletores, pH dos ensaios e proporção dos sais orgânicos (oleato e palmitato de sódio), conforme apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Planejamento fatorial dos ensaios de microflotação

Variável	**-1**	**0**	**1**
pH	6,0	8,5	11,0
Dosagem ($mg.L^{-1}$)	20	35	50
Proporção	100% oleato	50/50%	100% palmitato

O planejamento fatorial foi aplicado separadamente para cada mineral, para que o tratamento estatístico fosse realizado posteriormente utilizando o software *Minitab.* Os resultados dos experimentos foram analisados por meio de técnicas estatísticas considerando um intervalo de confiança de 95% e nível de significância de 5%.

Figura 22: Materiais de laboratório. (A) balança analítica, (B) estufa, (C) vidro relógio.

Figura 23: Medidor de potencial hidrogeniônico HANNA

A Tabela 7 apresenta os parâmetros utilizados nos ensaios de microflotação para apatita, calcita e dolomita. As variáveis fixas foram vazão de gás, tempo de flotação e granulometria. Ao fim dos ensaios, a flotabilidade foi calculada, a partir das massas quantificadas do flotado e do afundado, considerando o arraste.

Tabela 7: Parâmetros de flotação.

Condições	**Valores**
Vazão de ar	40cm³/min
Faixa granulométrica	-212 +75µm
Massa do mineral	1g (0,0009)
Flotação	1min
Concentrações	20, 35 e 50mg.L^{-1}
Condicionamento	1min
pH	6,0; 8,5 e 11,0

A unidade experimental utilizada na realização dos ensaios está ilustrada na Figura 24. O procedimento foi realizado da forma descrita nesse tópico, conforme realizado por Santos (2019).

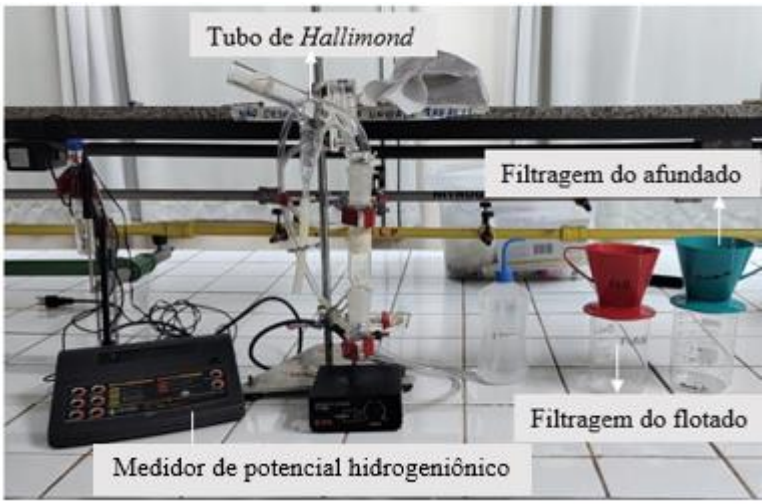

Figura 24: Unidade experimental.

i. pesou-se 1g (± 0,009g) de mineral puro (apatita, calcita e dolomita) com tamanho entre -212 +75μm. Tomou-se o cuidado de separar recipientes para cada mineral;
ii. ajustou-se o pH da solução conforme planejamento fatorial 6,0; 8,5 ou 11,0;
iii. adicionou-se 30mL da solução na base do tubo;
iv. adicionou-se 1g de mineral puro na base do tubo;
v. iniciou-se a agitação magnética;
vi. condicionou-se por 1 minuto ou 5 minutos. O tempo de condicionamento foi de acordo com o ensaio;
vii. acoplou-se o extensor e a parte superior do tubo de *Hallimond*, após, terminou-se de completar o tubo com 210ml de solução;
viii. ligou-se o gás de nitrogênio na vazão de 40cm³/min;
ix. flotou-se durante 1min;
x. finalizado, foi realizado a coleta do material flotado e realizada a filtragem;
xi. retirou-se a barra magnética com auxílio de uma pinça e lavagem para remover alguma partícula aderida à mesma;
xii. coletou-se o afundado e realizou a filtragem;
xiii. colocou-se os minerais na estufa a 50ºC por 24 horas;
xiv. finalizado o tempo de secagem, foi realizado a retirada dos papéis de filtro da estufa e aguardou-se o resfriamento por 10 minutos antes da pesagem;
xv. cálculo da porcentagem de material flotado, considerando a massa total obtida da soma dos dois produtos, flotado e afundado como evidenciado na Equação 2.

$$cálculo\ da\ \%\ flotada = \left(\frac{massa\ flotada}{massa\ flotada + afundada} * 100\right) - arraste \qquad Eq.2$$

Os ensaios de arraste hidráulico foram realizados em triplicata antes de seguir para os testes com adição de reagente. Foi realizado ensaios de arraste hidrodinâmico, para avaliar como a velocidade de agitação e como a vazão do gás influenciam no arraste das partículas minerais. O ideal, é utilizar essas duas variáveis em condições de tal forma que não arraste as partículas minerais na ausência de coletores, ou que o arraste, seja o mínimo possível, e seu valor seja descontado do cálculo de flotabilidade (Equação 2).

Também ensaios cujo desvio padrão e perda mássica fossem superiores a 5% foram desconsiderados. A perda mássica foi calculada, conforme Equação 3.

$$Perda\ mássica\ (\%) = \left(massa\ inicial - \frac{(flotado + afundado)}{massa\ inicial}\right) * 100 \qquad Eq.\ 3$$

Uma descrição sucinta de todo procedimento experimental, está esquematizada no fluxograma apresentado na Figura 25.

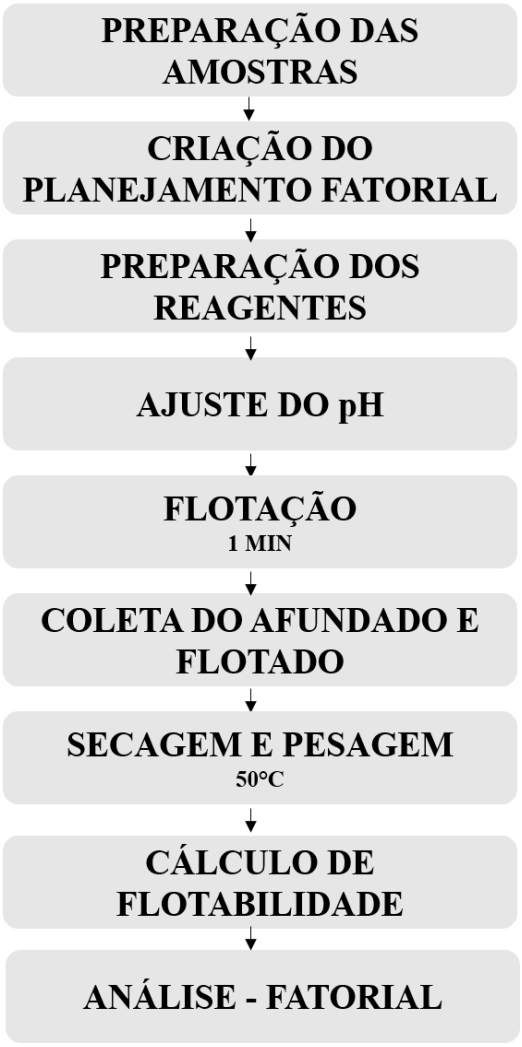

Figura 25: Fluxograma do processo experimental

A metodologia garante que a pesquisa científica seja conduzida de maneira sistemática e controlada. Uma metodologia bem estruturada, promove transparência na pesquisa, proporciona uma visão clara das etapas e permite comparações entre outros estudos, além de permitir que outros pesquisadores repliquem os ensaios (BRYMAN, 2012).

A metodologia é a espinha dorsal da pesquisa, é essencial para a validação científica e para a construção de um conhecimento robusto, verificável e aplicável. Isso aumenta a confiança nos resultados (KOTHARI, 2004).

Os resultados ampliam nosso entendimento, inspira a curiosidade e promove o pensamento crítico. São a base para novas tecnologias, e abrem novas áreas de investigação. Dessa forma no capítulo 4, estão apresentados todos os resultados obtidos nessa pesquisa.

4. RESULTADO E DISCUSSÕES

Nesse tópico estão apresentados os resultados e discussão do estudo realizado para avaliar a flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, utilizando oleato e palmitato de sódio como coletores. Os resultados obtidos foram divididos em parte, sendo:

i. caracterização dos minerais, ácidos graxos e seus sais orgânicos;
ii. análise dos resultados de microflotação;
iii. definição das melhores condições (otimização);
iv. avaliação do tempo de condicionamento.

4.1. Caracterização dos minerais, dos ácidos e seus sais orgânicos

As caracterizações química e mineralógica informam que a apatita e calcita apresentam pureza acima de 99% e a dolomita de 96%. A apatita foi identificada como fluorapatita. A Figura 26 mostra o difratograma dos minerais. A apatita é representada pela letra A, a calcita pela letra C, a dolomita por D, quartzo por Q e esfalerita por S. A Tabela 8, apresenta o resultado da composição química dos minerais obtida via fluorescência de raios x.

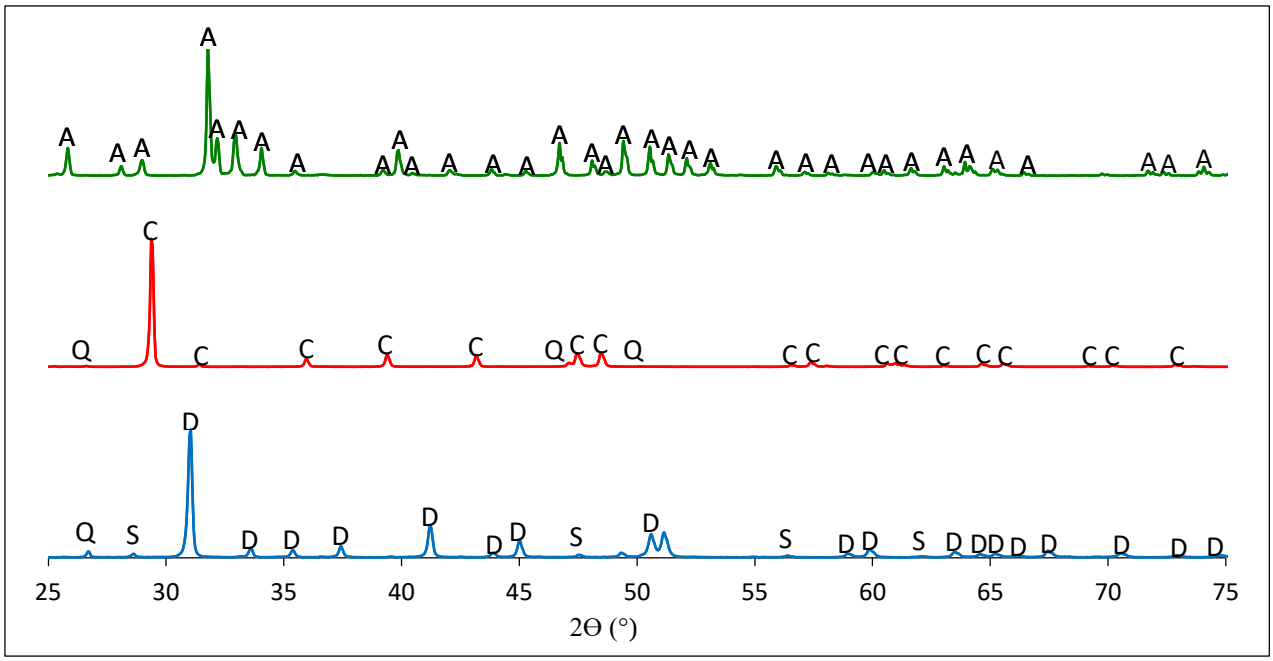

Figura 26: Difratogramas de raios X obtidos com as amostras de apatita (A), calcita (B) e dolomita (C).

Tabela 8: Composição química dos minerais obtido via fluorescência de raios x

Apatita		**Calcita**		**Dolomita**	
Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)	Elemento	Composição (%)
CaO	42,16	CaO	52,08	CaO	27,09
P2O5	32,26	SrO	2,26	MgO	21,07
FeO	7,47	SiO2	1,12	SiO2	5,78
SiO2	3,79	MgO	0,71	FeO	1,54
Al2O3	1,94	N/D2O	0,63	P	0,67
N/D2O	0,87	LOI	42,8	Mn	0,6
TiO2	0,87			Zn	0,42
SrO	0,78			N/D2O	0,36
MgO	0,51			K_2O	0,23
LOI	4,42			S	0,28
				LOI	41,48

Como observado na Tabela 8, a amostra de apatita apresenta o ferro, a sílica e o alumínio como os principais contaminantes. Para calcita, os principais contaminantes encontrados foram estrôncio e sílica, e para a dolomita, foram identificados sílica e ferro.

As Figuras de 27 a 29 mostram o potencial zeta e o ponto isoelétrico dos minerais na ausência e na presença dos sais orgânicos, oleato e palmitato. Como pode-se perceber nas figuras citadas, a apatita apresentou potencial zeta negativo para a faixa de pH entre 4,0 e 12,0 e ponto isoelétrico inferior a 4 tanto no sistema puro como com o palmitato e oleato. Na presença do coletor ocorre o aumento da carga residual negativa, não só para a apatita, assim como para a calcita e dolomita, evidenciando a adsorção efetiva do coletor aniônico durante o condicionamento. Considerando o mineral puro, a calcita apresenta ponto isoelétrico próximo a 7,3 e a dolomita próximo a 11,3.

