

82

CETEM

Série Tecnologia Mineral

Modelagem Molecular Aplicada à Flotação de Minerais - Estudo de Caso

**Júlio Cesar Guedes Correia
Laurindo de Sales Leal Filho
Peter Rudolf Seidl**

Presidência da República

FERNANDO HENRIQUE CARDOSO

MARCO ANTÔNIO MACIEL

Vice-presidente

Ministério da Ciência e Tecnologia

RONALDO MOTA SARDENBERG

CARLOS AMÉRICO PACHECO

Secretário Executivo

JOÃO E. STEINER

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM - Centro de Tecnologia Mineral

GILDO DE ARAÚJO SÁ CAVALCANTI DE ALBUQUERQUE

Diretor

FERNANDO A. FREITAS LINS

Coordenação de Inovação Tecnológica (CTEC)

ROBERTO C. VILLAS-BÔAS

Coordenação de Desenvolvimento Sustentável (CODS)

CARLOS CÉSAR PEITER

Coordenação de Apoio a Pequenas e Médias Empresas (CPME)

AUGUSTO WAGNER PADILHA MARTINS

Coordenação de Planejamento e Gestão Operacional (CPGO)

ARNALDO ALCOVER NETO

Coordenação de Análises Mineraias (COAM)

COSME ANTÔNIO MORAES REGLY

Coordenação de Administração (COAD)

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN-0103-7382

Modelagem Molecular Aplicada à Flotação de Minerais - Estudo de Caso

JÚLIO CESAR GUEDES CORREIA

Químico Industrial, D.Sc. em Engenharia
Mineral pela USP, Pesquisador Titular do
CETEM

LAURINDO DE SALES LEAL FILHO

Engenheiro de Minas, D.Sc. pela USP,
Professor Titular da Escola Politécnica da
USP - EPUSP

PETER RUDOLF SEIDL

Químico Industrial, Ph.D pela UCLA,
Professor Titular da Escola de Química da
UFRJ

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

MARIO VALENTE POSSA

Editor

ROBERTO DE BARROS EMERY TRINDADE

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto, Fernando Freitas Lins, João Alves Sampaio, Reiner Neumann, Ronaldo Luiz Correia dos Santos, Achilles Junqueira Bourdot Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), Cláudio Schneider (University of Utah), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino Rodrigues de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da Silva Ramos (CVRD), Mário Rui Machado Leite (IGM-Portugal), Maurício Leonardo Torem (PUC-Rio)

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área minero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es)

Jackson de Figueiredo Neto **COORDENAÇÃO EDITORIAL**
Vera Lúcia Souza **EDITORAÇÃO ELETRÔNICA/CAPA**

Correia, Julio Cesar Guedes

Modelagem Molecular Aplicada à Flotação de Minerais - Estudo de Caso/Júlio Cesar Guedes Correia, Laurindo de Sales Leal Filho, Peter Rudolf Seidl. - Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2002.

38 p. (Série Tecnologia Mineral, 82)

1. Flotação. 2. Modelagem Molecular. I. Centro de Tecnologia Mineral. II. Leal Filho, Laurindo de Sales. III. Seidl, Peter Rudolf. IV. Título. V. Série.

ISBN 85-7227-171-6

ISSN 0103-7382

CDD 622.7

Apresentação

É relativamente recente a utilização da modelagem molecular como uma técnica computacional que permite a construção e visualização da estrutura molecular de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem e permitindo a execução de medições de distâncias entre os átomos.

Ao longo do trabalho, o autor, Dr. Júlio Corrêa Guedes, no desenvolvimento da pesquisa, utilizou técnicas de modelagem molecular, para criar fragmentos de molécula de amido e de um outro etilcelulose para a determinação da existência de compatibilidade estérica entre as respectivas estruturas moleculares.

A validação do modelo foi confirmada através da realização de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado. Tais ensaios vieram corroborar a maior afinidade estereoquímica do amido pela calcita. O trabalho desenvolvido pelo autor, constitui-se em importante subsídio para o estudo de flotação de minerais.

