

Tema 7 – Flotação de sais semi-solúveis

Minerais classificados como sais semi-solúveis (Tabela 7.1) não são tão solúveis quanto halita (NaCl) e silvita (KCl), mas também não são tão insolúveis quanto silicatos e óxidos em meio neutro ou ligeiramente alcalino.

Tabela 7.1 – Exemplos de minerais semi-solúveis e sua aplicação na indústria

Minerais	Fórmula molecular	Aplicação na indústria
Rodocrosita	$MnCO_3$	Fonte do metal manganês
Cerussita	$PbCO_3$	Fonte do metal chumbo
Malaquita	$Cu_2(CO_3)(OH)_2$	Fonte do metal cobre
Siderita	$FeCO_3$	Fonte do metal ferro
Scheelita	$CaWO_4$	Fonte do metal tungstênio
Calcita	$CaCO_3$	Fabricação de cimento, correção do pH de solos
Dolomita	$CaMgCO_3$	Ração animal
Magnesita	$MgCO_3$	Insumo para fabricação de refratários
Fluorita	CaF_2	Uso como material fundente e matéria-prima para a fabricação de ácido fluorídrico
Apatita	$Ca_5(PO_4)_3X$ $X=F^-, Cl^-, OH^-, CO_3^{2-}$	Insumo para fabricação de fertilizantes e ácido fosfórico.
Barita	$BaSO_4$	Usada em lama de perfuração de poços

Fonte: próprio autor.

Observa-se na Tabela 7.1 que alguns minerais constituem fontes primárias de metais importantes para a indústria metalúrgica, como Mn presente na rodocrosita ($MnCO_3$), Pb na cerussita ($PbCO_3$), Fe na siderita ($FeCO_3$), W na scheelita ($CaWO_4$) e Cu na malaquita [$Cu_2(CO_3)(OH)_2$]. Outras espécies desta família são insumos para a indústria química, como calcita ($CaCO_3$) usada na produção de cimento, fluorita (CaF_2) e apatita (Ca_5PO_4X) na fabricação dos ácidos fluorídrico e fosfórico, respectivamente. Além disto, a magnesita é matéria-prima para a fabricação de tijolos refratários, dolomita pode ser usada como ração animal e barita entra na formulação de lamas de perfuração de poços de petróleo.

7.1 Ácidos graxos utilizados na flotação de sais semi-solúveis

Os minerais desta família são concentrados através de flotação aniônica com ácidos graxos de cadeia longa (acima de C_{16}) e/ou seus respectivos sabões alcalinos ($C_{17}H_{33}COONa$, $C_{17}H_{33}COOK$). O grau de saturação da cadeia hidrocarbônica do ácido graxo influencia seu desempenho como agente coletor, conforme ilustra a Tabela 7.2. Para coletores com o mesmo número de carbonos na cadeia (C_{17}), temos que:

- (a) Ácido esteárico é sólido à temperatura ambiente (ponto de fusão = PF = 69,6 °C) e exibe um desempenho muito fraco como agente coletor em função da sua mais baixa solubilidade (se for usado em dosagem 5 vezes mais alta do que a do ácido oleico, apresentará melhor desempenho na flotação);
- (b) Ácido oleico (PF = 13,4 °C) e linoleico (PF = -5,4 °C) são líquidos à temperatura ambiente, atuando como coletores muito fortes;
- (c) Ácido linolênico assume o estado líquido à temperatura ambiente (PF = -10,5 °C), comportando-se como um coletor forte.

Tabela 7.2 – Ácidos graxos mais utilizados como coletores na flotação aniônica de sais semi-solúveis.

Ácidos Graxos	Fórmula molecular	Saturação da cadeia (*)	Massa molecular (g)	Ponto de fusão (°C)	Solubilidade em água (**)	Comportamento na flotação
Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	0	284,5	69,6	13,7	Coletor fraco
Oleico	$C_{17}H_{33}COOH$	1	282,5	13,4	12,3	Coletor muito forte
Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	2	280,4	-5,0	12,2	Coletor muito forte
Linolênico	$C_{17}H_{29}COOH$	3	278,4	-10,5	12,2	Coletor forte

(*) Número de duplas ligações C=C.

(**) $-\log[\text{constante do produto de solubilidade}] = -\log KPS$

Fonte: Du Rietz, 1975; Leja, 1982.

Os ácidos graxos estão presentes na composição de óleos vegetais e também na gordura animal, conforme ilustra a Tabela 7.3 (Falbe, 1987). Por isto, é muito difícil encontrar uma amostra de pureza comercial que seja somente composta por um determinado ácido graxo. De fato, dependendo da origem do produto, ele pode conter vários outros componentes. De acordo com a Tabela 7.3, se uma amostra de ácido graxo é oriunda do óleo de linhaça, então se espera que ela contenha de 12 a 34% de ácido oleico, 14 a 20% de ácido linoleico e 35 a 65% de ácido linolênico. Por outro lado, se uma amostra é derivada do óleo de soja, então ela conterá de 20 a 35% de ácido oleico, 40 a 57% de linoleico e 5 a 14% de ácido linolênico.

Tabela 7.3 - Teor de ácidos graxos em óleos e gorduras naturais (Falbe, 1987).