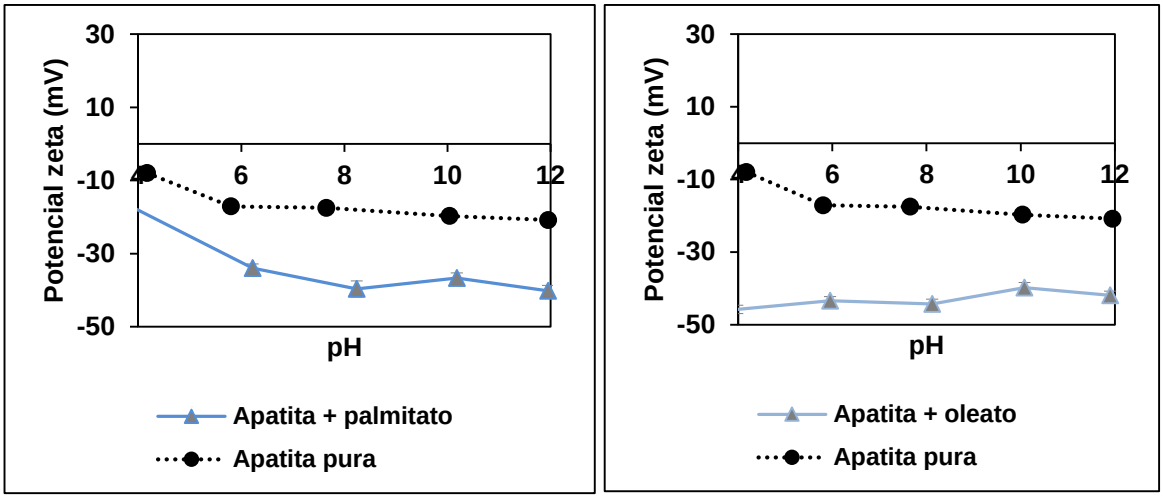

Figura 27: Resultados de medida de potencial zeta – apatita com palmitato à esquerda e com oleatto à direita

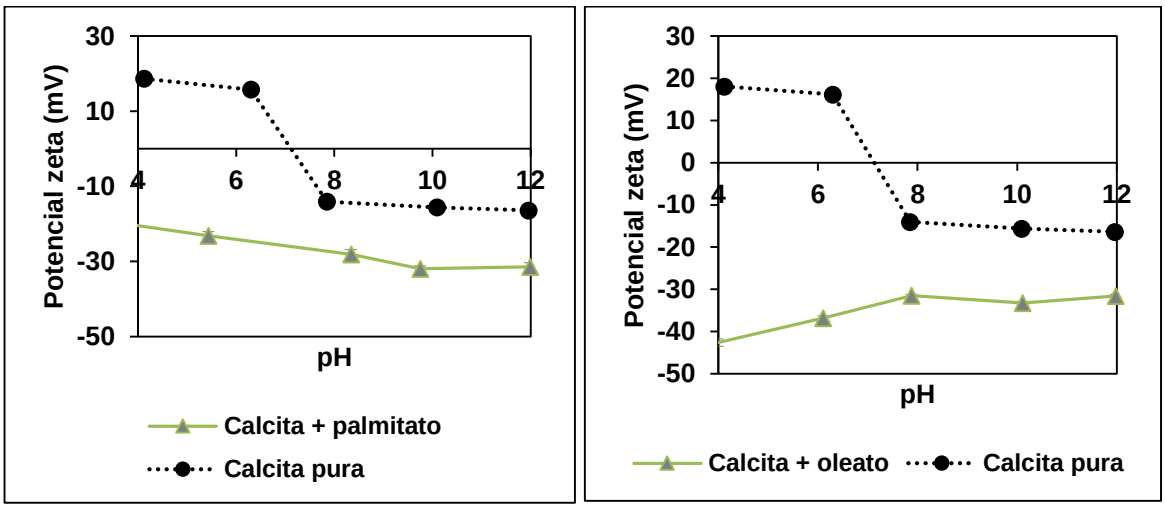

Figura 28: Resultados de medida de potencial zeta – calcita com palmitato à esquerda e com oleato à direita

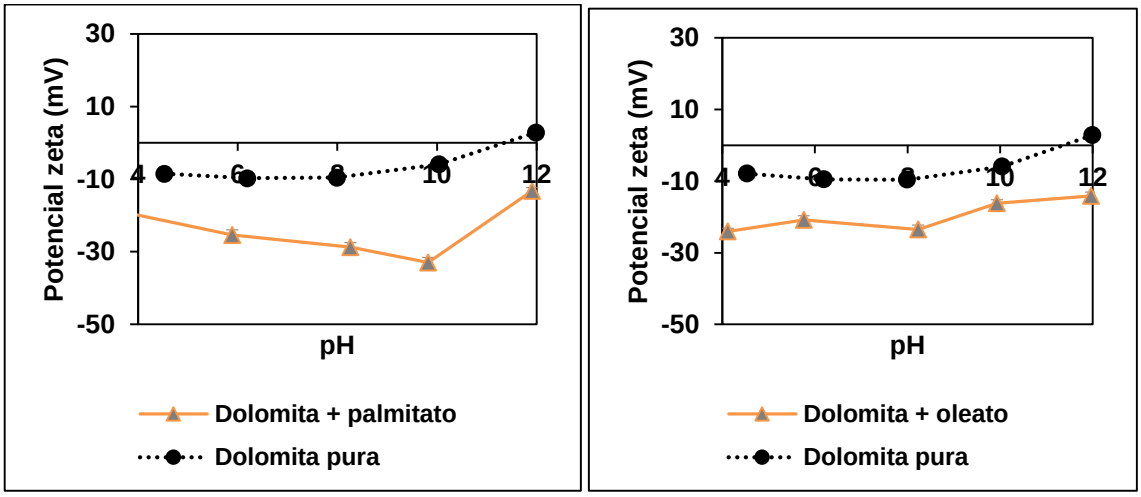

Figura 29: Resultados de potencial zeta – dolomita com palmitato à esquerda e com oleato à direita

A Tabela 9 apresenta a composição dos ácidos conforme informação do fabricante e o resultado da caracterização realizada. Observa-se que o resultado da caracterização foi similar à composição fornecida pelos fabricantes. Esses resultados confirmam que os dois ácidos apresentam pureza elevada, tanto para o ácido oleico (89%) quanto para o ácido palmítico (95%).

Tabela 9: Composição dos ácidos graxos.

Ácido		**C12:0**	**C14:0**	**C16:0**	**C16:1**	**C18:0**	**C18:1**	**C18:2**	**Outros**
		Láurico	**Mirístico**	**Palmítico**	**Palmitoleico**	**Esteárico**	**Oleico**	**Linoléico**	**-**
ácido oleico	pesquisa atual	-	-	1.6	-	2.7	88.7	6.6	0,4
ácido oleico	(Labsynth, 2021)	-	-	-	-	-	90,0	-	10,0
ácido palmítico	pesquisa atual	-	-	95.5	-	-	-	-	4.5
ácido palmítico	(Clariant, 2021)	-	-	98,0	-	-	-	-	2,0

A partir da reação de neutralização dos ácidos graxos foram obtidos sais de sódio (oleato de sódio e palmitato de sódio). A extensão da saponificação pode ser verificada nos espectros ATR-FTIR das amostras de sal de sódio mostrado na Figura 30.

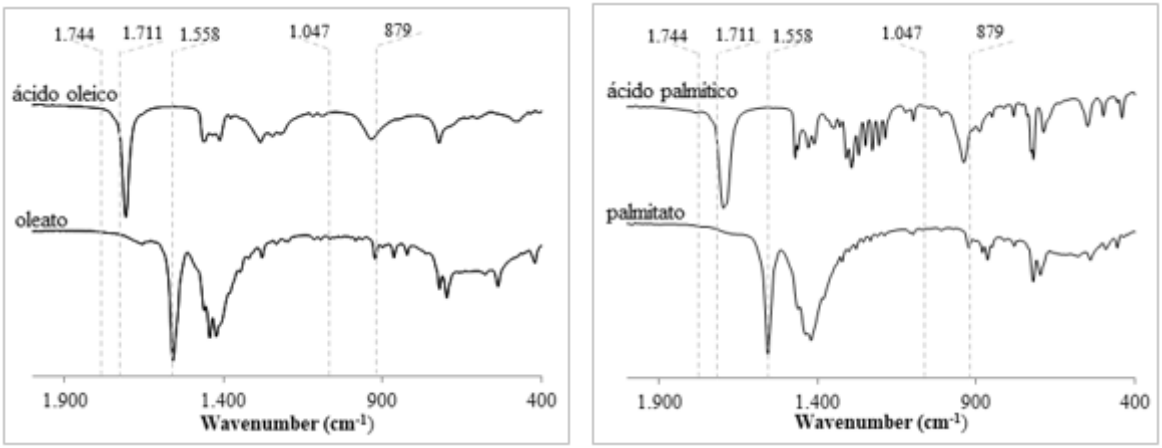

Figura 30: Espectros dos ácidos e seus sais.

Para conhecimento, as bandas 1.744cm^{-1} e 1.711cm^{-1} são características de triglicerídeos e ácidos graxos livres contidos em óleos e gorduras, enquanto a banda 1.558cm^{-1} é característica de sais de sódio, indicando a presença do grupo carboxilato na estrutura do coletor. É possível perceber, na Figura 30, que a reação foi realizada com efetiva conversão de ácido graxo em sal graxo uma vez que, para os ácidos, os picos coincidem com as bandas 1.744cm^{-1} e 1.711cm^{-1}.

Já para os sais orgânicos, os picos coincidem com a banda 1.558cm^{-1} (SANTOS, *et al.*, 2022; CASILDA *et al.*, 2011; BARANSKA, 2007).

As Figuras 31 e 32 mostram o resultado da concentração pré-micelar crítica (CPMC) e concentração micelar crítica (CMC) do oleato e palmitato.

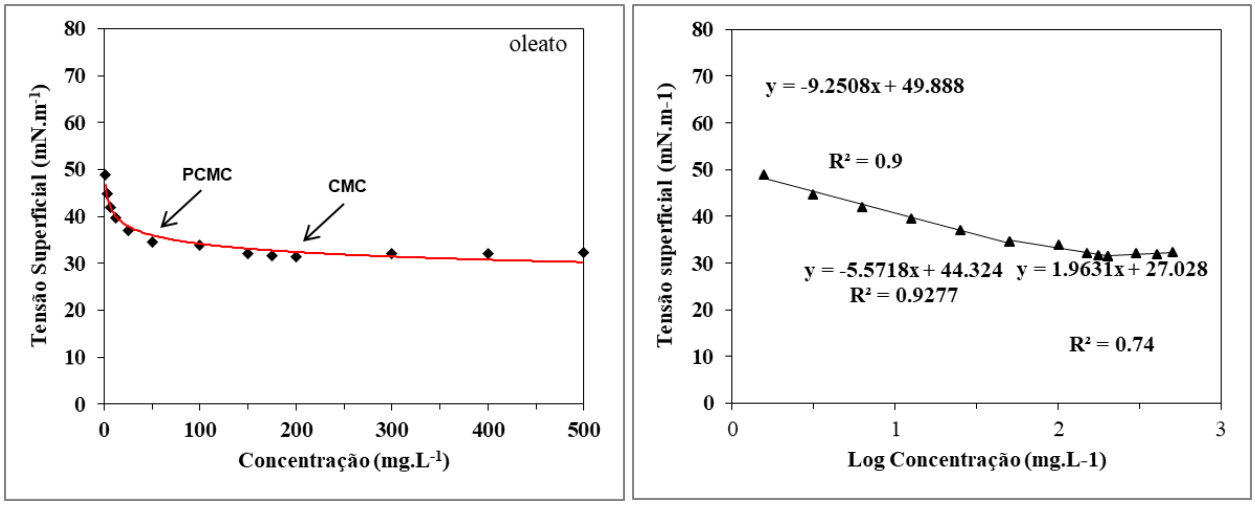

Figura 31: Tensão superficial das soluções coletoras em função da concentração (gráfico da esquerda) e sua linearização (gráfico da direita) em pH 7,5

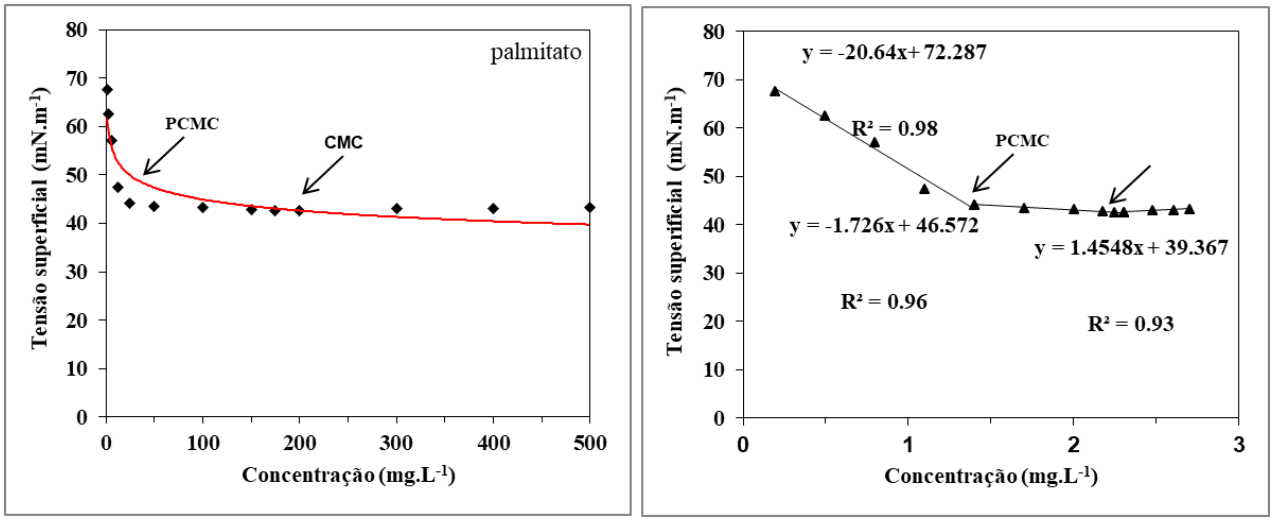

Figura 32: Tensão superficial das soluções coletoras em função da concentração (gráfico da esquerda) e sua linearização (gráfico da direita) em pH 7,5.

A concentração micelar (CMC) do oleato foi aproximadamente 200mg.L^{-1} e a pré-micelar crítica (CPMC) em 50mg.L^{-1}. Para o palmitato, a CPMC foi em 25mg.L^{-1} e a CMC foi a mesma concentração do oleato, em 200mg.L^{-1}. Considerando as condições empregadas nos ensaios de microflotação, para ambos os coletores, as concentrações avaliadas estavam abaixo

da CMC (Tabela 6), garantindo que o reagente estivesse disponível para a interação com a superfície mineral.

Os espectros para apatita, calcita e dolomita puros e após o condicionamento, mostrados nas Figuras 33 e 34, evidenciam a efetividade da adsorção do coletor sobre as partículas. As bandas características de cada mineral estão descritas no gráfico.

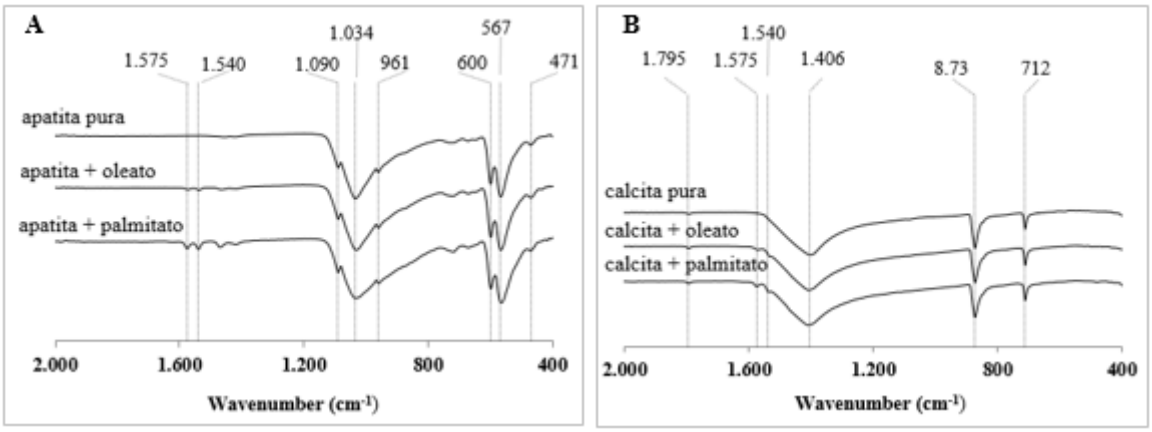

Figura 33: Espectros dos minerais apatita (A) e calcita (B) puros e após o condicionamento com os coletores.

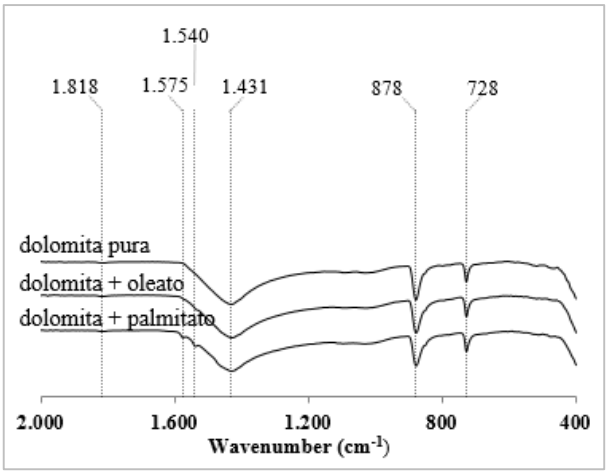

Figura 34: Espectros da dolomita pura e após o condicionamento com os coletores.