Gildo de Araújo Sá C. de Albuquerque
Diretor do CETEM

Sumário

| | |
|---|-----------|
| Resumo | 7 |
| Abstract | 9 |
| 1. Introdução | 11 |
| 2. Objetivo | 13 |
| 3. Materiais e Métodos | 14 |
| 3.1. Minerais | 14 |
| 3.2. Estudo cristalográfico | 14 |
| 3.3. Estudo de modelagem molecular das estruturas dos polímeros | 17 |
| 3.4. Metodologia da confecção dos polímeros e cristais | 18 |
| 3.5. Determinação de parâmetros de compatibilidade estérica | 19 |
| 3.6. Ensaio de flotabilidade em tubo de Hallimond modificado | 23 |
| 4. Resultados e Discussão | 25 |
| 4.1. Ensaio de flotabilidade em tubo de Hallimond | 25 |
| 4.2. Ensaio com amido em tubo de Hallimond | 25 |
| 4.3. Ensaio com etilcelulose em tubo de Hallimond | 26 |
| 4.4. Resultados e discussão da modelagem molecular | 27 |
| 4.5. Resultados dos cálculos das distâncias entre as estruturas dos polímeros amido e etilcelulose | 27 |
| 4.6. Resultados dos cálculos das distâncias entre os cátions cálcio presentes nos minerais calcita e apatita | 27 |
| 4.7. Resultados da compatibilidade estérica entre amido e os minerais calcita e apatita | 28 |
| 4.8. Resultados da compatibilidade estérica entre etilcelulose e os minerais calcita e apatita | 32 |
| 4.9. Discussão dos resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a etilcelulose com os minerais calcita e apatita | 35 |
| 5. Conclusões | 37 |
| 6. Referências | 39 |

Resumo

A modelagem molecular é um instrumento computacional utilizado para visualizar estruturas de determinadas espécies. Esta peculiaridade permite prever algumas propriedades químicas, físicas e termodinâmicas das mesmas. Por essa razão, a modelagem molecular é uma ferramenta muito útil, por exemplo, na fabricação de novos reagentes para separação mineral.

A modelagem molecular foi utilizada na avaliação da compatibilidade estérica entre minerais que comumente ocorrem em minérios de fosfato (apatita e calcita) e estruturas poliméricas de polissacarídeos (amido e etilcelulose). Os dados de modelagem foram utilizados para calcular um parâmetro (F_t) que avalia a afinidade estereoquímica entre polímeros e minerais.

Os resultados obtidos com o estudo levaram a concluir que as partículas de apatita apresentam duas orientações cristalográficas predominantes: o plano de partição basal (001) e os planos frontais paralelos a (010) ou (100). O modelo mostrou que a etilcelulose exibe maior afinidade estereoquímica ($F_t=15$) que o amido ($F_t=8,5$) para a orientação cristalográfica (001) da apatita. Deste modo, conclui-se que o amido, em ensaios de laboratório e industriais, não seja um bom depressor para apatita.

No que diz respeito à calcita, identificou-se as seguintes orientações cristalográficas de interesse: (021), (401), (101), (001) e (211). Todas estas orientações cristalográficas mostraram valores de F_t (para o amido) muito superiores aos obtidos para a etilcelulose.

Palavras-Chave: modelagem molecular, fosfatos, etilcelulose, amido e estereoquímica.

Abstract

Molecular Modeling is a computational instrument used to visualize the structures of certain chemical species, locating the position of the atoms that constitute them. Molecular modeling is used to evaluate the steric compatibility between minerals that are commonly found in phosphate deposits (apatite and calcite) and polymeric structures of polysaccharides (starch and ethylcellulose). The data from modeling were used to calculate a parameter (represented by F_t) capable of evaluating the stereochemical affinity between polymers and minerals.

The results obtained with this study make conclude that the apatite shows two predominant crystallographic orientations: the basal partition plane (001) and the frontal parallel (010) or (100) planes. The model revealed that ethylcellulose exhibits a greater stereochemical affinity ($F_t = 15$) than starch ($F_t = 8,5$) for the (001) crystallographic orientation of apatite thus starch is not expected to be a good depressant for apatite.

With regard to calcite, the following crystallographic orientations of interest were identified: (021), (401), (101), (021), (001) and (211). All these crystallographic orientations revealed F_t values that were much larger for starch than for ethylcellulose.