Ácidos	Fórmula	Número de C=C	% de ácidos graxos em óleos e gorduras naturais							
			Coco (*)	Palma	Soja	Linhaça	Colza (**)	Banha	Sebo	Óleo de arenque
Caprílico	C ₇ H ₁₅ COOH	0	6 a 9	-	-	-	-	-	-	-
Cáprico	C ₉ H ₁₉ COOH	0	6 a 10	-	-	-	-	-	-	-
Láurico	C ₁₁ H ₂₃ COOH	0	44 a 51	-	-	-	-	-	-	-
Mirístico	C ₁₃ H ₂₇ COOH	0	13 a 18	0,5 a 5	-	-	< 1,5	2 a 6	12 a 14	7
Palmítico	C ₁₅ H ₃₁ COOH	0	8 a 10	32-47	7-10	4-7	1 a 4	26 a 32	20 a 33	12 a 17
Palmitoleico	C ₁₅ H ₂₉ COOH	1	<0,4	-	< 1	-	traços	2 a 5	2 a 4	5 a 12
Esterárico	C ₁₇ H ₃₅ COOH	0	1 a 3	2-8	3-6	2-5	0,5 a 2	12 a 16	14 a 29	<2
Oleico	C ₁₇ H ₃₃ COOH	1	5,5 a 7,5	40-52	20-35	12-34	11 a 24	41 a 51	35 a 50	10 a 20
Linoleico	C ₁₇ H ₃₁ COOH	2	< 2,5	5-11	40-57	14-20	11 a 29	3 a 14	2 a 5	2 a 4
Linolênico	C ₁₇ H ₂₉ COOH	3	-	-	5-14	35-65	6 a 13	< 1	< 1,5	< 1
Araquidônico	C ₁₉ H ₃₁ COOH	4	-	-	-	-	-	< 1	-	22 a 30
Gadoleico	C ₁₉ H ₃₇ COOH	1	-	-	-	-	5 a 12	-	-	-
Erúcido	C ₂₁ H ₄₁ COOH	1	-	-	-	-	40 a 55	-	-	-
Clupanodônico	C ₂₁ H ₃₅ COOH	5	-	-	-	-	-	-	-	20 a 29

(*) 6 a 9% de ácido caprílico: C₇H₁₅COOH (cadeia saturada) (***) 0,5 a 1,5% de ácido behênico: C₂₁H₄₃COOH (cadeia saturada).

Fonte: Adaptado de Falbe, 1987.

Ácidos graxos com cadeia ainda mais longa do que a do oleico (> 18 carbonos) apresentam sérias limitações de solubilidade e, por isto, raramente são usados como agentes coletores. Os ácidos palmítico, mirístico e láurico, por apresentarem cadeia hidrocarbônica mais curta, também demandarão mais alta dosagem do que oleico e linoleico. Eles se encontram presentes em produtos oriundos do óleo de palma (palmítico) e de coco (láurico).

Os óleos vegetais ou gorduras animais são triglicerídeos, cuja fórmula molecular é exibida na Figura 7.1. Nela se verifica a ocorrência de cadeias hidrocarbônicas (R_1 , R_2 e R_3) de tamanhos variados e diferentes graus de saturação, refletindo a grande diversidade de componentes ilustrada na Tabela 7.3 (Falbe, 1987).

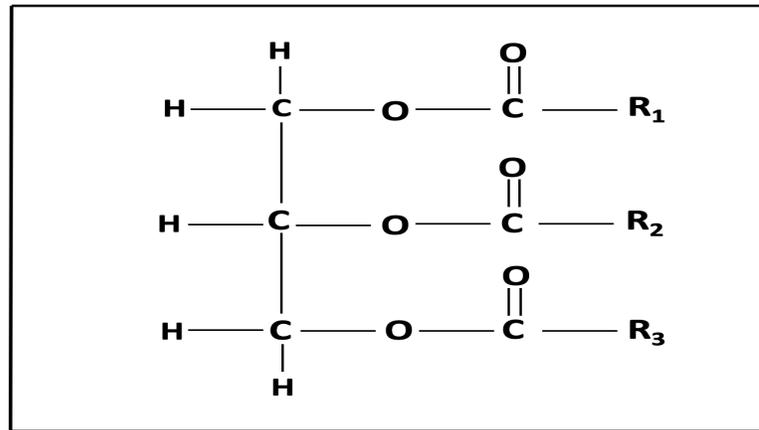
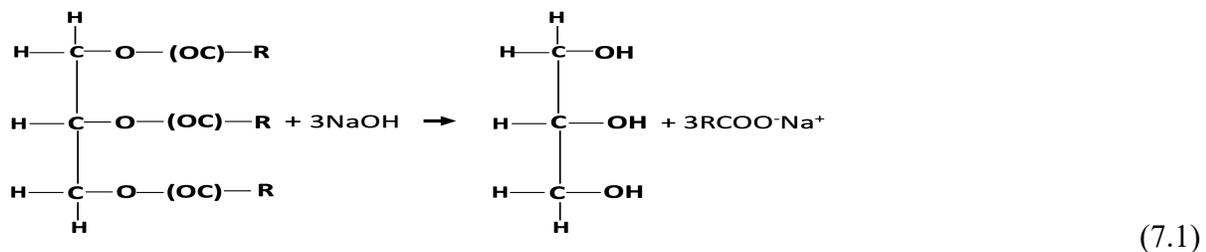


Figura 7.1 – Ilustração da molécula de triglicerídeos.

A reação de um triglicerídeo (presente no óleo ou gordura) com álcalis (KOH, NaOH) e calor produz um sabão (RCOO^-Na^+) e glicerol [$\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$], conforme ilustra a Equação 7.1.