Como explicado no espectro dos sais orgânicos, a presença de carboxilato na estrutura do sal é confirmada pela banda característica em 1.558cm^{-1}. Com a absorção do coletor com os cálcios presentes na estrutura do mineral, forma-se o composto carboxilato de cálcio, cuja banda característica é evidenciada pelos valores de 1.540cm^{-1} e 1.575cm^{-1}. Observa-se, nas figuras citadas, a ocorrência destas bandas, identificada para os três minerais. Outra observação feita é que para a apatita e calcita os picos dessas bandas foram maiores que para a dolomita. Tal fato que pode ser explicado em consequência da proporção de cálcio presente na estrutura da apatita

e da calcita, em maior proporção, o que favorece a adsorção do coletor (SANTOS *et al.*, 2022; BARANSKA, 2007; KOU *et al.*, 2010). As demais bandas identificadas são características dos minerais avaliados.

4.2. Resultados de microflotação

Os testes de arraste foram realizados nas condições operacionais dos ensaios, entretanto, em pH neutro. Os valores foram descontados dos resultados de flotabilidade, como apresentado na Equação 2.

Dos três minerais estudados, a calcita foi a que apresentou o maior arraste hidrodinâmico, com valor de 4,56%, seguido da apatita, 3,05% e dolomita 2,51%. Esses resultados mostraram um baixo índice de transporte hidrodinâmico, ou seja, baixo carreamento de partículas pelo fluxo ascendente gerado pelas bolhas de gás nitrogênio. Ainda, podem estar relacionadas a solubilidades destes minerais. Dentro os três minerais, a calcita é o mineral que apresenta a maior solubilidade (pKps a 25ºC = 8,4), entretanto, seu resultado de arraste não inviabilizou os ensaios, uma vez que foi inferior a 5%. Como já mencionado por Hanumantha *et al.*, (1900), a apatita apresenta maior solubilidade em pH ácido. A solubilidade da calcita diminui em pH alcalino, com grande aumento para valores de pH menores que 9,0 (OFORI *et al.*, 1995). A dolomita apresenta comportamento semelhante à calcita, pela natureza de sua composição. Por se tratar de um carbonato misto de cálcio e magnésio, essa solubilidade pode variar, mas ainda assim, se apresenta inferior à calcita. Essa solubilidade mais baixa, pode estar relacionada a presença do magnésio que forma ligações mais fortes com os íons de carbonato.

A vazão ideal para realizar os ensaios de arraste foi de 40mL/min, pois não apresentaram arrastes significativos e as bolhas geradas apresentavam tamanhos satisfatórios de acordo com a análise visual realizada. Definido a vazão de gás de nitrogênio, foram realizados os ensaios com os reagentes, com as dosagens entre a concentração micelar crítica e a concentração pré micelar crítica. Os dados de flotabilidade estão expostos na Tabela 10.

Tabela 10: Resultado de flotabilidade com planejamento fatorial com ponto central em quintuplicata

pH	Dosagem ($mg.L^{-1}$)	Proporção (%)	Flotabilidade Apatita (%)	Flotabilidade Calcita (%)	Flotabilidade Dolomita (%)
6,0	20	100% oleato de sódio	63,77	51,74	14,77
11,0	20	100% oleato de sódio	72,41	74,13	90,55
6,0	50	100% oleato de sódio	46,49	73,45	40,91
11,0	50	100% oleato de sódio	**92,00**	64,33	**95,96**
6,0	20	100% palmitato de sódio	12,01	**15,07**	**4,99**
11,0	20	100% palmitato de sódio	32,25	32,37	69,02
6,0	50	100% palmitato de sódio	26,99	**4,06**	**4,57**
11,0	50	100% palmitato de sódio	64,34	**76,67**	**91,94**
8,5	35	50% palmitato e 50% oleato	**94,72**	48,88	**95,28**
8,5	35	50% palmitato e 50% oleato	**85,01**	54,16	**93,89**
8,5	35	50% palmitato e 50% oleato	**90,56**	62,44	**95,63**
8,5	35	50% palmitato e 50% oleato	**89,64**	48,42	**96,08**
8,5	35	50% palmitato e 50% oleato	**86,75**	50,65	**96,00**

A partir dos resultados apresentados na Tabela 10, é possível observar que a apatita apresenta os maiores resultados de flotabilidade na condição de ponto central e com oleato de sódio puro no sistema, ou seja, nas seguintes condições operacionais:

i. pH igual a 8,5, dosagem de 35$mg.L^{-1}$, utilizando a mistura de 50% oleato e 50% palmitato. Nessa condição foi obtido o resultado médio de flotabilidade igual a 89,3%;

ii. pH igual a 11,0, dosagem de 50$mg.L^{-1}$, utilizando oleato de sódio puro, com flotabilidade de 92,0%;

A condição de menor flotabilidade (12%) foi em pH 6,0, utilizando palmitato de sódio puro na dosagem de 20$mg.L^{-1}$.

Para a calcita, a maior flotabilidade foi encontrada na condição de pH 11,0, utilizando apenas o palmitato de sódio, na dosagem de 50$mg.L^{-1}$, com recuperação máximo de 76,7%. Na região de ponto central, foi encontrado recuperações intermediária, com média de 52,9%. A condição de menor flotabilidade foi em pH igual a 6,0, com o palmitato de sódio puro no sistema, na dosagem de 50$mg.L^{-1}$, com flotabilidade mínima de 4,1%.

A dolomita teve um comportamento muito semelhante ao da apatita. Foi encontrada alta recuperação nas condições de ponto central e com oleato de sódio puro no sistema:

i. pH igual a 8,5, dosagem de 35$mg.L^{-1}$, utilizando coletor misto, com flotabilidade média de 95,4%;

ii. pH igual a 11,0, dosagem de 50$mg.L^{-1}$, utilizando oleato de sódio puro. Nessa condição a flotabilidade foi de 96,0%.

A condição de menor flotabilidade foi em pH igual a 6,0, com o palmitato de sódio puro no sistema, na dosagem de 50mg.L^{-1}. Nessa condição a recuperação da dolomita foi 4,6%.

Diante desta discussão, são observados dois cenários para seletividade:

i. realizar a flotação em dois estágios. Estágio inicial, na condição do ponto central, ou seja, em pH igual a 8,5, utilizando a mistura dos reagentes na concentração de 35mg.L^{-1}, nessa condição flota-se a apatita e a dolomita (flotabilidade >89%). Como já mencionado anteriormente, a média da recuperação da calcita é de 52,9%, valor inferior a recuperação da apatita. A vantagem dessa condição está em trabalhar com pH mais baixo, próximo da neutralidade, em torno de 8,5, além de utilizar dosagem menor de reagente, contribuindo para redução de custo de insumo. Após este estágio recomenda-se aumentar o pH para 11,0, utilizar 100% do palmitato de sódio, na concentração de 35mg.L^{-1}, para flotar a dolomita.
ii. pH igual a 11,0, 100% de oleato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}. Assim, tem-se a máxima flotabilidade da apatita sendo necessário utilizar depressores para deprimir os carbonatos, principalmente para dolomita, cuja recuperação nessa condição é acima de 90%, assim como, para a apatita. A vantagem dessa condição é trabalhar com apenas um estágio.

Outra discussão a ser feita acerca da Tabela 10, é sobre a flotabilidade dos minerais em relação a constituição dos ácidos. O oleato de sódio mostrou ser mais seletivo para os minerais apatita e dolomita, com recuperações acima de 90%, na condição de pH em 11,0, dosagem de 50 mg.L^{-1}, esse resultado pode ser atribuído a solubilidade dos minerais, uma vez que a calcita é o mineral mais solúvel dentre os três.

Sabe-se que o ácido oleico é caracterizado por ser insaturado, ou seja, possui ligações dupla entre carbonos, com 18 carbonos na cadeia. O ácido palmítico é classificado como ácido saturado com 16 carbonos na cadeia. À medida que aumenta o tamanho da cadeia hidrocarbônica, aumenta também a hidrofobicidade e a estabilidade do composto formado na superfície do mineral, ou seja, o efeito do coletor aumenta (BALTAR, 2021). Fato que pode explicar as maiores recuperações com o oleato de sódio.

Ácidos insaturado possuem mais facilidade de solubilização que os ácidos saturados. Os ácidos saturados apresentam maior facilidade de “empacotamento” das moléculas e maior dificuldade de solubilização (BALTAR, 2021). Essa particularidade, pode explicar o melhor desempenho com o ácido oleico em algumas condições.

A flotabilidade da apatita também é mais alta em pH mais alto, devido a carga que a superfície do mineral apresenta, contribuindo para boa adsorção do reagente, consequentemente

aumentando a hidrofobização. As discussões realizadas podem ser confirmadas pela análise estatística do planejamento fatorial completo 2^3, com ponto central em quintuplicata, apresentada no tópico 4.3.

4.3. Análise fatorial dos resultados de microflotação

Com os valores de flotabilidade obtidos, foi possível realizar o tratamento estatístico. As Tabelas de 11 a 13, mostram quais efeitos principais e interações são significativas no sistema da apatita, calcita e dolomita, respectivamente.

Observa-se na Tabela 11 que, para a apatita o pH, dosagem e proporção e as interações de segunda ordem, pH*dosagem e dosagem*proporção são significativos no sistema, uma vez que o Valor-p foi inferior a 5%, fatores destacados em negrito. A interação de terceira ordem pH*dosagem*proporção não aparece na Tabela 11, pois foi realizada a sua retirada por não ser significativa (Valor-p igual a 0,135). Realizar a limpeza de fatores ou interações não significativas contribui para melhorar o modelo.

Tabela 11: Análise de variância_apatita

Fonte	GL	Contribuição	Valor-P	VIF
Modelo	6	98,88%	0,000	
Linear	3	45,28%	0,000	
pH	**1**	**16,50%**	**0,000**	**1**
Dosagem	**1**	**3,22%**	**0,006**	**1**
Proporção	**1**	**25,56%**	**0,000**	**1**
Interações de 2 fatores	2	6,50%	0,003	
pH*Dosagem	**1**	**3,85%**	**0,004**	**1**
Dosagem*Proporção	**1**	**2,65%**	**0,009**	**1**
Curvatura	1	47,10%	0,000	
Erro	6	1,12%		
Falta de ajuste	2	0,53%	0,277	
Erro Puro	4	0,59%		
Total	12	100,00%		

Para a apatita, o efeito principal pH explica os 16,50% da variabilidade na flotabilidade dentro do sistema, a dosagem explica 3,22% e a proporção, 25,56%. As interações de 2 fatores, explicam 6,50%. Dentro desses percentuais, o fator mais importante, que mais influencia na flotabilidade da apatita, é a proporção, pois esta explica 25,56% da variação na resposta, sendo o pH o segundo fator mais importante. O erro aleatório intrínseco a qualquer processo

experimental consegue explicar 0,59% da variabilidade na flotação, valor bem baixo, e o modelo responde 98,88%. Logo, essas variáveis realmente são significativas. Outra análise a ser feita é sobre a curvatura do modelo, ou seja, valor–p menor que o nível de significância de 5%, indicando que há curvatura no modelo. Logo para futuros trabalhos, é possível continuar a pesquisa partindo para o método de superfície de resposta.

Para a calcita, os efeitos principais, pH, dosagem e proporção e as interações pH*proporção e pH*dosagem*proporção são significativos no sistema, uma vez que, o valor-p foi inferior a 5%, a análise evidenciada na Tabela 12.

Tabela 12: Análise de variância_calcita

Fonte	GL	Contribuição	Valor-P	VIF
Modelo	8	97,72%	0,005	
Linear	3	66,15%	0,002	
pH	**1**	**22,69%**	**0,003**	1
Dosagem	**1**	**4,35%**	**0,051**	1
Proporção	**1**	**39,11%**	**0,001**	1
Interações de 2 fatores	3	14,69%	0,032	
pH*Dosagem	1	1,21%	0,219	1
pH*Proporção	**1**	**12,51%**	**0,009**	1
Dosagem*Proporção	1	0,97%	0,261	1
Interações de 3 fatores	1	16,06%	0,006	
pH*Dosagem*Proporção	**1**	**16,06%**	**0,006**	1
Curvatura	1	0,81%	0,299	
Erro	4	2,28%		
Total	12	100,00%		

Para a análise de variância da calcita, o efeito principal pH explica 22,69% da variabilidade na flotabilidade dentro do sistema, a dosagem explica 4,35% e a proporção, 39,11%. A interação de 2 fatores pH*proporção explica 12,51% e a interação de 3 fatores pH*dosagem*proporção explica 16,06% da variabilidade na flotabilidade. Dentro desses percentuais, o fator mais importante, que mais influência na flotabilidade da calcita, é a proporção, pois esta explica 39,11% da variação na resposta, e o segundo fator mais importante é o pH. O erro aleatório intrínseco a qualquer processo experimental consegue explicar 2,28% da variabilidade na flotação, e o modelo responde 97,72%. Outra análise a ser feita é sobre a curvatura do modelo, ou seja, como o valor–p é maior que o nível de significância de 5% não há curvatura no modelo.

Observa-se na Tabela 13 que os efeitos principais pH, dosagem e proporção, e as interações de segunda e terceira ordem, pH*dosagem e pH*dosagem*proporção, respectivamente, são significativas na flotabilidade da dolomita.

Na variabilidade da flotabilidade para a dolomita, o efeito principal pH explica 57,98%, a dosagem explica 2,13% e a proporção, 3,74%. As interações de 2 fatores pH*proporção e dosagem*proporção explicam 0,37% e a interações de 3 fatores pH*dosagem*proporção explicam 1,41% da variabilidade na flotabilidade. Dentro desses percentuais o fator mais importante, que mais influência na flotabilidade da dolomita, é o pH, pois esta explica 57,98% da variação na resposta. O erro aleatório intrínseco a qualquer processo experimental consegue explicar 0,02% da variabilidade na flotação, e o modelo responde 99,98%. Há curvatura no modelo, logo para trabalhos futuros o método de superfície de resposta pode ser desenvolvido para continuação da pesquisa.

Tabela 13: Análise de variância_dolomita

Fonte	GL	Contribuição	Valor-P	VIF
Modelo	8	99,98%	0	
Linear	3	63,84%	0,0000	
pH	**1**	**57,98%**	**0,0000**	**1**
Dosagem	**1**	**2,13%**	**0,0000**	**1**
Proporção	**1**	**3,74%**	**0,0000**	**1**
Interações de 2 fatores	3	0,37%	0,0040	
pH*Dosagem	1	0,00%	0,3570	1
pH*Proporção	**1**	**0,31%**	**0,0010**	**1**
Dosagem*Proporção	**1**	**0,06%**	**0,0230**	**1**
Interações de 3 fatores	1	1,41%	0,0000	
pH*Dosagem*Proporção	**1**	**1,41%**	**0,0000**	**1**
Curvatura	1	34,35%	0,0000	
Erro	4	0,02%		
Total	12	100,00%		

A cerca das discussões descritas acima, a proporção é o efeito principal que mais influência a flotabilidade da apatita e calcita. Tal acontecimento, pode estar relacionado com a formação do composto carboxilato quando se tem a adsorção dos reagentes sobre estes dois minerais, uma vez que, foi observado nas Figuras 33 e 34, que o pico característico da formação do composto carboxilato de cálcio é mais pronunciado para apatita e calcita do que para a dolomita.

Entretanto, o pH é o efeito que mais contribuiu para a variação na flotabilidade para a dolomita, o que pode estar relacionado com a sua dissolução em meio aquoso. Sabe-se que a dolomita é solúvel em pH igual a 10,0, e a solubilidade aumenta à medida que o pH diminui (MONTE *et al.*, 2021). Como mostrado na Tabela 10, os menores resultados de flotabilidade da dolomita foram em pH igual a 6,0, com valores de 14,8%, 40,91%, 5,0% e 4,6%.