Key words: molecular modeling, phosphates, ethylcellulose, starch and stereochemistry

1. Introdução

A modelagem molecular (1)(2) é uma técnica computacional relativamente recente que permite a construção e conseqüente visualização da estrutura de determinadas substâncias, analisando a posição dos átomos que as compõem e permitindo que se executem medições de distâncias entre tais átomos.

Na concentração de minério de fosfato por flotação aniônica direta este apresenta calcita como mineral de ganga, o uso de agentes depressores se faz necessário para que se consiga obter adequada seletividade na separação. A seletividade não ocorre devido ao fato da apatita e a da calcita apresentarem propriedades físico-químicas interfaciais bastante semelhantes e, com isso, interagirem com agentes coletores usuais (ácidos graxos, sulfossuccinatos de alquila, sarcosinatos de alquila), através de mecanismos muito semelhantes(3). Os reagentes consagrados como depressores para calcita são: o amido (polissacarídeo), muito usado como depressor de calcita na concentração de fosfato no Brasil(4)(5)(6), e o tanino/quebracho (polifenol), considerado na literatura como depressor de calcita em circuitos industriais que concentram fluorita(4)(7).

O sistema calcita/apatita apresenta evidências bastante convincentes de que moléculas de dextrina (da mesma natureza que o amido) se adsorvem na interface calcita/solução ou apatita/solução através de interações químicas entre os grupos -OH existentes na estrutura do polímero e sítios metálicos da interface mineral/solução, tais como $\text{Ca}^{2+}(\text{sup})$ (3)(8)(9).

Sendo ambos, calcita e apatita, portadores de um cátion comum (Ca^{2+}), é evidente que a preferência na adsorção do amido sobre a interface calcita/solução, em detrimento da interface apatita/solução, não poderia ser governada somente pela maior ou menor afinidade dos grupos -OH (existentes na estrutura do amido) pelos cátions Ca^{2+} (existentes na interface mineral/solução). Muito mais que isto, a seletividade na adsorção do amido sobre a calcita seria fruto de uma maior afinidade não somente química, mas também estereoquímica.

Para estudar esta hipótese, foi necessário utilizar técnicas de modelagem molecular para construir fragmentos da molécula de amido e de um outro polissacarídeo (etilcelulose) para verificar se existia compatibilidade estérica entre suas respectivas estruturas moleculares (distância entre os grupos polares -OH existentes na estrutura de ambos os polímeros versus distâncias entre sítios metálicos Ca^{2+}) existentes na estrutura dos minerais calcita e apatita, distribuídos segundo as orientações cristalográficas características. A validação do modelo foi avaliada através da realização de ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho é avaliar a compatibilidade estérica entre minerais que comumente ocorrem em minérios de fosfato (apatita e calcita) em comparação com estruturas poliméricas de polissacarídeos (amido e etilcelulose). Pretende-se, com isto, gerar subsídios técnicos para o desenvolvimento de depressores mais seletivos para calcita.

Para se atingir este objetivo, no entanto, é necessário o cumprimento de algumas metas operacionais, tais como, a construção de moléculas do depressor tradicional (amido) em comparação com a etilcelulose, visualizando suas estruturas e executando medições das distâncias entre grupos polares (sítios ativos) existentes nessas estruturas; a realização de estudos cristalográficos e morfológicos com as estruturas cristalinas dos minerais calcita e apatita, selecionando orientações mais comuns que caracterizem as partículas desses minerais; avaliação da compatibilidade estérica entre os minerais e polímeros, através de um modelo especialmente desenvolvido para este fim; e a verificação da validade do modelo através de ensaios de microflotação.

3. Materiais e métodos

3.1 Minerais

Para a realização dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado utilizou-se amostra de calcita oriunda de Amorinópolis-GO (localizada a 240 km a oeste de Goiânia).