Os sabões de ácidos graxos também podem ser chamados de alquil carboxilatos. O termo “alquil” é utilizado para se referir à longa cadeia hidrocarbônica representada pela letra R, enquanto “carboxilato” se refere ao grupo funcional orgânico -COO^- que se encontra acoplado à cadeia hidrocarbônica. Na forma não saponificada, isto é, “in natura”; os ácidos graxos (RCOOH) podem se dissociar de acordo com a Equação 7.2, produzindo o ânion carboxilato (RCOO^-). Por isto, os ácidos graxos e seus sabões são classificados como coletores aniônicos. Assim, os vários ácidos carboxílicos (ácidos graxos) de cadeia longa, como láurico, mirístico, palmítico, esterárico, oleico, linoleico entre outros, quando em estado aquoso, se ionizam gerando os ânions: caprato, laurato, miristato, palmitato, estearato, oleato, linoleato.



A extensão da dissociação dos ácidos graxos em meio aquoso é expressa por sua constante de equilíbrio (Equação 7.3). Deste modo, se pode observar que a espécie não-iônica (RCOOH) predomina quando $\text{pH} < 4,7$. Nesta faixa de $\text{pH} < 4,7$, no caso do ácido oleico, devido ao seu baixíssimo HLB ($\text{HLB}=1$), o sistema é uma mistura de óleo em água. Em $\text{pH}=4,7$ a espécie não-iônica ocorre na mesma concentração que a espécie aniônica. Todavia, em $\text{pH} > 4,7$ haverá preponderância da espécie aniônica (RCOO^-). Portanto, se uma flotação é conduzida em $\text{pH}=10$, por exemplo, mesmo que o ácido graxo seja adicionado ao sistema de flotação na forma “in natura” (RCOOH), nesse pH ele tenderá a produzir o ânion RCOO^- (Leal Filho, 2019; Miller)

$$K_a = \frac{[\text{RCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{RCOOH}]} = 10^{-4,7} \quad (7.3)$$

7.2 Interação entre ácidos graxos e minerais da família dos sais semi-solúveis

A interação entre alquil carboxilatos (R-COO^-) e minerais semi-solúveis é principalmente devida à interação química entre o ânion coletor R-COO^- e cátions metálicos oriundos da superfície dos minerais. Miller (2003) propõe a ocorrência de dois mecanismos distintos para que ocorra tal interação: quimissorção e/ou precipitação na superfície mineral.

Quimissorção decorre da interação direta entre a espécie coletora (RCOO^-) e íons metálicos da rede cristalina do mineral (Figura 7.2). A interação fluorita/oleato parece obedecer a este mecanismo.

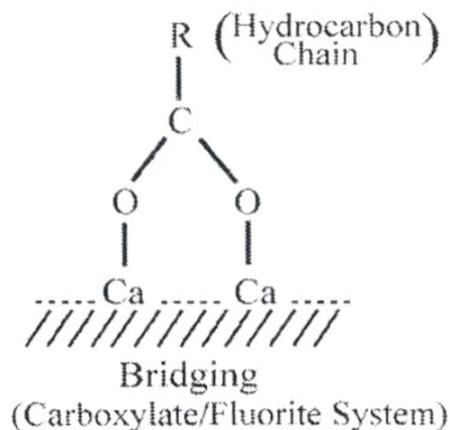


Figura 7.2 – Interação entre $R-COO^-$ e cálcio na interface fluorita/solução (Miller, 2003)

No mecanismo denominado de “precipitação na superfície”, os cátions metálicos provenientes da dissolução do mineral (sal semi-solúvel) se encontram com espécies coletoras presentes na interface mineral/solução, nela precipitando um sal (carboxilato do metal) que confere caráter hidrofóbico ao mineral. No caso da flotação de apatita com oleato de sódio (Figura 7.3), ânions oleato ($R-COO^-$) reagem com Ca^{2+} oriundo da dissolução do mineral, produzindo oleato de cálcio ($RCOOCa$) que se precipita na interface apatita/solução, aumentando seu ângulo de contato (e conseqüentemente a hidrofobicidade das partículas de apatita) e, em decorrência disto, a resposta do mineral ao processo de flotação.

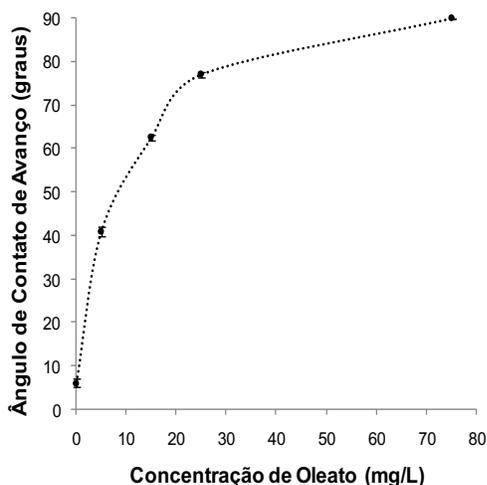


Figura 7.3 – Ângulo de contato de apatita em função da concentração de oleato de sódio, pH=10,5 (Martins, 2009).

Resultados de experimentos de adsorção em meio básico de oleato de sódio em minerais da família dos sais semi-solúveis que são portadores de Ca^{2+} (calcita, apatita e fluorita) são apresentados na Figura 7.4. Eles contextualizam os dois mecanismos de adsorção propostos por Miller (2003): quimissorção e precipitação na superfície.