Como observado nas Tabelas de 11 a 13, o campo VIF (*Variance Inflation Factor*) é uma medida estatística que indica o grau de correlação entre os fatores, de acordo com o modelo de regressão. O VIF inferior a 1 significa que os fatores não estão correlacionados, ou seja, nenhuma interação ou efeito principal estão correlacionados.

As Figuras 35, 36 e 38 apresentam os efeitos das variáveis no sistema. De fato, para a apatita, a proporção é a variável mais expressiva e apresenta efeito negativo sobre a resposta, ou seja, observa-se um decréscimo na flotabilidade. O pH, a dosagem e as interações pH*dosagem e dosagem*proporção apresentam efeito positivo sobre o sistema, explicação que é evidenciada na Figura 35.

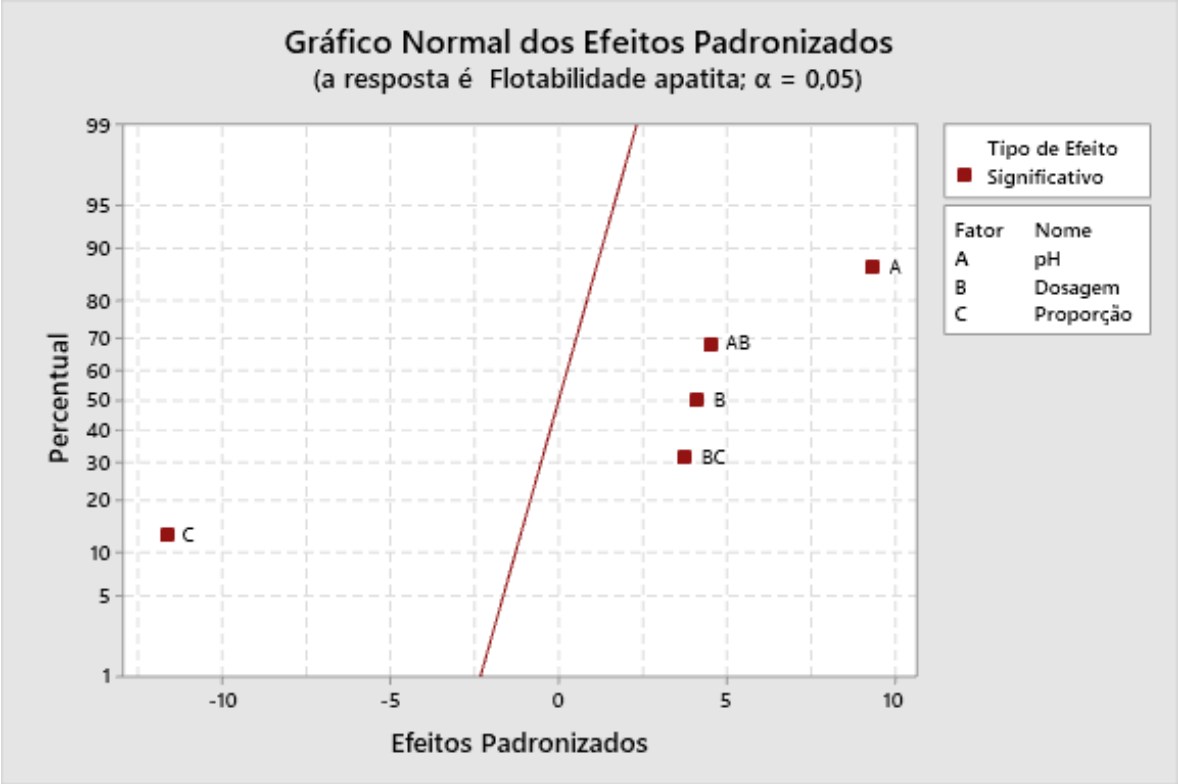

Figura 35: Gráfico normal dos efeitos padronizados para apatita.

Essa mesma análise é percebida no gráfico normal dos efeitos padronizados para a calcita, evidenciada na Figura 36. A proporção é a variável que tem o efeito mais forte sobre a

flotabilidade e seu efeito é negativo sobre a resposta. O pH e a interação de 2 fatores, pH*proporção e a interação de 3 fatores, pH*dosagem*proporção, apresentam efeito positivo sobre a flotabilidade.

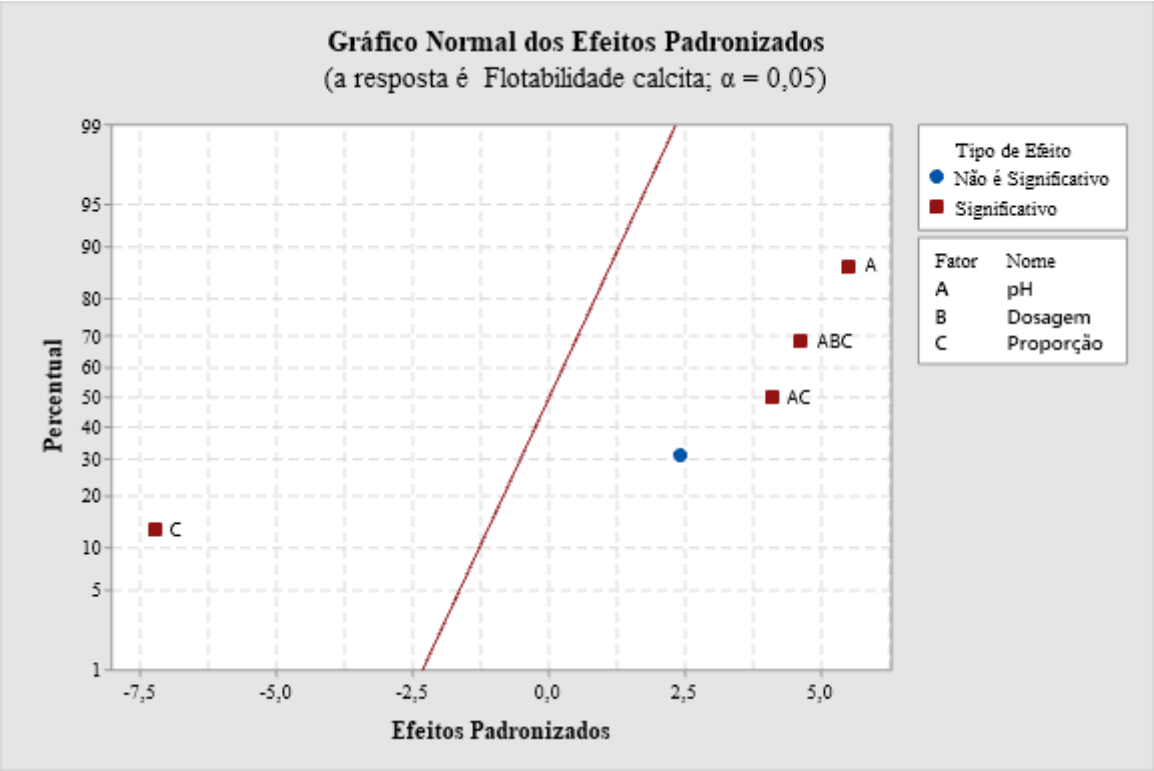

Figura 36: Gráfico normal dos efeitos padronizados para calcita.

Foi considerado como significativo o efeito principal dosagem, representado pelo ponto azul na Figura 36, pois seu valor-p está bem próximo do limite de significância (2,447) como pode ser verificado na Figura 37, respeitando a regra do Teorema do Limite Central. Segundo Draper *et al.,* (1998), muitas estatísticas amostrais, podem ser aproximadas por uma distribuição normal, facilitando aplicação de métodos inferenciais.

A Figura 37 também mostra visualmente a magnitude da contribuição de cada variável. Quanto mais afastado do limite de significância, sendo esse afastamento para frente e não para trás da linha pontilhada em vermelho, maior a influência da variável sobre a flotabilidade.

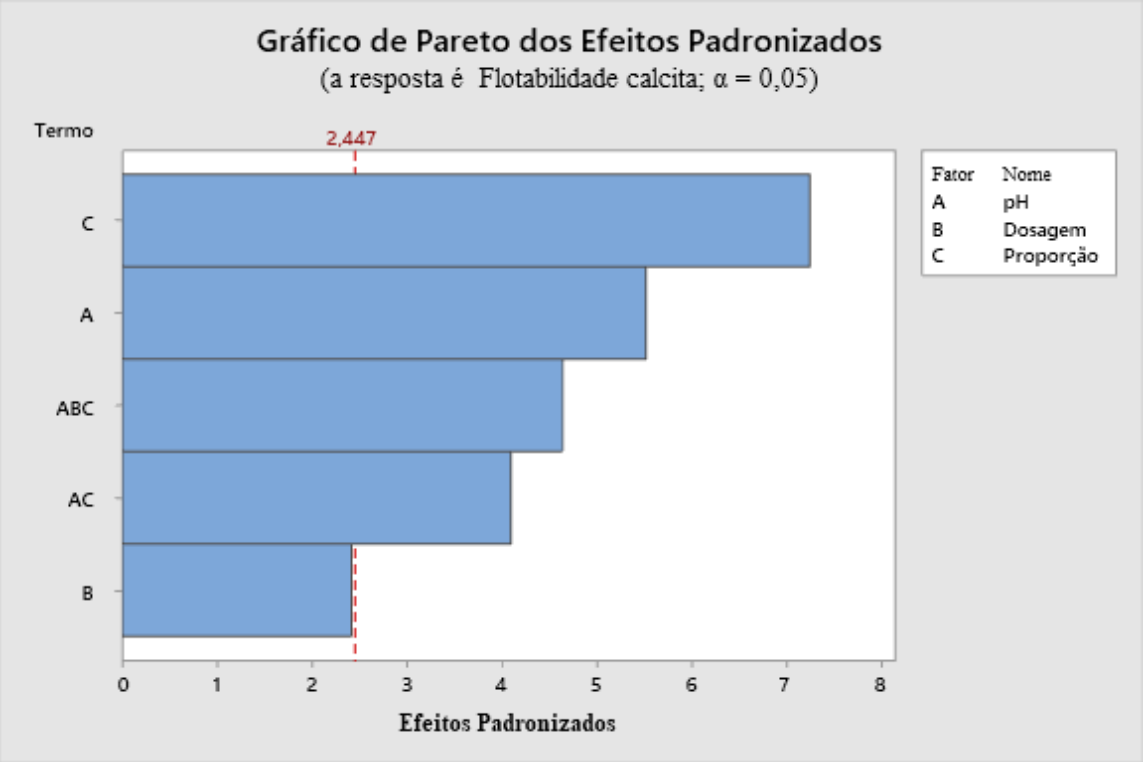

Figura 37: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para calcita

Para a dolomita é possível verificar na Figura 38 que apenas a interação de segunda ordem pH*dosagem não foi significativa na flotabilidade. Com um resultado um pouco diferente da calcita e apatita, o efeito principal pH é o mais expressivo na flotabilidade da dolomita, de forma a impactar positivamente a resposta.

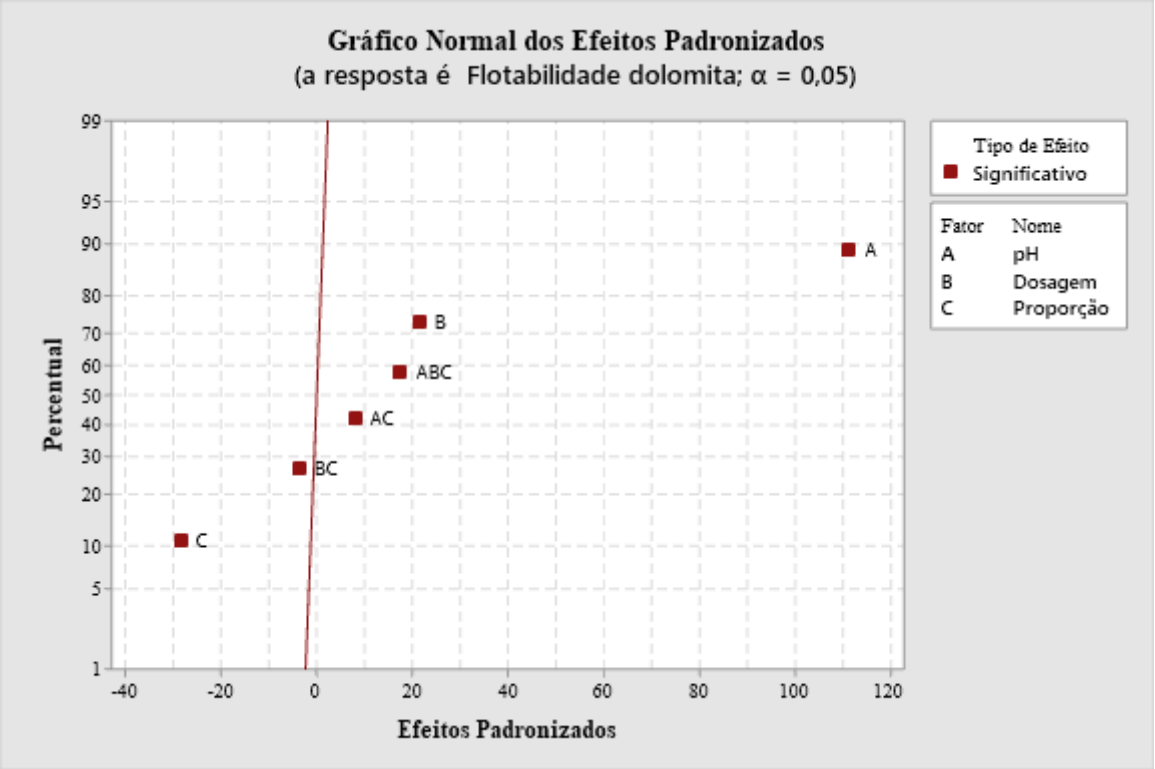

Figura 38: Gráfico de pareto dos efeitos padronizados para dolomita

Analisando a normalidade dos resíduos verifica-se nas Figuras 39, 40 e 41, que o resíduo gerado para os três minerais segue uma distribuição normal, uma vez que o valor-p é maior que o nível de significância de 5%.