A amostra foi submetida a uma etapa de fragmentação, e executada através do impacto de um tarugo de aço contra os cristais (acondicionados em saco plástico). Tal procedimento foi adotado para proporcionar um mínimo de contaminação da amostra durante a fragmentação. Após cada série de 10 impactos, o material era retirado do saco plástico e peneirado a seco em peneira de 208mm (65 mesh Tyler). A fração retida era retornada ao saco plástico e submetida a outra série de 10 impactos, seguida de peneiramento. Com este procedimento, foi possível deixar 100% da massa da amostra com granulometria inferior a 208mm. Após cominuição, a amostra foi peneirada a úmido em peneiras de 104mm e 37mm (150 e 400 mesh Tyler, respectivamente). As massas retidas em ambas as peneiras, assim como o material passante em 37mm, foram secadas em estufa a 60°C, homogeneizadas e acondicionadas em sacos plásticos.

As três frações granulométricas (208mm, 104mm e 37mm) foram analisadas em microscópio eletrônico de varredura, observando-se orientações cristalográficas predominantes nas partículas de calcita. As frações granulométricas receberam as seguintes denominações: fração grosseira (- 208mm +104mm), fração intermediária (-104mm + 37mm) e fração fina (- 37mm).

3.2 Estudo cristalquímico

Os estudos cristalquímicos com os minerais calcita e apatita foram realizados tomando-se como base os parâmetros de suas redes, obtidos na literatura(10)(11) e confirmados por difração de

raios-X no Laboratório de Caracterização Tecnológica de Matérias-Primas Mineraias da EPUSP. A partir desses parâmetros foi construída a célula unitária dos minerais, utilizando o software Cerius2. Após construção das células unitárias dos minerais no computador, trabalhou-se com os planos cristalográficos mais comuns apresentados pelos grãos dos minerais sob investigação. Para isto, foram levantados na literatura(12)(13) os planos de clivagem, partição ou geminação mais comuns a cada um dos minerais de interesse. Tais planos foram observados em partículas de ambos os minerais por microscopia ótica (apatita) e eletrônica (calcita).

Para estudar a distribuição das distâncias entre os cátions metálicos existentes na superfície dos minerais, foram escolhidas as orientações cristalográficas que representassem as faces das partículas minerais após a fragmentação. As orientações escolhidas são apresentadas na tabela 1. Para o mineral calcita foram realizadas observações no microscópio eletrônico de varredura (MEV), enquanto que para o caso do mineral apatita as orientações foram obtidas na literatura(6).

Tabela 1- Orientações cristalográficas para modelagem

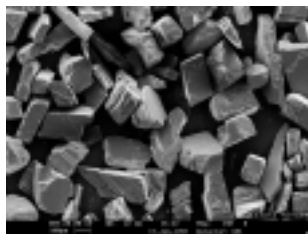
| Mineral | O.Cristalográficas | Explicações |
|---------|--------------------|--|
| Apatita | (001) | Plano de partição basal |
| | (010) | Plano frontal |
| Calcita | (021) | Uma das 3 faces do romboedro fundamental |
| | (401) | Uma das 3 faces do romboedro fundamental |
| | (101) | Uma das 3 faces do romboedro fundamental |
| | (012) | Plano de geminação |
| | (001) | Plano de menor dureza |
| | (211) | Plano secundário |

As partículas de apatita apresentam duas orientações notáveis que são identificadas através de microscopia sob luz polarizada (7)(12)(13): orientação (001), onde ocorre total extinção da luz e as partículas se comportam como um meio isotrópico e orientação (010), onde ocorre a máxima birrefringência.

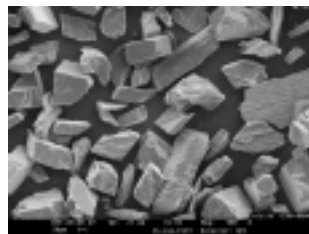
Quanto à calcita foram consideradas as orientações características do romboedro fundamental (101), (021) e (401), observadas em microscópio eletrônico. Além destas, foram ainda considerados os planos de geminação (012) e (211) e o de menor dureza (001).

As Figuras 1a, 1b, 2a e 2b mostram fotos obtidas através do MEV, modelo LEO S440 equipado com software OXFORD, ISIS L300, pertencente ao CETEM - Centro de Tecnologia Mineral. As imagens foram geradas com detetor de elétrons secundários, com feixe de elétrons com aceleração de 20 kV e distância de trabalho de aproximadamente 25 mm.