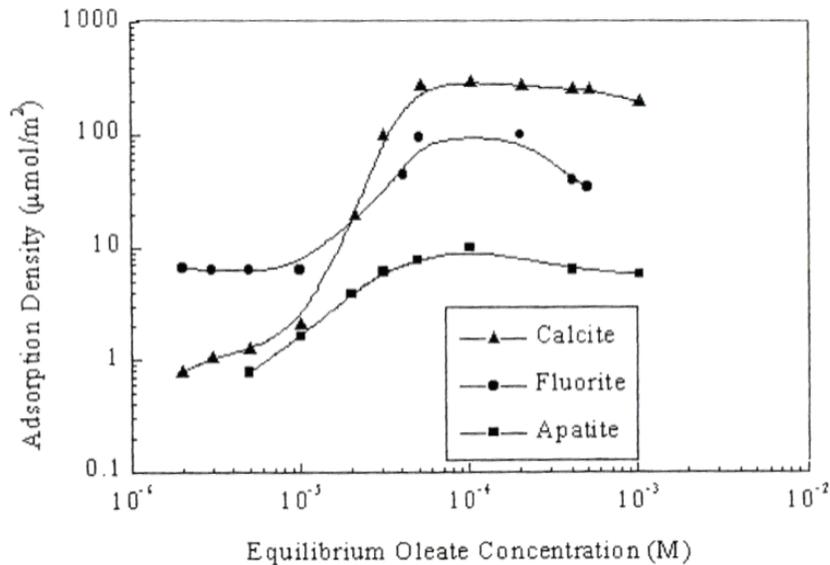


Figura 7.4 – Isotermas de adsorção de oleato de sódio nos minerais: calcita, fluorita e apatita. (Miller, 2003)

Na Figura 7.4, é possível observar que:

- Para concentrações de oleato inferiores a $2 \times 10^{-5}\text{M}$, a densidade de adsorção de oleato na superfície dos minerais obedece à seguinte ordem decrescente: fluorita > calcita > apatita. Uma vez que o produto da concentração de Ca^{2+} e oleato em solução provavelmente se encontra abaixo da condição-limite que é posta pela termodinâmica para precipitação do oleato de cálcio em solução ($[\text{Ca}^{2+}] \times [\text{Oleato}]^2 > 2,51 \times 10^{-16}$), infere-se que a adsorção do ânion oleato na superfície dos minerais tenha ocorrido na forma como ilustra a Figura 7.2;
- Para concentrações de oleato superiores a $2 \times 10^{-5}\text{M}$, a densidade de adsorção do coletor na superfície dos minerais obedece à ordem seguinte decrescente: calcita > fluorita > apatita. Tal ordem decrescente coincide com a solubilidade natural dos minerais (Tabela 7.4): calcita > fluorita > apatita. Neste caso, tendo-se em solução concentrações mais altas de cálcio e oleato, o limite de solubilidade é atingido, possibilitando a precipitação de oleato de cálcio na superfície dos minerais.

Tabela 7.4 - Solubilidade natural de calcita, fluorita e apatita (Finkelstein, 1989).

Minerais	-logKPS (*)
Calcita	8,4
Fluorita	10,3
Apatita	118

(*) KPS = constante do produto de solubilidade.

O resultado da quimissorção ou da precipitação na superfície é a formação de carboxilato (oleato, estearato, palmitato, linoleato, linolenato) de um cátion metálico (cálcio, magnésio, bário) na interface mineral/solução. Deste modo, a solubilidade do sal hidrofóbico formado nessa interface constitui uma informação muito importante a ser utilizada pelos engenheiros para compreensão e controle de mecanismos, assim como tomar decisões durante o desenvolvimento de um processo. Para isto, pode-se fazer uso de uma regra tecnológica muito antiga, sem rigor científico, mas bastante prática e útil: a Regra dos Sais Insolúveis de Taggart (Taggart et al, 1930). Ela será objeto da Seção 7.3.

7.3 Regra dos sais insolúveis de Taggart

A Regra de Taggart assume que a interação coletor-mineral é regida pela formação de um sal (MA) resultante da reação entre um ânion coletor (A^-) e um cátion metálico (M) oriundo da superfície do mineral. Se o coletor é o ânion oleato ($RCOO^-$) e o mineral é a cerussita ($PbCO_3$), então a adsorção de oleato na superfície de partículas de cerussita se dará através da formação do oleato de chumbo: $Pb(RCOO)_2$. Se o mineral for fluorita (CaF_2), a adsorção de oleato ($RCOO^-$) na superfície das suas partículas será regida pela formação do oleato de cálcio: $Ca(RCOO)_2$. Se o mineral for a barita ($BaSO_4$), então a adsorção do oleato ($RCOO^-$) na superfície das suas partículas ocorrerá através da formação do oleato de bário. Esta regra tem 90 anos, mas é de enorme utilidade. Embora ela não informe o mecanismo de adsorção (quimissorção ou precipitação na superfície), serve como guia para o engenheiro saber a preferência de coletores aniônicos por minerais semi-solúveis. Por exemplo: sejam dois minerais semi-solúveis: magnesita ($MgCO_3$) e calcita ($CaCO_3$). Deseja-se flotar um deles com o coletor aniônico oleato ($RCOO^-$). Partículas de magnesita suspensas num meio aquoso vão ter ao redor de si um ambiente rico em magnésio, enquanto partículas de calcita serão circundadas por um ambiente abundante em cálcio. Deseja-se prever sobre qual mineral o coletor terá preferência em se adsorver. Para o oleato se adsorver na superfície das partículas de magnesita, terá que formar o oleato de magnésio e para se adsorver na superfície da calcita terá que formar oleato de cálcio. Consultando a Tabela 7.5, veremos que o oleato de magnésio ($pKPS=13,8$) é 40 vezes mais solúvel do que o oleato de cálcio ($pKPS=15,4$). Então, pela

Regra de Taggart, o coletor oleato vai preferir se adsorver na superfície da calcita, visto que o oleato de cálcio é mais insolúvel do que o oleato de magnésio. Embora o ânion oleato prefira a superfície das partículas de calcita para adsorver, a solubilidade do oleato de magnésio também é muito baixa, visto que $pKPS=13,8$ significa um valor de $10^{-13,8}$ ou $1,58 \times 10^{-14}$. Assim, para minérios compostos de magnesita e calcita, temos uma típica situação onde o coletor deve ser adicionado de maneira cuidadosa e estagiada para garantir a seletividade da separação. O uso de depressor pode completar tal esforço.