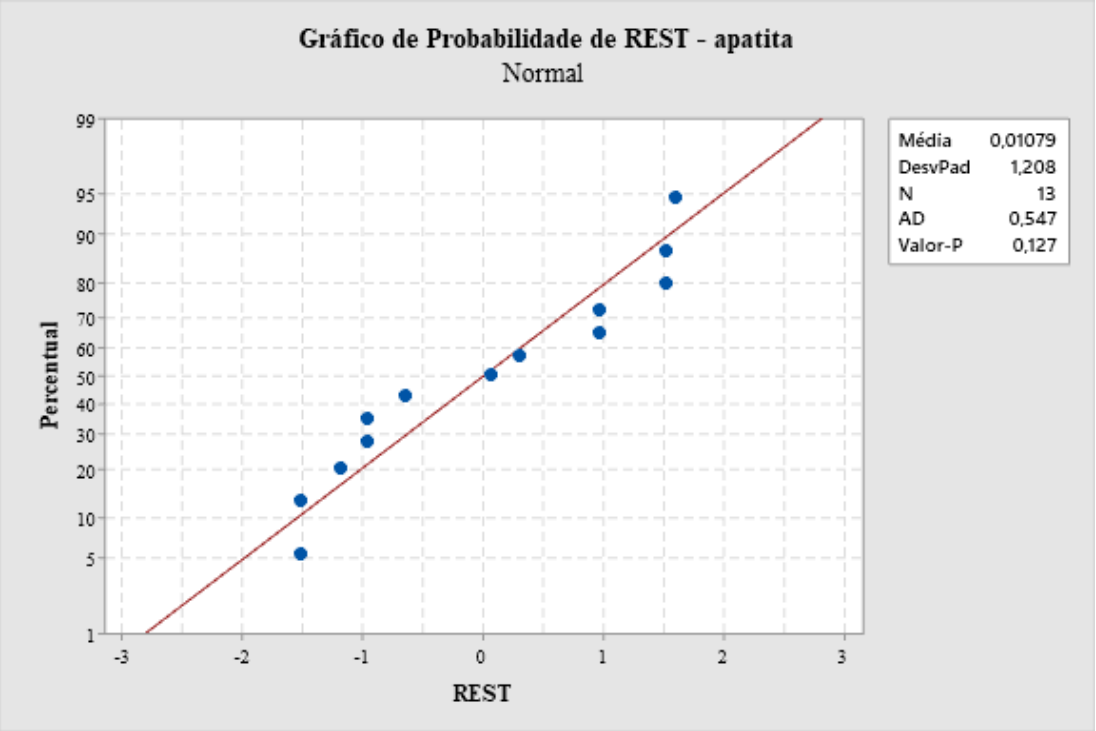

Figura 39: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para apatita

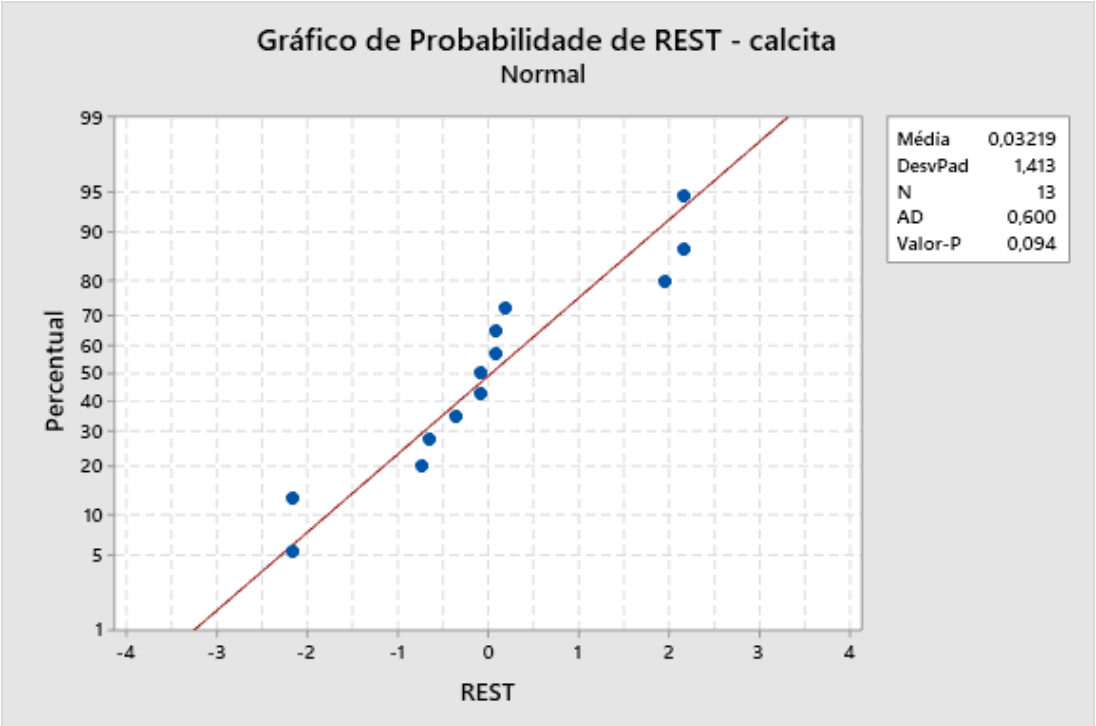

Figura 40: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para calcita

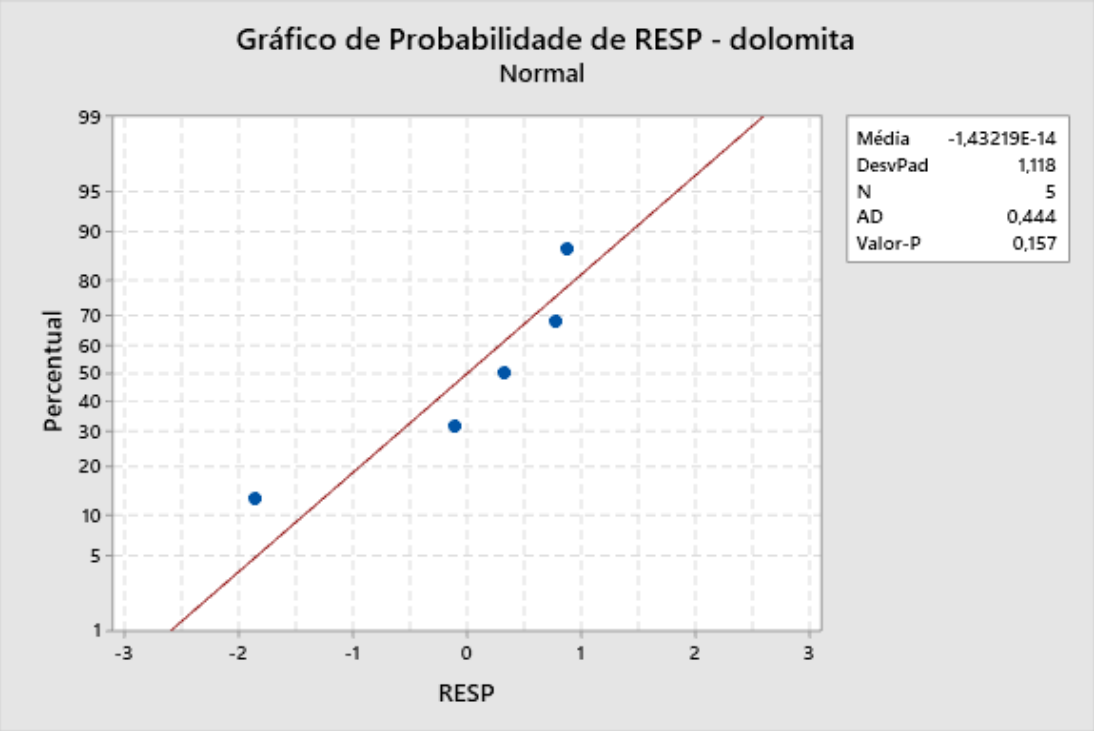

Figura 41: Gráfico de normalidade dos resíduos *studentizados* para dolomita

O gráfico de efeitos principais, mostrado nas Figuras 42, 44 e 46, abordam a análise dos efeitos sozinhos. A reta mais inclinada indica que aquele fator tem maior efeito sobre a resposta, ou seja, quanto mais próximo da horizontal, menor o efeito do fator sobre a flotabilidade. O gráfico de interação demonstra a relação entre os fatores, considerando os níveis e estão dispostos nas Figuras 43, 45 e 47, respectivamente.

Analisando os efeitos principais para a flotabilidade (resposta) da apatita, observa-se na Figura 43 que, para o pH e dosagem, a inclinação é positiva, enquanto para a proporção a inclinação é negativa. Dessa maneira, o pH e dosagem favorecem o aumento da flotabilidade, enquanto a proporção diminui.

Como mostrado na Figura 42, para o pH, ao passar do nível -1 (6,0) para 0 (ponto central - 8,5), houve um aumento da variável da resposta. Aumentando ainda mais o pH para o nível +1 (11,0), a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da apatita é favorecida em pH de 8,5. Esse resultado concorda com ao valor de pH do meio e que os autores Oliveira e Peres (2010) encontraram a máxima flotabilidade da apatita.

Avaliando a dosagem, ao passar do nível -1 (20mg.L^{-1}) para 0 (ponto central – 35mg.L^{-1}), ocorre o aumento na flotabilidade. Aumentando ainda mais dosagem para o nível +1 (50mg.L^{-1}) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da apatita é favorecida na dosagem de 35mg.L^{-1} em pH do meio de 8,5. Esse resultado pode ser atribuído à formação

de hemimicelas. Sabe-se que o excesso de reagentes pode favorecer a formação de micelas ou hidrofobização dos minerais de ganga (OLIVEIRA; PERES, 2010). Para a faixa de pH estudado (4 a 12) a apatita apresenta a superfície carregada negativamente e os valores de pH do ponto isoelétrico foram inferiores a 4 como mostrado na Figura 27. A adsorção do oleato acontece por quimissorção, pois tanto a superfície da apatita como a carga do reagente são negativas, oleato liga-se aos sítios de Ca^{+} da superfície do mineral formando o composto oleato de cálcio, corroborando com o mostrado na Figura 30. Como existem espécies moleculares e iônicas na solução, ocorre a coadsorção do oleato $(RCOO)_2H^{-}$ com essas espécies, reduzindo a repulsão eletrostática entre os grupos polares, formando as hemimicelas (agregados altamente hidrofóbicos) (OLIVEIRA; PERES, 2010).

Explorando a proporção ao passar do nível -1 (100% oleato de sódio) para 0 (ponto central – 50%/50%), houve o aumento na flotabilidade. Aumentando ainda mais proporção para o nível +1 (100% palmitato de sódio) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da apatita é favorecida na proporção de 50% palmitato de sódio e 50% oleato de sódio.

Outra observação a ser feita acerca dos gráficos de efeitos principais, é sobre a inclinação das retas pH, dosagem e proporção. Visualmente a reta da dosagem está mais inclinada, fato que indica que essa variável contribui mais para a flotabilidade, seguida do pH e por último a dosagem. Outra forma de verificar a magnitude de contribuição das variáveis sobre a resposta, é pelo tamanho do comprimento das retas, retas mais compridas, são mais significativas, sendo assim, o comprimento da reta da proporção é visualmente maior que os demais fatores, ou seja, influencia mais a resposta.

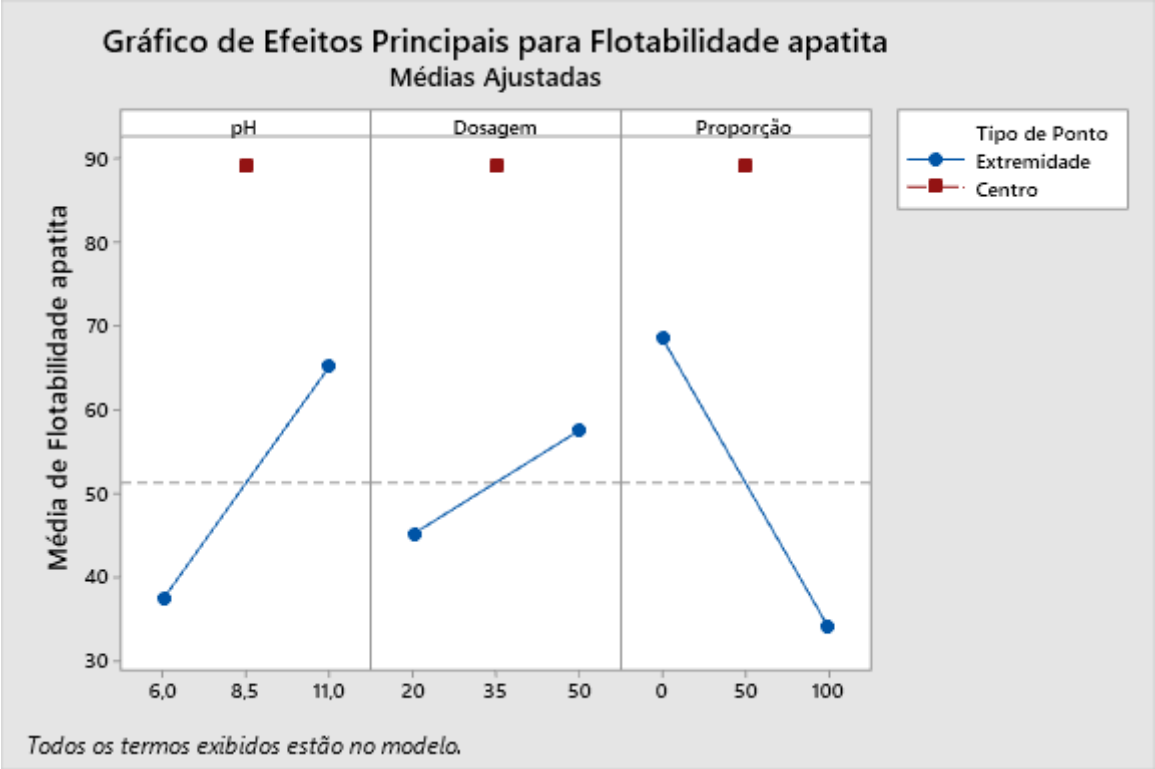

Figura 42: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da apatita

Observação* na proporção 0%, significa 100% oleato e o 100 indica 100% palmitato.

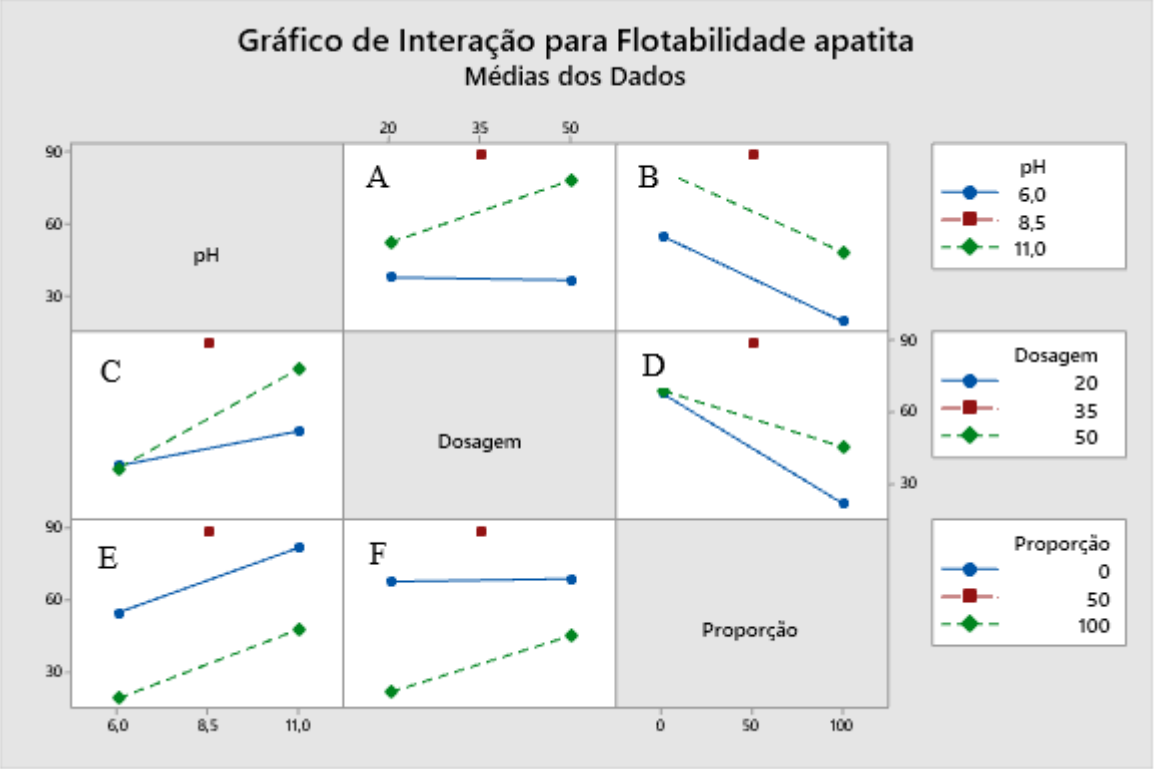

Figura 43: Gráfico de interação entre as variáveis – apatita

Em relação aos efeitos de interação para a flotabilidade da apatita, observa-se que houve interação de segunda ordem entre as variáveis. Das interações apresentadas, a maior interação está entre pH e dosagem (Figura 43-C), e entre as variáveis proporção e dosagem (Figura 43-D), pois as retas se cruzam. Quando as retas são paralelas há o indício de que não há interação entre os fatores.