Na Figura 1a é mostrada a fração granulométrica mais grossa (-208+104 μ m), onde ocorre a predominância do romboedro fundamental da calcita, formado pelos planos (101), (021) e (401). Na figura 1b observa-se a ocorrência de vários planos diferentes de clivagem da calcita para a fração granulométrica intermediária -104+37 μ m, o que se pode notar com mais detalhamento na figura 2a. Enquanto que, a fração mais fina (-37 μ m) pode ser vista na figura 2b, onde se observa a total ausência do romboedro fundamental da calcita.

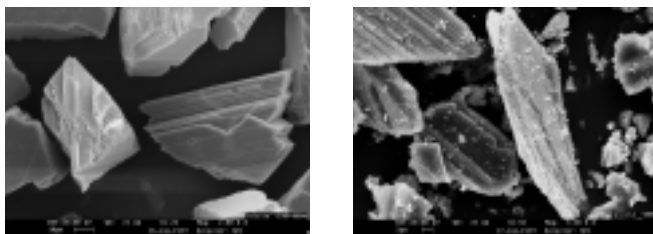


(a)



(b)

Figura 1 - (a) Romboedro fundamental (101), (021) e (401) dos cristais de calcita vistos no MEV: fração grossa (magnitude: 100mm) e (b) Cristais de calcita vistos no MEV: fração intermediária (magnitude: 20mm).



(a)

(b)

Figura 2 - (a) Cristais de calcita observados no MEV: fração intermediária (magnitude: 10mm) e (b) cristais de calcita vistos no MEV: fração fina (magnitude: 2mm).

Esse estudo mostrou que os planos do romboedro fundamental, isto é (101), (021) e (401), aparecem como predominantes nas partículas de granulometria grossa, bastante freqüentes na fração intermediária e raros na fração fina.

3.3 Estudo de modelagem molecular das estruturas dos polímeros

Alguns parâmetros moleculares, tais como distâncias e ângulos de ligação, ângulos de torção, etc., podem ser traduzidos como funções do comportamento da energia interna de moléculas. Tal energia depende da natureza, posição e ligações entre os átomos que as compõem. O conjunto dessas informações compõe um determinado campo de força que deve se adaptar ao problema estudado. De posse de um campo de força pode-se obter um modelo de estrutura molecular que apresenta um mínimo de energia, isto é, aquele que exibe maior estabilidade estrutural. Tal modelo, via de regra, pode ser adotado como representante da molécula da substância de interesse, pois os diversos tipos de interações entre os átomos componentes foram minimizados.

Para simulação das estruturas dos polímeros estudados neste trabalho, utilizou-se como ferramenta de trabalho o software Cerius2, produzido pela MSI (Molecular Simulations Incorporated).

As estruturas dos polímeros foram minimizadas, ou seja, o programa procurou encontrar a estrutura mais estável para os polímeros estudados utilizando o campo de força denominado Dreiding. Esse campo de força é o mais indicado para utilização na simulação de estruturas de moléculas orgânicas(14).

Após obtenção da estrutura mais estável para cada polímero, executavam-se medições das distâncias entre os grupos polares existentes em sua estrutura, determinando-se: a frequência absoluta de cada distância particular medida na estrutura do polímero; a frequência relativa de cada uma das frequências absolutas determinadas no item anterior, e a distribuição das frequências relativas.

Na simulação das estruturas dos polímeros de amido e etilcelulose foi utilizado o módulo Polymer Builder, enquanto que para os cristais de calcita e apatita foi utilizado o módulo Crystal Builder.

3.4 Metodologia da confecção dos polímeros e cristais

Para a simulação dos cristais de apatita e calcita foram utilizadas estruturas já existentes no banco de dados do programa Cerius2, sendo que apenas algumas pequenas modificações nas dimensões das células unitárias foram realizadas com o módulo Crystal Builder, de modo que correspondessem às amostras relativas ao estudo. Essas modificações foram de ordem tão pequena que não modificaram os resultados posteriores, em relação aos obtidos com as células do banco de dados.