Tabela 7.5 – Produtos de solubilidade de sabões metálicos (pKPS) (*) x hidróxidos do metal x solubilidade de dodecil sulfato de metais.

Ânion → Cátion ↓	Palmitato	Estearato	Oleato	Hidróxido	Dodecil sulfato
H ⁺	12,8	13,8	12,3	-	-
K ⁺	5,2	6,1	5,7	-	-
Pb ²⁺	22,9	24,4	19,8	15,1	-
Cu ²⁺	21,6	23,0	19,4	18,2	-
Mn ²⁺	18,4	19,7	15,3	13,1	-
Ca ²⁺	18,0	19,6	15,4	4,9	9,67
Ba ²⁺	17,6	19,1	14,9	-	11,47
Mg ²⁺	16,5	17,7	13,8	10,3	8,51
Fe ³⁺	34,3	-	34,2	37,0	-

(*) $pKPS = -\log KPS = -\log[M^{n+}] + n(-\log[X^-])$.

Fonte: Du Rietz, 1975; Leja, 1982.

Vejamos outra aplicação da Regra de Taggart: em minérios de fosfato de origem ígnea que estão localizados em MG e GO, temos a presença de barita (BaSO₄) como um importante mineral de ganga e o mineral de minério é a apatita: Ca₅PO₄(F,OH). Barita é portadora do cátion Ba²⁺, enquanto apatita é portadora do cátion Ca²⁺. Observando a Tabela 7.5, vemos que a solubilidade do oleato de cálcio (pKPS=15,4) é muito próxima da solubilidade do oleato de bário (pKPS=14,9) e, deste modo, o coletor oleato (ácidos graxos) apresenta tendência de se adsorver em ambos minerais, promovendo a flotação de ambos. Para resolver este problema de

seletividade, flota-se primeiramente a barita com um coletor do tipo alquil sulfato (RSO_4^-) que formará na superfície de suas partículas o sal hidrofóbico alquil sulfato de bário: $\text{Ba}(\text{RSO}_4)_2$. A flotação da barita com o coletor alquil sulfato (RSO_4^-) é seletiva com relação à apatita porque na Tabela 7.5 se pode observar que o sal alquil sulfato de bário ($\text{pKPS}=11,47$) é 63 vezes mais insolúvel do que o alquil sulfato de cálcio ($\text{pKPS}=9,67$). Portanto, o coletor alquil sulfato vai preferir se adsorver na superfície das partículas de barita, visto que lá se formará o sal mais insolúvel, obedecendo à Regra de Taggart. Conforme ilustra a Figura 7.5, após a flotação da barita, a apatita poderá ser flotada com coletor à base de ácidos graxos (oleato). Importante ressaltar que outros minerais presentes no minério (óxidos de ferro e titânio) devem ser deprimidos com amido antes da flotação de apatita (ver capítulo referente à flotação aniônica de óxidos e silicatos).

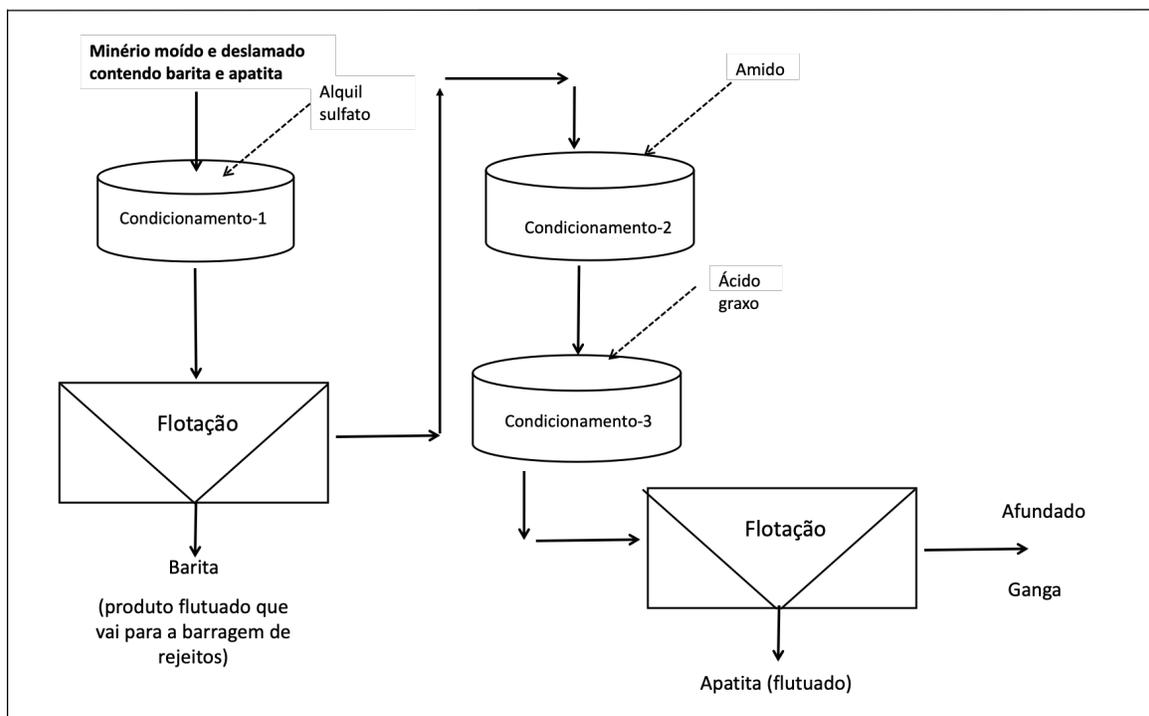


Figura 7.5 – Fluxograma simplificado mostrando a concentração de apatita por flotação quando o minério de fosfato é rico em barita.