Na Figura 43-C, ao comparar apenas o nível -1 e +1, verifica-se que a flotablidade é maior ao sair do nível -1 do pH (6,0) para o nível +1 (11,0), ao utilizar a dosagem de 50mg.L^{-1}. Analisando o ponto central nível 0 (pH de 8,5) a flotabilidade é maior. Na Figura 43-D analisando apenas os níveis -1 e +1 a flotabilidade diminui ao sair do nível -1 da proporção (100% oleato de sódio) para o nível +1 (100% palmitato de sódio). A flotabilidade é maior no ponto central nível 0, ou seja, proporção de mistura entre os reagentes utilizando 35mg.L^{-1}.

Analisando os efeitos principais para a flotabilidade (resposta) da calcita, observa-se na Figura 44 que, para o pH, ao passar do nível -1 (6,0) para o nível +1 (11,0), houve um aumento da variável resposta. Essa análise confirma que a flotabilidade da calcita é favorecida em pH de 11,0, logo em pH 6,0 a flotabilidade da calcita cai de aproximadamente 63% para 37%.

Observa-se que a flotabilidade da calcita aumenta à medida que o pH sobe. Provavelmente devido a formação do hidroxi-complexo de cálcio ($CaOH^{-}$) que aumenta até chegar a concentração de máxima flotabilidade em pH 11,0 (OLIVEIRA e PERES, 2010). Como mostrado na Figura 28, a calcita apresenta carga de superfície negativa acima do ponto isoelétrico igual a 7,3 e em contato com o reagente a superfície do mineral tornou mais negativa, comprovando que nessa faixa de pH o reagente adsorve por mecanismo químico.

Avaliando a dosagem, ao passar do nível -1 (20mg.L^{-1}) para o nível +1 (50mg.L^{-1}), a flotabilidade aumenta. Essa análise confirma que a flotabilidade da calcita é favorecida na dosagem de 50mg.L^{-1}.

Explorando a proporção ao passar do nível -1 (100% oleato de sódio) para o nível +1 (100% palmitato de sódio) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da calcita é favorecida ao utilizar o oleato de sódio puro no sistema.

Avaliando o comprimento e a inclinação das retas, visualmente a reta da proporção apresenta o maior comprimento e inclinação, indicando que essa variável contribui fortemente para a flotabilidade, seguida do pH e por último a dosagem.

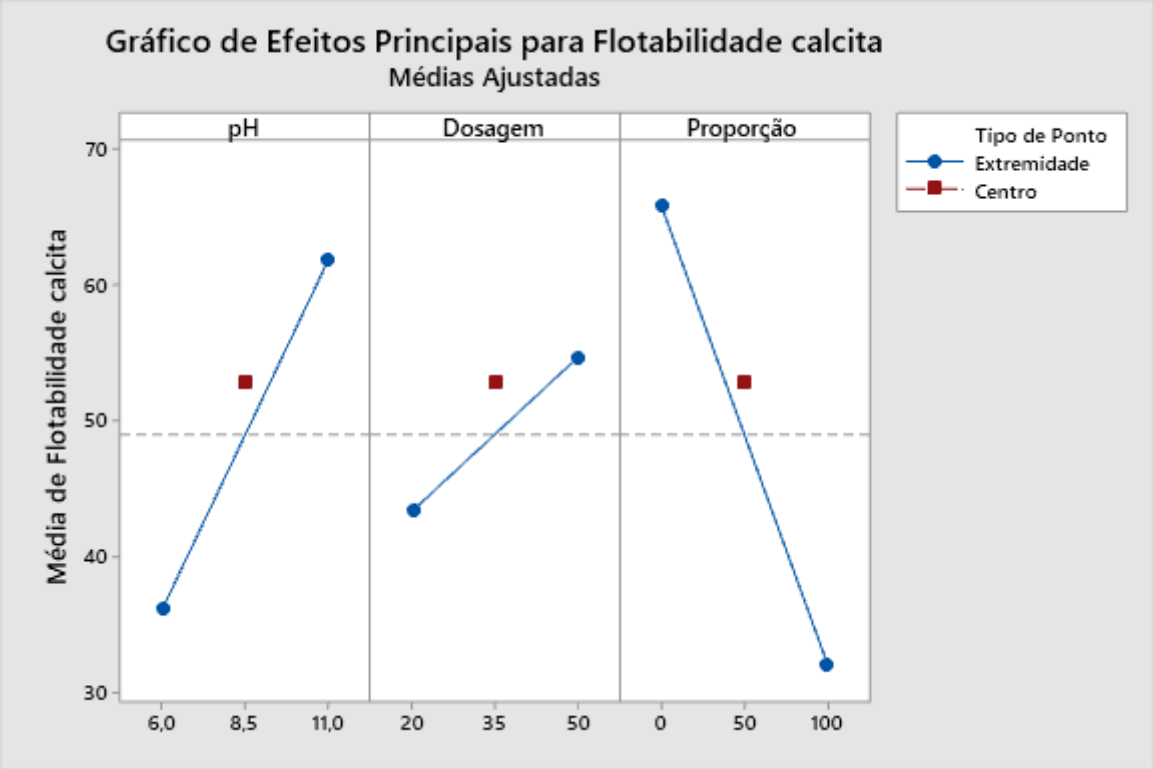

Figura 44: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da calcita

Observação* na proporção 0% significa 100% oleato e o 100 indica 100% palmitato.

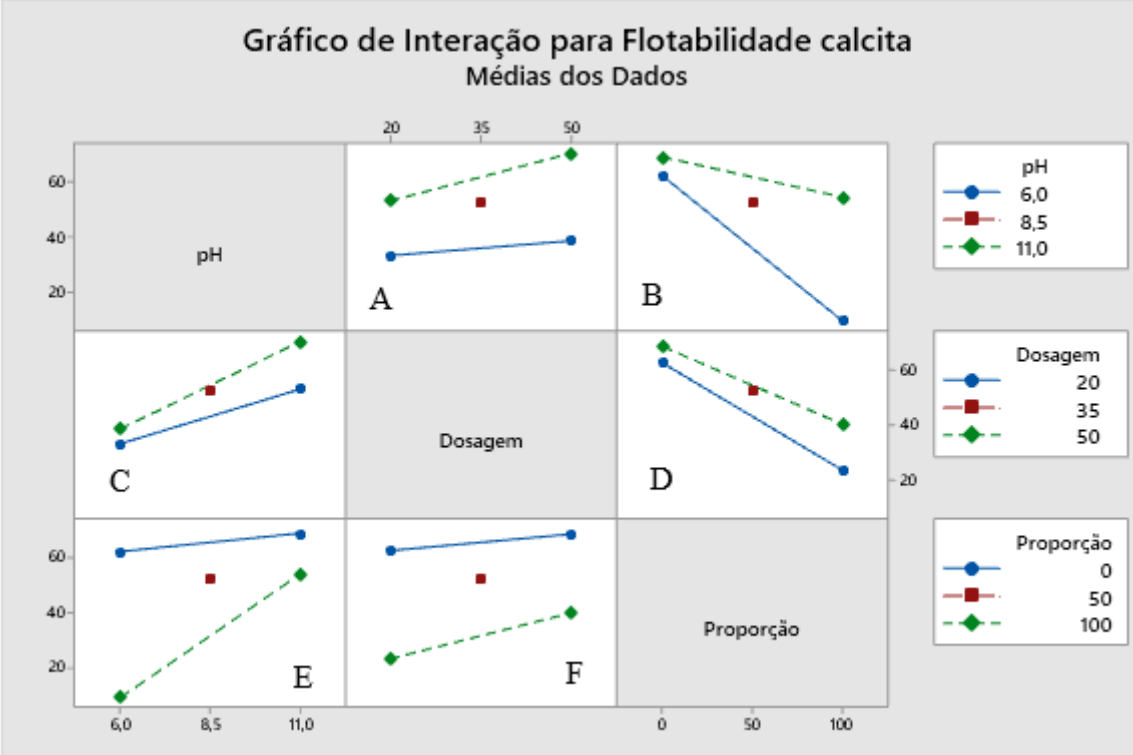

Figura 45: Gráfico de interação entre as variáveis – calcita

Analisando os efeitos de interação para a flotabilidade da calcita consegue observar que há indício de interação de segunda ordem entre as variáveis. Das interações apresentadas, as maiores interações estão entre pH e proporção (Figura 45-B), e entre as variáveis pH e dosagem (Figura 45-C), e proporção e dosagem (Figura 45-D) pois as retas tendem a cruzar.

Analisando os efeitos principais para a flotabilidade (resposta) da dolomita observa-se na Figura 46 que, para o pH, ao passar do nível -1 (6,0) para 0 (ponto central - 8,5), houve um aumento da variável da resposta. Aumentando ainda mais o pH para o nível +1 (11,0) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da dolomita é favorecida em pH de 8,5. A máxima flotabilidade da dolomita foi em pH igual a 8,5, esse resultado diverge do valor obtido por Oliveira e Peres (2010), onde a elevada recuperação da dolomita foi encontrada para pH em torno de 10,5. Como mostrado na Figura 29 abaixo do ponto isoelétrico (11,3), a dolomita em estudo apresenta carga de superfície negativa, mostrando que o mecanismo de interação dos reagentes com a dolomita também é por quimissorção.

Avaliando a dosagem, ao passar do nível -1 (20mg.L^{-1}) para 0 (ponto central – 35mg.L^{-1}), ocorre o aumento na flotabilidade. Aumentando ainda mais dosagem para o nível +1 (50mg.L^{-1}) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da dolomita é favorecida na dosagem de 35mg.L^{-1}.

Explorando a proporção, ao passar do nível -1 (100% oleato de sódio) para 0 (ponto central – 50%/50%), houve o aumento na flotabilidade. Aumentando ainda mais a proporção para o nível +1 (100% palmitato de sódio) a flotabilidade cai. Essa análise confirma que a flotabilidade da dolomita é favorecida na proporção de 50% palmitato de sódio e 50% oleato de sódio.

Analisando o comprimento e a inclinação das retas pH, dosagem e proporção, visualmente a reta do pH é maior, e mais inclinada, indicando que essa variável contribui mais para a flotabilidade da dolomita, seguida da proporção e por último a dosagem.

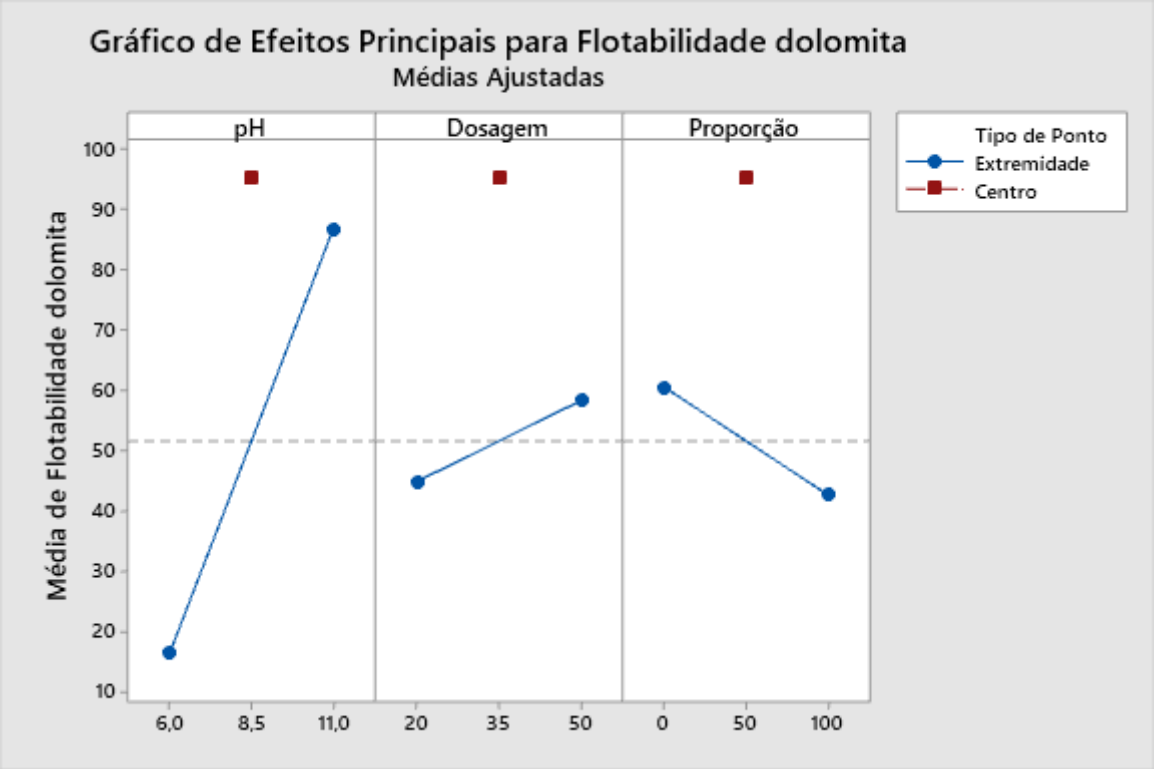

Figura 46: Gráfico de efeitos principais para flotabilidade da dolomita

Observação* na proporção 0%, significa 100% oleato e o 100 indica 100% palmitato.

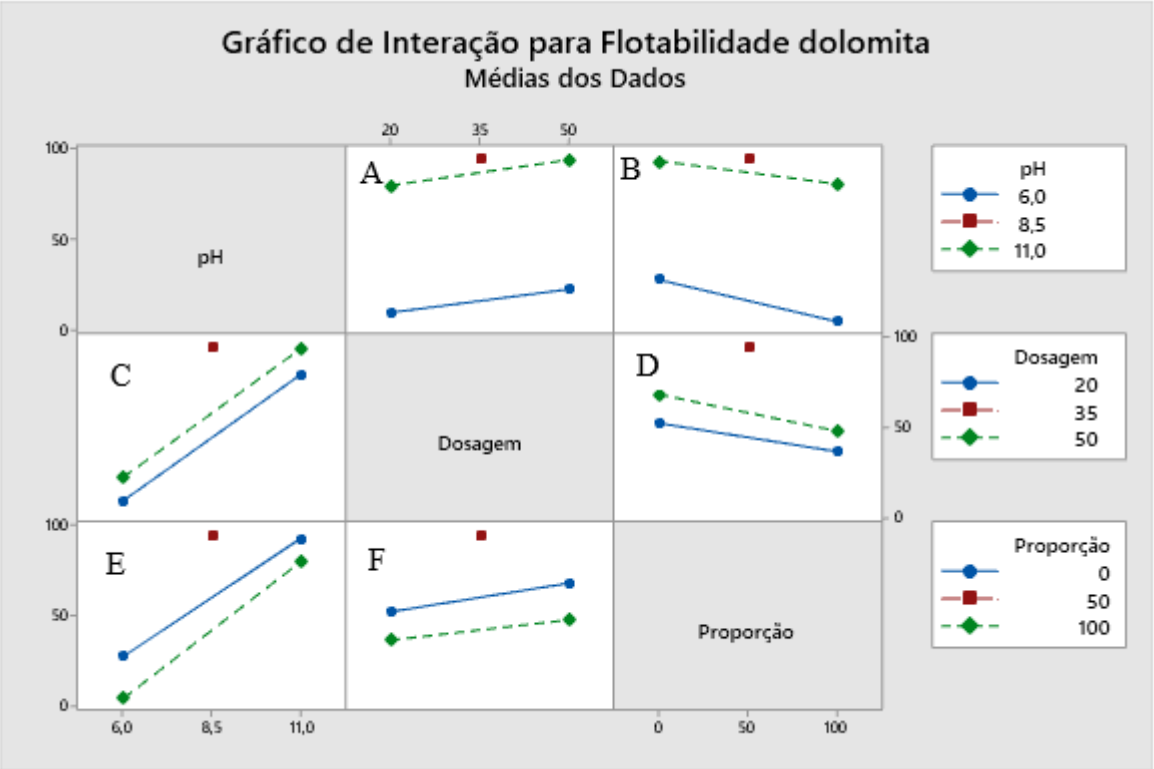

Figura 47: Gráfico de interação entre as variáveis - dolomita

Analisando os efeitos de interação para a flotabilidade da dolomita consegue observar na Figura 48-E que, há indício de interação de segunda ordem entre as variáveis pH e proporção, e dosagem e proporção (Figura 48-D), pois as retas tendem a cruzar.