Quanto a construção do polímero de etilcelulose a seguinte metodologia foi adotada:

- obtenção da unidade básica, equivalente à celulose e adição do radical etila na unidade básica, ambos usando o comando 3D-Sketcher do programa Cerius2;
- minimização da estrutura, ou seja, procurou-se a estrutura de menor energia, através da mecânica molecular, com o campo de forças Dreiding, utilizando o módulo Minimizer;

- definição dos pontos de polimerização (head e tail) na unidade básica do monômero de celulose para se obter a geração de um polímero;
- construção de uma estrutura contendo 5 monômeros de etilcelulose; logo após foi realizada mais uma minimização estrutural, através da mecânica molecular; e
- a partir da nova seqüência de 5 monômeros foi construída uma nova unidade básica (monômero), com o Edit Monomer do módulo Polymer Builder. Com essa nova unidade gerou-se uma macromolécula com 25 unidades, cuja estrutura foi minimizada. Tal metodologia foi repetida até a obtenção de uma macromolécula com 50 unidades.

Devido o amido ser da mesma família da etilcelulose (polissacarídeos), a metodologia de simulação para o amido foi semelhante, diferenciando apenas na construção da macromolécula, visto que a literatura (15) indica que o tamanho médio da amilose (um dos componentes principais da constituição do amido, o qual foi escolhido para representar a molécula de amido) é de 250 unidades de glicose. Devido à complexidade de se obter a modelagem de tal número de unidades, optou-se por fazê-lo com um múltiplo de 250 unidades, ou seja, com 25 unidades.

O módulo Surface Builder foi utilizado para facilitar as medidas das distâncias entre átomos na superfície dos minerais e dos polímeros.

3.5 Determinação de parâmetros de compatibilidade estérica

Os parâmetros de compatibilidade estérica entre os polímeros e minerais foram encontrados utilizando os resultados das medições obtidas através do software Cerius2: distâncias entre grupos hidroxila da estrutura dos polímeros e distâncias entre os sítios Ca^{2+} existentes nos planos (101), (021), (401), (012), (001) e (211) da calcita e (001) e (101) da apatita. Um exemplo de desenvolvimento teórico do modelo proposto é apresentado a seguir.

Considere-se uma superfície de uma partícula de um mineral hipotético que apresenta sítios metálicos M^{2+} distribuídos ao longo de um plano (hkl). Como mostrado na figura 3a, aproxima-se dessa superfície um polímero cujos grupos polares OH existentes em sua estrutura molecular se dividem segundo as três possíveis distribuições de distâncias apresentadas nas figuras 3b, 3c e 3d, respectivamente.

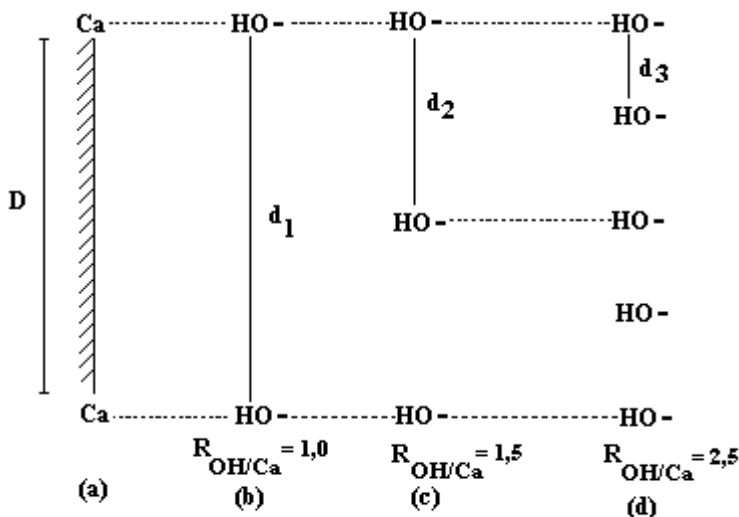


Figura 3 - Determinação da relação OH/ Ca (R): (a) superfície do mineral cálcio, (b) distância OH/Ca = 1,0, (c) distância OH/Ca = 1,5 e (d) distância OH/Ca = 2,5

Sendo d a distância entre os grupos polares OH existentes na estrutura do polímero e D a distância entre os sítios metálicos existentes na estrutura do mineral, existirá uma compatibilidade estérica entre o polímero e o mineral sempre que D for um múltiplo de d , de acordo com a equação 1:

$$m \cdot d = D, \quad (1)$$

onde m é um número inteiro e positivo.