Muitos minérios apresentam minerais que são portadores do mesmo cátion. Por exemplo: calcita (CaCO_3) e fluorita (CaF_2), calcita (CaCO_3) e scheelita (CaWO_4) ou calcita e apatita [$\text{Ca}_5\text{PO}_4(\text{F},\text{OH})$]. Em todos estes casos, o mineral de ganga (calcita) e os minerais de minério (fluorita, scheelita ou apatita) são portadores do mesmo cátion (Ca^{2+}). Seguindo a Regra de Taggart, o coletor aniônico (alquil sulfato, oleato etc) terá tendência de se adsorver tanto nas partículas do mineral de minério como nas do mineral de ganga. Então fica nítida a necessidade de se adicionar um agente depressor antes do coletor para realizar a flotação (Figura 7.6).

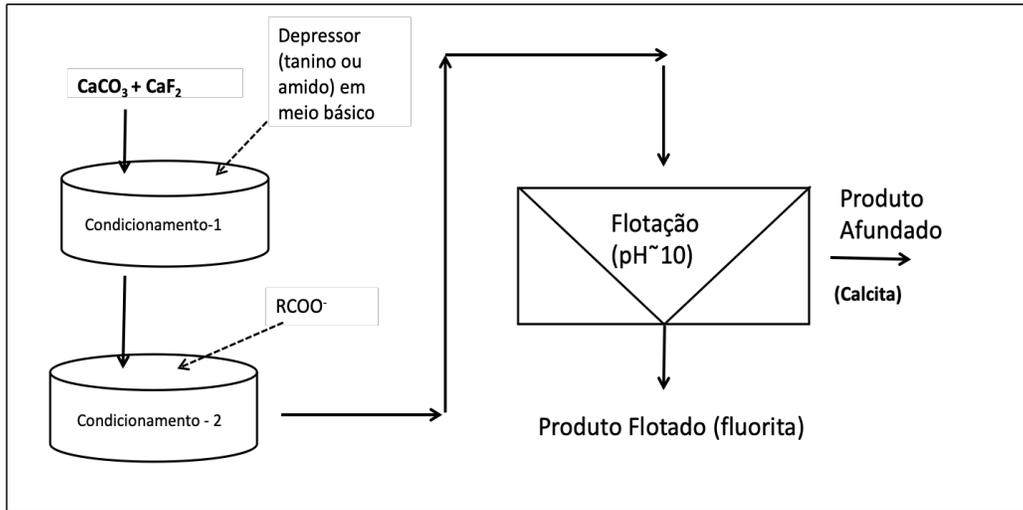


Figura 7.6 – Ilustração de fluxograma típico para separar calcita e fluorita por flotação aniônica direta.

A Figura 7.7 exibe partículas de oleato de cálcio precipitado a partir da reação entre o ânion oleato (RCOO^-) e o cátion Ca^{2+} em solução aquosa. Pela Regra de Taggart, espera-se que fenômeno semelhante ocorra na superfície de minerais semi-solúveis portadores de cálcio. Observa-se na foto que as partículas de oleato de cálcio são formadas por camadas horizontais sobrepostas que se assemelham a uma cera que derreteu com o queimar de uma vela e depois se solidificou.



Figura 7.7 – Partícula de oleato de cálcio precipitado a partir de uma reação entre oleato de sódio ($1 \times 10^{-4} \text{M}$) e cálcio ($5 \times 10^{-3} \text{M}$). Fonte: próprio autor.

Há uma enorme carência de informações na literatura sobre a solubilidade de sais cujo ânion seja o coletor adotado num determinado sistema de flotação. O ânion oleato é uma rara e bem-vinda exceção.

Outro aspecto de grande importância a se observar na Tabela 7.5 para aplicar a Regra dos Sais Insolúveis de Taggart é a solubilidade dos hidróxidos dos metais presentes na estrutura dos minerais semi-solúveis. Isto porque o ânion hidroxila (OH^-) pode competir com o ânion coletor (RCOO^- ou RSO_4^-) para precipitar na superfície de um mineral. Obviamente tal competição somente terá probabilidade de ocorrer em meio fortemente básico ($\text{pH} > 10$) onde a hidroxila se torna abundante. Se ocorrer a precipitação do hidróxido do metal na superfície das partículas de um mineral em detrimento da precipitação do coletor na mesma superfície, então é lógico esperar que ocorra depressão desse mineral como consequência da precipitação do hidróxido em sua superfície. Por exemplo: se um mineral for portador de cálcio, temos que o hidróxido de cálcio exibe um $\text{pKPS}=4,9$ e o oleato de cálcio exibe $\text{KPS}=15,4$. Portanto, o hidróxido de cálcio é 10 bilhões de vezes mais solúvel do que o oleato de cálcio. Portanto, se quisermos flotar apatita [$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F},\text{OH})$], calcita (CaCO_3), fluorita (CaF_2) ou scheelita (CaWO_4) em meio básico com ácidos graxos (oleato), não precisamos nos preocupar com a possibilidade de se precipitar hidróxido de cálcio na superfície das partículas, favorecendo sua depressão. O ânion coletor exercerá o seu papel sem sofrer competição com o ânion hidroxila. Por outro lado, se quisermos flotar magnesita (MgCO_3) com dodecil sulfato (RSO_4^-) em meio fortemente básico ($\text{pH} > 10$), veremos na Tabela 7.5 que o hidróxido de magnésio ($\text{pKPS}=10,3$) é 60 vezes mais insolúvel do que o dodecil sulfato de magnésio ($\text{pKPS}=10,3$). Portanto, espera-se que nas partículas de magnesita seja formado o hidróxido de magnésio ao invés do dodecil sulfato de magnésio. Portanto, as partículas de magnesita não sofrerão adsorção do coletor e serão deprimidas pela ação do ânion hidroxila.