4.4. Melhores condições (otimização)

De forma a encontrar o máximo e o mínimo de flotabilidade dos minerias, foram obtidos no *Minitab* os cenários ótimos, apresentados na Tabela 14. Tais cenários foram definidos a partir da premissa de maximizar a flotabilidade da apatita e minimizar a flotabilidade dos carbonatos, buscando seletividade no sistema.

Tabela 14: Melhores condições para seletividade

Mineral	pH	Dosagem	Proporção	Flotabilidade	Desejabilidade
Apatita	11,0	50mg.L^{-1}	100% oleato de sódio	89,96%	97%
Calcita	6,0	50mg.L^{-1}	100% palmitato de sódio	4,05%	100%
Dolomita	6,0	50mg.L^{-1}	100% palmitato de sódio	4,57%	100%

Com esses cenários a otimização apresenta como condição para maximizar a flotabilidade da apatita a condição de pH 11,0, dosagem de 50mg.L^{-1}, utilizando oleato puro no sistema, de forma a se obter uma flotabilidade máxima de 89,96%, com desejabilidade de 97%.

Para minimizar a flotabilidade dos carbonatos a condição ideal é em pH 6,0, dosagem de 50mg.L^{-1} utilizando o palmitato de sódio puro, com isso pretende-se obter a flotabilidade mínima de aproximadamente 4% com desejabilidade de 100%.

Assim, tal resultado reforça as condições definidas para os cenários de seletividade apresentados no item 4.2, uma vez que a seletividade se mostra impossibilitada de ser alcançada em um único ensaio, sem a presença de reagentes modificadores. Tais condições seriam o emprego de depressor seletivo para carbonatos, principalmente dolomita, considerando a flotação em um único estágio, ou ainda, a flotação em estágios sequenciais, flotando coletivamente apatita e dolomita em estágio inicial, sendo separados em momento seguinte, a partir de adequações no sistema.

4.5. Avaliação do tempo de condicionamento no desempenho das condições otimizadas para apatita calcita e dolomita

Para verificar se existe influência do tempo de condicionamento sobre a flotabilidade dos minerais foi realizada uma análise de variância utilizando o método *Tukey*, por meio do software *Minitab*, representada nas Tabelas 15 e 16. A Tabela 15 se refere a condição de otimização em pH 11,0 utilizando 100% de oleato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}. A Tabela 16 faz referência a condição de otimização em pH igual a 6,0 também utilizando 100% de palmitato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}. Tais condições foram definidas a partir da otimização apresentada no item 4.4. Para os tempos de condicionamento do coletor, foram considerados 1min e 5 min.

Tabela 15: Informações de agrupamento usando método de *Tukey* e confiança de 95% - 1ª otimização

Condição de otimização em: pH 11,0 utilizando 100% de oleato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}			
Mineral	**Ensaio**	**Tempo de condicionamento**	**Média de agrupamento**
Apatita	1	5 min	92,2473 A
Apatita	2	1 min	89,5163 A
Calcita	1	5 min	81,2059 A
Calcita	2	1 min	69,5351 A
Dolomita	1	5 min	94,7104 A
Dolomita	2	1 min	92,3571 A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Tabela 16: Informações de agrupamento usando método de *Tukey* e confiança de 95% - 2ª otimização

Condição de otimização em: pH igual 6,0, utilizando 100% de palmitato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}			
Mineral	**Ensaio**	**Tempo de condicionamento**	**Média de agrupamento**
Apatita	1	5 min	21,7446 A
Apatita	2	1 min	20,3412 A
Calcita	1	5 min	7,2360 A
Calcita	2	1 min	6,1442 A
Dolomita	1	5 min	7,7441 A
Dolomita	2	1 min	6,2954 A

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes

Observa-se nas Tabelas 15 e 16 que, os tempos de condicionamento são significativamente iguais, pois as médias das duplicatas compartilham a mesma letra. Logo os ensaios nas condições otimizadas, avaliando o tempo de condicionamento em 5 minutos e em 1 minuto para os reagentes são estatisticamente iguais.

Levando essa discussão para o cenário laboratorial, ao reduzir-se o tempo de condicionamento, mais ensaios podem ser realizados ao longo do dia. Aumentar a quantidade de ensaios em um curto intervalo de tempo, proporciona validar em tempo hábil, modelos matemáticos ou previsões baseadas em teorias, favorecendo a tomada de decisão, a fim de tornar possível ajustes para atender especificações e padrões requeridos.

Em resumo, ampliar a quantidade de ensaios realizados em um mesmo intervalo de tempo, contribui para o aumento das informações nos banco de dados, uma vez que, os ensaios laboratoriais permitem simular condições reais de operação antes da implementação em larga escala (usina), onde alterações de processo podem ser arriscadas e caras. Olhando para o cenário industrial, também ao otimizar o tempo de condicionamento, pode resultar em um aumento na produção, ao permitir que mais material seja processado em um mesmo período de tempo

Ao interpretar os resultados, as conclusões podem sintetizar e facilitar o fechamento do trabalho. Com o intuito de resumir todas as discussões aqui apresentadas, e informar se os objetivos da pesquisa foram atingidos, o capítulo 5, traz uma síntese dos resultados, destacando os principais pontos e o alcance dos objetivos.

5. CONCLUSÃO

A partir dos resultados apresentados, juntamente com a análise estatística, o objetivo de avaliar a flotabilidade da apatita, calcita e dolomita utilizando ácidos graxos puros e em mistura foi alcançado. Pode-se concluir que as proporções dos ácidos graxos influenciam a flotabilidade dos minerais.

As caracterizações dos minerais mostraram que a apatita e calcita apresentam pureza de 99% e a dolomita de 96%. A apatita apresentou potencial zeta negativo para a faixa de pH entre 4,0 e 12,0 indicando ponto isoelétrico inferior a 4. Na presença dos reagentes ocorre o aumento da carga residual negativa, esse mesmo comportamento é observado para a calcita e dolomita, entretanto a calcita apresentou ponto isoelétrico próximo a 7,3 e a dolomita próximo a 11,3. Abaixo de 7,3 a calcita apresentou superfície positiva e acima negativa. Para a dolomita o efeito foi inverso, abaixo de 11,3 a superfície foi negativa e acima positiva.

Os ácidos oleico e palmítico apresentaram caracterização similar à composição fornecida pelos fabricantes, onde o estudo mostrou elevada pureza dos mesmos. O ácido oleico é composto principalmente pelo ácido oleico (88%) e o ácido palmítico é majoritariamente constituído por ácido palmítico (95%).

A partir da extensão da reação de neutralização dos ácidos graxos em sais de sódio (oleato de sódio e palmitato de sódio). A extensão da saponificação mostrou que a reação foi realizada com efetiva conversão de ácido graxo em sal graxo devido à presença dos picos de carboxilado (banda 1.558cm^{-1}) e ausência das bandas 1.744cm^{-1} e 1.711cm^{-1}, características de triglicerídeos e ácidos graxos livres contidos em óleos e gorduras.

Ainda, os espectros para apatita, calcita e dolomita puros e após o condicionamento, evidenciaram a efetividade da adsorção do coletor sobre as partículas, uma vez que foram identificadas as bandas 1.540cm^{-1} e 1.575cm^{-1}, indicando presença do composto carboxilato de cálcio.

A flotabilidade máxima da apatita (92,00%) foi obtida em pH igual a 11,0, utilizando o oleato de sódio puro no sistema na dosagem de 50$mg.L^{-1}$. A dolomita apresenta comportamento semelhante ao da apatita, com flotabilidade máxima de 95,96%. Já a calcita a condição de máxima flotabilidade (76,67%) foi em pH igual a 11,0 e utilizando apenas o palmitato de sódio na concentração de 50$mg.L^{-1}$.

A condição de seletividade pode ser obtida em: i. realizar a flotação em dois estágios, sendo estes, estágio inicial em pH igual a 8,5, utilizando a mistura dos reagentes na dosagem

de 35mg.L^{-1} e na sequência aumenta o pH para 11,0, recuperando a dolomita; ii. pH igual a 11,0, 100% de oleato de sódio na dosagem de 50mg.L^{-1}. Assim, tem-se a máxima flotabilidade da apatita sendo necessário utilizar depressores para carbonatos.

Analisando os efeitos principais, para a flotabilidade da apatita e calcita, a proporção é a variável que tem o efeito mais forte, sendo seu efeito negativo sobre a resposta, sua contribuição de 25,56% e 39,11%, respectivamente. Com um resultado um pouco diferente da calcita e apatita, o efeito principal pH é o mais expressivo na flotabilidade da dolomita, de forma a impactar positivamente na resposta. O pH contribui 57,98% na flotabilidade da dolomita.

Em relação aos efeitos de interação, para a flotabilidade da apatita, calcita e dolomita, consegue-se concluir que houve interação de segunda e até mesmo de terceira ordem entre as variáveis. Para o sistema da apatita, as interações pH*dosagem e proporção*dosagem foram significativas. Para a calcita as interações pH*proporção e pH*dosagem*proporção foram significativas. E para dolomita as interações pH*proporção, dosagem*proporção e pH*dosagem*proporção foram significativas.

Em relação a otimização a condição ótima para maximizar a flotabilidade da apatita, de forma a obter uma desejabilidade de 100% e com flotabilidade de 89% foi em pH 11,0, dosagem de 50mg.L^{-1}, utilizando 100% de oleato de sódio. Para minimizar a flotabilidade dos carbonatos a condição ideal foi em pH 6,0, dosagem de 50mg.L^{-1} utilizando o palmitato de sódio puro, com isso pretende-se obter a flotabilidade mínima de aproximadamente 4% com desejabilidade de 100%.

Para a análise de variância do tempo de condicionamento em 5 minutos e em 1 minuto, para as condições otimizadas, conclui-se que estatisticamente as médias foram iguais.

Diante dos resultados levantados e da discussão descrita, fica evidente a relevância de compreender como as variáveis, pH, dosagem e proporção dos ácidos graxos: oleico e palmítico, afetam a flotabilidade da apatita, calcita e dolomita. A proporção mostrou ser a variável que mais afeta a flotabilidade da apatita e calcita, seguida do pH, para a dolomita a ordem de influência é o inverso. A condição de ponto central mostrou ser uma excelente alternativa para obter a seletividade entre os minerais. Estudo em escala bancada respeitando esse cenário, podem ser realizados como trabalhos futuros.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar a otimização do processo aplicando a metodologia de superfície de resposta para avaliar a flotabilidade da apatita e dolomita;
- Com as condições otimizadas, aplicá-las aos ensaios de bancada, para avaliar a seletividade;
- Avaliar outras proporções dos ácidos estudados, também avaliar outros ácidos graxos;
- Avaliar cenários de seletividade em escala bancada de acordo com as condições apresentadas na Tabela 10.

REFERÊNCIAS

ABIOVE - Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais. **Estatísticas**. São Paulo. 2022. Disponível em: https://abiove.org.br/estatisticas/. Acesso em: 21 out. 2023.

ANDA – Associação Nacional para Difusão de Adubos. **O Uso de Fertilizantes Minerais e o Meio Ambiente.** Tradução. 2018. Disponível em: chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://anda.org.br/wp-content/uploads/2018/10/OUsodeFertilizantesMinerais.pdf. Acesso em: 21 out. 2023.

AMIN, M. M. **A Amazônia na geopolítica mundial dos recursos estratégicos do século XXI**. Revista Crítica de Ciências Sociais. 2015, v.107, p. 17-38. Disponível em: https://journals.openedition.org/rccs/5993. https://doi.org/10.4000/rccs.5993.

ALMEIDA, A. S., VIEIRA, I. C. G., MOURA, N., LEES, A. C. **Heterogeneity of tree diversity and carbon stocks in Amazonian oil palm landscapes.** 2020, v. 13, n.1, p-105-113. https://doi.org/10.1080/17550874.2019.1710616.

ARAÚJO, A. C. de; GALERY, R.; VIANA, P. R. M.; ARENARE, D. S. **Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica.** In: XXI – Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. 2005. Natal - RN. Anais... Natal, 2005. p 325-332.

BALTAR, C. A. M. Flotação no Tratamento de Minério. 2. ed. Rio de Janeiro: Universitária-UFPE; 2008. **Coletor**; p .77-110.

BALTAR, C. A. M. Flotação no Tratamento de Minério. 2. ed. Rio de Janeiro: Universitária-UFPE; 2008. Espumante; p .114-131.

BALTAR, C. A. M. Flotação no Tratamento de Minério. 23. ed. Recife: Universitária-UFPE; 2021. Flotação; p .55-87.

BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A. P. (Org.). **A flotação no Brasil.** São Paulo: Signus, 2006. p. 83-122.

BARROS, L. A. F.; FERREIRA, E. E.; PERES, A. E. C. **Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore**. Minerals engineering; 2008, v.21, p. 994-999.

BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A. P. (org.). **A flotação no Brasil**. São Paulo: Signus, 2009. p. 97-144.

BARROS NETO, B., SCARMINIO, I. S. E BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria**. 3ª ed. Campinas, SP: UNICAMP, 2007.

BARANSKA, M. **Identificação e quantificação de planta valiosa substâncias por espectroscopia ir e raman.** Espectroscopia vibracional; 2007, v. 43, n.1, p. 13–25. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2006.06.001.

BRAGA, A. S; PINTO, T. C. S.; MATAI, P. H. L. S.; LEAL FILHO, L. S. **Concentração micelar crítica e concentração crítica de coaslescência de reagentes de flotação.** Holos; 2015. Disponível em: https://www2.ifrn.edu.br/ojs/index.php/holos/article/view/3824/1281. Doi: 10.15628/holos.2015.3824 . Acesso em: 25 nov. 2023.

BERNE, B. J., PECORA, R. **Dynamic Light Scattering: With Applications to Chemistry, Biology, and Physics**. Dover Publications. 2000.

BRYMAN, A. **Social Research Methods**. Oxford University Press. 2012.

BROWN, C. J. **Dolomite. In Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America.** 2018.

BOCKRIS, J. O. M., REDDY, A. K. N. **Modern Electrochemistry**. Springer. 2018.

CARNEIRO, A. A. **Avaliação de diferentes tipos de amido na flotação aniônica direta de minério fosfático sílico carbonatado.** 2019. (Tese de conclusão de curso) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá-MG, 2019. Disponível em: https://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/tcc/monografias-defendidas/. Acesso em: 13 jun. 2022.

CASILDA, C. V., MUL, G., FERNANDEZ, J. F, RUBIO, M. F., BAÑARES, M. A. **Monitoramento da síntese catalítica de carbonato de glicerol por espectroscopia FTIR de reflexão total atenuada em tempo real.** Catálise Aplicada A: Geral. 2001. p. 409–410, 106–112. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.09.036.

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**. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

CHAVES, L. **Amazônia tem 10% da biodiversidade do planeta e é a peça-chave para garantia de metas da COP15**. [página de internet]. Dezembro, 2022 Disponível em: https://infoamazonia.org/2022/12/15/cop15-amazonia-biodiversidade/. Acesso em: 16 ago. 2023.

CHULA, A. M. D. **Caracterização mineralógica do minério fosfático da mina de tapira - mg**. 2004. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas - Escola de engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte-MG, 2004. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/buos-8dvh86. Acesso em: 7 jan. 2022.