Apatita, calcita e dolomita são espécies portadoras de cálcio e, portanto, a separação desses minerais por flotação é um desafio. Nos anos 80 do século XX, uma contribuição de grande valia para explicar a seletividade na separação entre apatita e carbonatos (calcita, dolomita) por flotação veio complementar a Regra de Taggart (Ananthapadmanabhan e Somasundaran, 1984). Ela é sumarizada na Figura 7.8, onde se tem na abscissa o pH da suspensão aquosa de partículas de apatita versus calcita versus dolomita. Na ordenada temos a concentração de cálcio em solução, refletindo a solubilidade tanto dos minerais em questão como também a do sal (oleato de cálcio) formado pela interação entre o ânion coletor (oleato) e o cátion oriundo da solubilidade dos minerais.

Para que calcita, dolomita ou apatita flocem, é necessário que um sal hidrofóbico (oleato de cálcio) seja formado na superfície de suas partículas. Se o tal sal hidrofóbico (oleato de cálcio) for mais solúvel do que o próprio mineral que se deseja flotar, a precipitação não vai ocorrer. Daí se pode identificar faixas de pH mais adequadas para se flotar seletivamente a apatita ou os carbonatos.

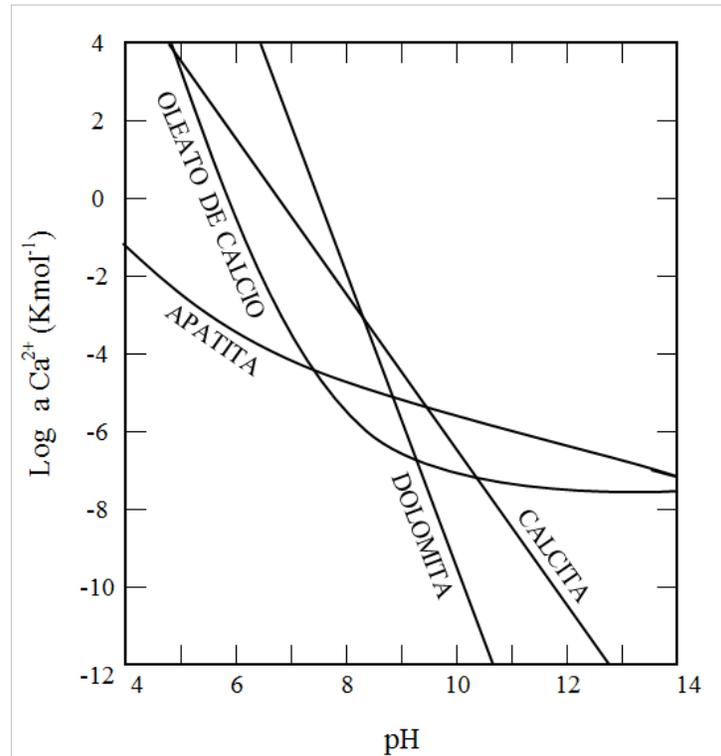


Figura 7.8 – Concentração de Ca^{2+} versus pH na presença de oleato de cálcio, calcita, apatita e dolomita (Ananthapadmanabhan e Somasundaran, 1984).

Com base na Figura 7.8, é possível verificar que:

- Uma vez que o mineral apatita é mais solúvel do que o oleato de cálcio em $\text{pH} > 7$. Esta é a faixa de pH mais adequada para se flotar tal mineral com oleato;
- Calcita é mais solúvel que o oleato de cálcio em $\text{pH} < 10,5$. Dolomita é mais solúvel que o oleato de cálcio em $\text{pH} < 9$. Portanto, a melhor faixa de pH para se separar apatita de carbonatos por flotação é em meio ácido. De fato, na China existem usinas que flotam carbonatos com ácidos graxos em meio ácido ($\text{pH} \sim 5-6$). Todavia, para se manter o pH no nível desejado, é necessário consumo de ácido sulfúrico da ordem de 7kg/ton.

7.4 Coletores aniônicos sintéticos

Para iniciar esta seção, precisamos nos atentar para a diferença entre *commodities* versus especialidades químicas. *Commodities* são produtos comercializados com base na sua composição química e não no seu desempenho, sendo por isto caracterizados por baixo preço unitário e grandes volumes de vendas que são geralmente executadas sem grandes necessidades de assistência técnica. Especialidades químicas são produtos

comercializados com base no seu desempenho e não na sua composição. Apresentam alto preço unitário e demandam assistência técnica de alto nível para atender às necessidades do consumidor.

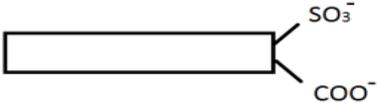
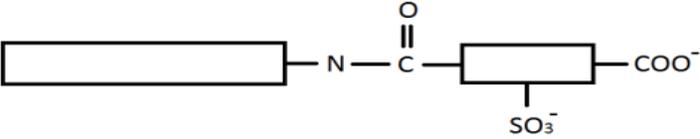
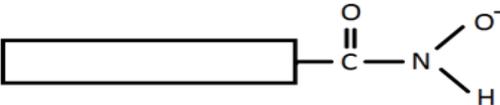
Ao contrário dos ácidos graxos (*commodities*), que são de origem animal ou vegetal, os coletores aniônicos sintéticos (especialidades químicas) são produzidos pela indústria petroquímica através de onerosos processos industriais que refletem no seu muito mais alto preço: enquanto 1kg de coletor à base de ácido graxo custa centavos de dólar americano, 1 kg de coletor sintético pode chegar até US\$6. Geralmente são constituídos de misturas de vários componentes sob a égide de um nome comercial como: Berol[®]867, Flotonor[®]3635. Embora sejam constituídos de vários componentes que são mantidos em sigilo comercial, sua matéria-ativa é revelada, por exemplo: alquil sarcosinato, alquil sulfosuccinato e assim por diante. A Tabela 7.6 informa o nome comercial de vários coletores sintéticos que podem ser utilizados na flotação de minerais semi-solúveis, mormente apatita. Além do nome comercial, ela também informa a funcionalidade orgânica da matéria-ativa e sua fórmula molecular.

A vantagem dos coletores sintéticos sobre os ácidos graxos reside na maior seletividade que oferecem para a separação dos minerais por flotação. Separações mais seletivas geram concentrados mais limpos e ricos. Todavia, a seletividade em muitas situações ocorre em detrimento da recuperação. Quando isto ocorre, usam-se composições de ácidos graxos com coletores sintéticos em proporções do tipo 70% de ácidos graxos + 30% de coletor sintético. Procedendo desta maneira, chega-se a um compromisso entre a qualidade do concentrado produzido pela flotação e a recuperação do mineral de interesse.

Coletores sintéticos são muito utilizados no Brasil na flotação de fosfatos, porque nossos minérios são de origem ígnea e, com isto, exibem uma composição mineralógica que põe grandes desafios para se obter concentrados de apatita com pureza adequada (teor de $P_2O_5 > 35\%$) acompanhada de recuperações de P_2O_5 na flotação superiores a 70%.

A usina de flotação de Cajati-SP foi a pioneira no Brasil a concentrar apatita por flotação. De 1970 a 1990 ela utilizava ácidos graxos como coletor de apatita e amido como depressor para carbonatos. Todavia, o processo era muito afetado quando era alimentado por silicatos (flogopita, piroxênios e olivina). A adoção de um novo coletor sintético chamado de Berol[®]867 (cuja matéria-ativa é um alquil sarcosinato) permitiu maior flexibilidade do processo quanto ao tipo de minério que alimentava a usina de concentração. Além disto, o processo passou a aceitar uma alimentação da flotação contendo mais partículas finas. Nos minérios de fosfato de Tapira-MG e Catalão-GO, utilizam-se alquil sulfosuccinatos juntamente com ácidos graxos para garantir a produção de concentrados de apatita menos contaminados por silicatos portadores de magnésio.

Tabela 7.6 – Nomes comerciais, funcionalidade e fórmula molecular de coletores aniônicos usados na flotação de minerais da família dos sais semi-solúveis.

Trade Name	Functionality	Formula
Berol 867	Alkyl Sarcosinate	
Acar 9058 Flotisor 3635	Alkyl Sulfosuccinate	
CD - 2173 – 76 CD – 2173 – 77 Flotisor 2875 Aero 830	Alkyl Sulfosuccinamate	
Aero 845 Flotisor 1682	Alkyl Phosphate	
Aero 727	Sulfonate	
Aero6493	Alkyl Hydroxamate	
-	Oleate	

Fonte: próprio autor.

Referências

Ananthapadmanabhan, K.P.; Somasundaran, P. (1984) The role of dissolved mineral species in calcite-apatite flotation. **Minerals and Metallurgical Processing**, vol.1, p.36-42.

Du Rietz, C. (1975) Chemisorption of collectors in flotation. **Proceedings of the International Mineral Processing Congress**, 11th, Istituto di Arte Mineraria, Cagliari, p.27-9.

Falbe, J. (1987) **Surfactants in consumer products**. Springer-Verlag, Berlim, 547p.

Fuerstenau, M.C.; Miller, J.D.; Kuhn, M.C. (1985) **Chemistry of flotation**. SME, New York, 177p.

Leja, J. (1982) **Surface chemistry of froth flotation**. Plenum Press, New York, 758p.

Leal Filho, L.S. (2019) **Notas de aula da disciplina PMI 3172 – Tópicos Especiais de Química** (capítulo 4). Escola Politécnica da USP, São Paulo, 35p.

Martins, M. (2009) Molhabilidade de apatita e sua influência na flotação. Tese de doutoramento. Escola Politécnica da USP, São Paulo, p.77.

NOTAS DE AULA DA DISCIPLINA PMI 3809 – Flotação de óxidos e minerais salinos

Autor: prof. Laurindo de Salles Leal Filho

Miller, J.D. (2003) The flotation chemistry of nonsulfide minerals. **Flotation + Flocculation – from Fundamentals to Applications**. Ralston, J.; Miller, J.; Rubio, J. (editors), Snap Printing, Medindie, p. 249-256.

Taggart, A.F.; Taylor, T.C.; Knoll, A.F. (1930) **Chemical reactions in flotation**. AIME, technical publication no. 312, pp. 3-33.