CORNEJO, C.; BARTORELLI, A. **Minerais e pedras preciosas do Brasil**. Primeira Reimpressão. São Paulo: Solaris edições culturais; 2014.

CORREIA, J. C. G.; LEAL FILHO, L. S. **Estereoquímica de polissacarídeos e sua influência na seletividade da separação apatita/calcita por flotação aniônica direta.** Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP. 2001.

CUNICO, M.W. M.; CUNICO, M. M.; MIGUEL, O. G.; ZAWADZKI, S. F.; PERALTA-ZAMORA, P.; VOLPATO, N. **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.** Visão Acadêmica. 2008, v. 9, p.23-32.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. **Estrutura dos divisores de amido e sua relação com propriedades físico-químicas.** Ciência Rural. 2009, v. 39, n. 3. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0103-84782009005000003.

DEBYE, P., HÜCKEL, E. **The theory of electrolytes.** I. Lowering of freezing point and related phenomena." Physikalische zeitschrift. 1923;24:185-206.

DEER, W. A.; HOWIE, R. A., ZUSSMAN, J. **Minerais constituintes das rochas – uma introdução**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1981. p. 558.

DOE, B. (2018). **Intermolecular Forces and Physical Adsorption**. Journal of Physical Chemistry C. 2018, v. 122, n. 20, p. 10914-10924.

DRAPER, N. R., SMITH, H. **Applied Regression Analysis.** 3ª ed. Canada: John Wiley & Sons, 1998.

EL SHALL, H.; ZHANG, P.; ABDEL-KHALEK, N.A.; EL-MOFTY, S. **Beneficiation Technology of Phosphate: Challenges and Solutions**, Minerals & Metallurgical Processing. 2004, v. 21, n. 1, p.17-26.

FAS. **Soluções para a sustentabilidade: Óleos vegetais.** [Página de internet]; 2023. Disponível em: https://fas-amazonia.org/publicacao/oleos-vegetais/. Acesso em: 15 out. 2023.

FERREIRA, R. A. **Testes de normalidade: Um estudo comparativo.** 2022 (Trabalho de conclusão de curso) - Departamento de Estatística – Universidade Federal de Fluminense, Niterói-RJ, 2022. Disponível em: https://app.uff.br/riuff/bitstream/handle/1/30229/tcc_20221_AmandaRamalhoFerreira_216054067.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Acesso em: 15 mai. 2024.

FUERSTENAU, M.C.; PALMER, B.R. **Anionic Flotation of Oxides and Silicates.** Flotation A.M. Gaudin Memorial. 1976, v. 1, p. 148-196.

GALDÁMEZ, E. V. C. **Aplicação das técnicas de planejamento e análise de experimentos na melhoria da qualidade de um processo de fabricação de produtos plásticos**. 2022. (Tese de Mestrado em Engenharia de Produção) - Escola de Engenharia da Universidade de São Paulo, São Carlos-SP, 2022. Disponível em: https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/18/18140/tde-18112002-090421/publico/Galdamez.pdf. Acesso em: 14 ago. 2024.

GEOCÊNCIAS. **Apatita.** [página de internet]. São Paulo: Copyright; 2023. Disponível em: https://didatico.igc.usp.br/minerais/fosfatos/apatita/. Acesso em: 03 dez. 2023.

GUIMARÃES, R. C., ARAUJO, A. C., PERES, A. E. C. **Reagents in igneous phosphate ores flotation.** Minerals Engineering. 2005, v. 18, p. 199-204.

GUIMARÃES, R. C.; PERES, A. E. C. Máquina de flotação. **Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP**. São Paulo, 1995.

HUNTER, R. J. **Zeta Potential in Colloid Science: Principles and Applications. Academic Press.** 1981.

HANUMANTHA R., K., FORSSBERG, K.S.E. Mechanism of fatty acid adsorption in salt-type minerals flotation. **Minerals Engineering.** 1991, **v.** 4, n. 7-11, p. 879-890.

HANNA, M.S.; SOMASUNDARAN, P. **Flotation of Salt-Type Minerals.** Flotation, A.M. Gaudin Memorial. 1976, p. 197-272.

HANUMANTHA R., K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG, E. **Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier**. International Journal of Mineral Processing.1989, v. 26, p. 123-140.

JOHNSON, A. **Dolomite in Sedimentary and Diagenetic Environments.** In Reviews in Mineralogy & Geochemistry.2016, v. 83, v.1, p. 179-216.

JORDENS, A.; CHENG, Y. P.; WATERS, K. E. **A review of the beneficiation of rare earth element bearing minerals**. Minerals Engineering. 2012, v. 41, p. 97–114. Disponível em: http://dx.doi.org/10.1016/j.mineng.2012.10.017.

JUÁREZ, V. P., MATIOLO, E., BROCCHI, E. **Estudo de microflotação de molibdenita caclcopirita usando o modificador ácido tioglicolico como depressor.** In: XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2017 Out 23-27; Belém-PA. Disponível em: https://www.cetem.gov.br/antigo/images/congressos/2017/CAC0045-00-17.pdf. Acesso em: 16 de ago. 2023.

KLEIN, C. DUTROW, B. **Manual de ciências dos minerais**. Tradução e revisão técnica: Rualdo Menegat. 23 ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.

KOU, J., TAO, D., XU, G., 2010. **Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D**. International Journal of Mineral Processing. 2010, v. 95 n. 1-4, p. 1–9. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.minpro.2010.03.001.

KOTHARI, C. R. **Research Methodology: Methods and Techniques**. New Age International. 2004.

LEAL FILHO, L. de S. **A Seletividade na Separação Apatita/Silicatos por Flotação**: **Subsídios para a Solução de Problemas Tipicamente Brasileiros.** 1999. (Tese Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1999.

LEVINE, D. M; BERENSON, M.L; STEPHAN, D. **Estatística: teoria e aplicações.** Trad. por Teresa Cristina Padilha de Souza e Sergio da Costa Cortes. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos (LTC): 1998.

LIMA, N. P. **Avaliação do processo de flotação para diferentes frações granulométricas.** 2010. (Tese de Doutorado) - Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerias, Belo Horizonte-MG, 2010. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/bitstream/1843/BUOS-8TFN7Y/1/tese_neymayer_revfinal.pdf. Acesso em: 25 nov. de 2023.

LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. Introdução ao Tratamento de Minérios. In: LUZ, A. B; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

LUZ, J. A. M. **Flotação aniônica de rejeito itabirítico: estudo de reagentes alternativos e modelamento polifásico do processo.** 1996. (Tese de Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais; Belo Horizonte, 1996.

MARTINS, R. L., OLIVEIRA, P. S., SANTOS, G. O., SANTOS, A. M. A., PAIVA, A. H. L., SANTOS, L. H. **Estudo de coletores para apatita obtidos via saponificação/neutralização alcoólica**. In: XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa; 2019 Nov 4-8, Belo Horizonte-MG.

MONTGOMERY, D. C. **Design and Analysis of Experiments.** Nova Iorque, EUA: Wiley. 1991.

MONTE, M. B., PERES, A. E. C. **Química de Superfície na Flotação.** In: LUZ, A. B; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: CETEM, 2004.

MONTE, M. B., PERES, A. E. C. **Química de Superfície na Flotação.** In: LUZ, A. B; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. 5ª ed. Rio de Janeiro: CETEM, 2010.

NASSER JUNIOR, R.; PRETTI, L. A. **Análise dos resíduos na regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados ordinários.** In: XXI COBREAP; 2021 Nov 9-12. (Trabalho de Avaliação). Goiânia-GO, 2021. Disponível em: https://ibape-nacional.com.br/biblioteca/wp-content/uploads/2021/11/17-An%C3%A1lise-dos-Res%C3%ADduos-na-Regress%C3%A3o-Linear-M%C3%BAltipla-pelo-M%C3%A9todo-dos-M%C3%ADnimos-Quadrados-Ordin%C3%A1rios.pdf. Acesso em: 12 de mai. 2024.

NEWMAN, J.; BALSARA, P. N. **Electrochemical Systems**. Wiley 2012, p. 628.

NEVES, M. V. **Microflotação de Apatita com Injeção de Dióxido de Carbono, Gás Nitrogênio e Ar Comprimido.** [Trabalho de Conclusão de Curso] Araxá-MG: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018 [acesso em 01 jul. 2023]. Disponível em: http://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/tcc/monografias-defendidas/.

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

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. **Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite**. Colloids and Surfaces. 1985, v. 15, p. 295-307.

OLIVEIRA, M. S. **Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita**. 2004. (Tese de Mestrado) - Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia-MG, 2004.

OLIVEIRA, M. dos S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado***:* Estudo Fundamental. 2007. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007. Disponível em: http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/MAPO-7REMKR. Acesso em: 10 jan. 2023.

OLIVEIRA, M. S.; SOUZA, M. D. **Tratamento de Minérios.** CEFET/MG. Araxá, 2008.

OLIVEIRA, M. S.; PERES, A. E. C. **Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio**. Revista Escola de Minas. 2010, v. 63, n. 3, p. 551-557.

PACHÊCO, C. A. T.; SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; ALVES, B. E. Macaúba's pulp oil as collector in apatite froth flotation. In: **International Mineral Processing Symposium**, 2014.

PERALTA ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por que otimização multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental. 2005, v. 10, n. 2, p.106-110.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. **A flotação como operação unitária no tratamento de minérios.** In: CHAVES, A. P. (Org.). A flotação no Brasil. São Paulo: Signus, 2006. p. 1-29.

PENG, F. F., GU, Z. **Processing florida dolomite phosphate pebble in double reverse fine flotation process.** Minerals and Metallurgical Processing. 2005, v. 22, n. 1, p. 23-30.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B, **Óleos e gorduras: aplicações e implicações**. Revista Analytica 2007, v. 27. Disponível em https://cursos.unipampa.edu.br/cursos/engenhariadealimentos/disciplinas/files/2008/04/art07.pdf. Acesso em: 13 nov. 2023.

REETZ, F. Harold. F**ertilizantes e seu uso eficiente**. São Paulo-SP: Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA): A tradução: Alfredo Scheid Lopes. 2017. Disponível em: https://www.ufla.br/dcom/wp-content/uploads/2018/03/Fertilizantes-e-seu-uso-eficiente-WEB-Word-Ouubro-2017x-1.pdf. Acesso em: 10 ago. 2022.

REIS, J. L. M., SILVA, F. L., PEREIRA, C. A. **Variáveis de microflotação analisadas estatisticamente**. Holos. 2016, v. 7, n. 32, p. 40-50. Disponível em: doi: 10.15628/holos.2016.4340.

RODRIGUES, D. **Otimização de um método analítico para determinação de ácidos graxos em plasma sanguíneo de rato**.2015. (Tese de Conclusão de Curso) – UNESP, Bauru-SP, 2015 Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/124302/000832143.pdf?sequence=1. Acesso em: 17 de ago. 2023.

RODRIGHERO, M. B.; BARTH, G. CAIRES, E. F. **Aplicação superficial de calcário com diferentes teores de magnésio e granulometrias em sistema de plantio direto**. Scielo. 2015, v. 39, n. 6, p. 1724-1736. Disponível em: https://doi.org/10.1590/01000683rbcs20150036. Acesso em: 5 mai. 2023.

RUSSEL, W. B., SAVILLE, D. A., SCHOWALTER, W. R. **Colloidal Dispersions. Cambridge University Press**. 1989.

SANTOS, A, M, A. **Avaliação de reagents na flotação direta de minério fosfático, utilizando planejamento fatorial completo.** 2021. (Tese de Conclusão de Curso) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá-MG, 2021. Disponível em: https://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/tcc/monografias-defendidas/. Acesso em: 31 maio. 2024.

SANTOS, G. O. **Estudo da flotabilidade da apatita empregando óleo de patauá e oleato de sódio como coletores utilizando planejamento fatorial**. [Tese de Conclusão de Curso]. Araxá: Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá – MG; 2019 [acesso em: 13 jun. 2022]. Disponível em: < https://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/tcc/monografias-defendidas/>.

SANTOS, L. H. **Minérios Fosfáticos ígneos com Ganga Carbonática: Estudos Fundamentais.** 2022. (Tese de Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte; 2022. Disponível em: https://repositorio.ufmg.br/handle/1843/50367. Acesso em: 20 mai. 2023.

SANTOS, R. K. **Utilização de nanocelulose como reagente na flotação de apatita e calcita.** 2020. (Tese de Conclusão de Curso) - Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá-MG; 2020. Disponível em: https://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/wp-content/uploads/sites/170/2020/03/TCC_-Rafaeli-Santos.pdf. Acesso em: 13 jun. 2023.

SANTOS, L. H.; SANTOS, A. M. A.; MAGALHÃES, L. F.; FONSECA, T. S; SILVA, G. R. S.; PERES, A. E. C. **Synergetic effects os fatty acids in amazona oil-based collectors for phosphate flotation**. ElSevier. 2022, v. 191. Disponível em: https://doi.org/10.1016/j.mineng.2022.107932

SAMPAIO, J.A.; ALMEIDA, S. L. M. de. **Calcário e Dolomito.** In: LUZ, A. B.; LINS, F. A. F. **Rochas E minerais industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 363-391.

SILVA, N. T. P. **Determinação da concentração micelar crítica a partir de medidas de condutividade e tensão superficial.** 2014 (Tese de Conclusão de Curso) - Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará, Marabá-PA, 2014. Disponível em: https://repositorio.unifesspa.edu.br/bitstream/123456789/438/1/TCC_Determina%C3%A7%C3%A3o%20da%20concentra%C3%A7%C3%A3o%20micelar.pdf. Acesso em: 25 nov. 2023.

SILVA, L. S. S. **Comparação de Técnicas de microflotação: tubo de Hallimond e célulca de fuerstenau.** 2018. (Tese de Conclusão de Curso) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2018. Disponível em: https://www.monografias.ufop.br/bitstream/35400000/1565/6/MONOGRAFIA_Compara%c3%a7%c3%a3oT%c3%a9cnicasMicroflota%c3%a7%c3%a3o.pdf. Acesso em: 16 ago. 2023.

SILVA, A. C. SILVA, E. M. S., ROCHA, T. W. P. **Microflotação de apatita utilizando óleo da castanha de macaúba como coletor.** Tecnol. Metal. Mater. Miner.2015, v. 12, n 2, p.146-152.

SMITH, A. **Physical Adsorption: Reversible Interaction of Gases and Vapors with Solids. Wiley**. 2017.

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

SOARES, R. A. L; NASCIMENTO, R. M. PASKOCIMAS, C.A. CASTRO, R. J. S. **Avaliação da adição de dolomita em massa de cerâmica de revestimento de queima vermelha**. Scielo. 2014, v. 60, n. 356, p. 516-523. Disponível em: https://doi.org/10.1590/S0366-69132014000400009. Acesso em: 5 mai. 2023.
STUMM, W.; MORGAN, J. J. **Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters.** Wiley. 1996

STRATEEN, P. V. **Rocks for Crops**: Agro Minerals of Sub-Sahara Africa. Nairobi: ICRAF, 2002.

TESTA, F. G. **Avanços na flotação de finos de minério com condicionamento em alta intensidade.** 2008. (Tese de Mestrado em engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008 Disponível em: https://lume.ufrgs.br/handle/10183/1648. Acesso em: 11 mai. 2024.

VARELA, J. J.; BRUM, I. A. S. de. **Reagentes e equipamentos aplicados ao processo de flotação no tratamento de minérios.** In: XXII ENTMME I VII MSHMT, 2007. Ouro Preto, 2007. p. 423- 430.

VIANNI, R.; BRAZ FILHO, R. **Ácidos graxos naturais: Importância e ocorrência em alimentos. Química Nova.** 1996, v. 19, n. 4. Disponível em: http://submission.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1996/vol19n4/v19_n4_10.pdf. Acesso em: 28 nov. 2023.