Outro significado para o parâmetro m seria a ordem de combinação entre as distâncias D e d . Neste caso, a relação ROH/Ca entre o número de grupos OH existentes na estrutura do polímero que apresentam distâncias d compatíveis com a distância D (característica dos sítios metálicos da superfície do mineral) poderia ser calculada pela equação 2:

$$ROH/Ca = (m + 1) / 2 \quad (2)$$

Se as hidroxilas do polímero interagirem com os sítios metálicos M^{2+} , de acordo com a distribuição da figura 3b, pode-se dizer que a relação ROH/Ca entre o número de unidades OH existentes na estrutura molecular do polímero e o número de unidades de sítios metálicos M^{2+} distribuídos ao longo do plano (hkl) é de $ROH/Ca = 1$, assim como o valor será de 1,5 para a relação OH/Ca para a situação da figura 3c, e de 2,5 para a figura 3d.

Se um polímero apresenta várias distâncias d ($d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$), com as freqüências relativas ($f_1, f_2, f_3, \dots, f_n$), respectivamente, e se tais distâncias forem compatíveis com as distâncias $D_1, D_2, D_3, \dots, D_n$ entre os sítios metálicos M^{2+} , da superfície de orientação (hkl) da superfície do mineral e, ainda, se as distâncias $d_1, d_2, d_3, \dots, d_n$ apresentarem freqüências relativas f_1, f_2, \dots, f_n , respectivamente, o parâmetro F_i ou Fitting Number Individual pode ser calculado através da equação 3 (média geométrica de ambas as freqüências relativas) para cada situação em que a equação 1 seja válida.

$$F_i = [(f_1 \cdot f_1) / R]^{1/2} \quad (3)$$

Se tomarmos a equação 2, e aplicarmos na equação 3, teremos:

$$F_i = [(f_1 \cdot f_1 \cdot 2) / (m + 1)]^{1/2} \quad (4)$$

Para n possibilidades de compatibilidade entre as distâncias d e D , teremos o parâmetro F_t (Fitting Number Total) calculado através da equação:

$$F_t = \sum_{i=1}^m F_i \quad (5)$$

Quanto maior for o parâmetro Ft maior será a compatibilidade estérica entre o polímero estudado e uma determinada orientação cristalográfica (hkl) exibida pela superfície do mineral. As figuras 4a e 4b apresentam as estruturas dos minerais apatita e calcita, nas quais foram medidas as distâncias entre os íons cálcio.

Para a comparação entre as distâncias dos minerais e dos polímeros, utilizando o modelo do Fitting Number (Ft), foram confeccionadas tabelas, que serão apresentadas quando for discutida mais adiante a compatibilidade estérica. As tabelas foram confeccionadas da seguinte forma:

Coluna 1 (DCa-Ca) - relacionada com as medidas entre os átomos de cálcio;

Coluna 2 (F1) - frequências percentuais das distâncias entre átomos de cálcio da modelagem dos minerais, em Å;

Coluna 3 (m) - número de vezes em que as distâncias entre as OH dos polissacarídeos interagem com as distâncias entre os átomos de cálcio dos minerais;

Coluna 4 (dOH-OH) - distância entre as OH dos polissacarídeos;

Coluna 5 (F2) - frequência percentual das distâncias de OH dos polímeros;

Coluna 6 (B-F) - resultado da subtração onde o primeiro membro é a distância entre os íons cálcio dos minerais e o segundo o produto do número de ordem m e as distâncias OH-OH dos polímeros, sendo que esse número só é aceito se for menor ou igual a 0,04, em módulo;

Coluna 7 (K) - resultante da fórmula $(2 * F1 * F2) / (m + 1)$ e

Coluna 8 (SQRT(K)) - raiz quadrada da fórmula apresentada na coluna 7.

A soma total de todas as SQRT(K) será o Fitting Number Total.

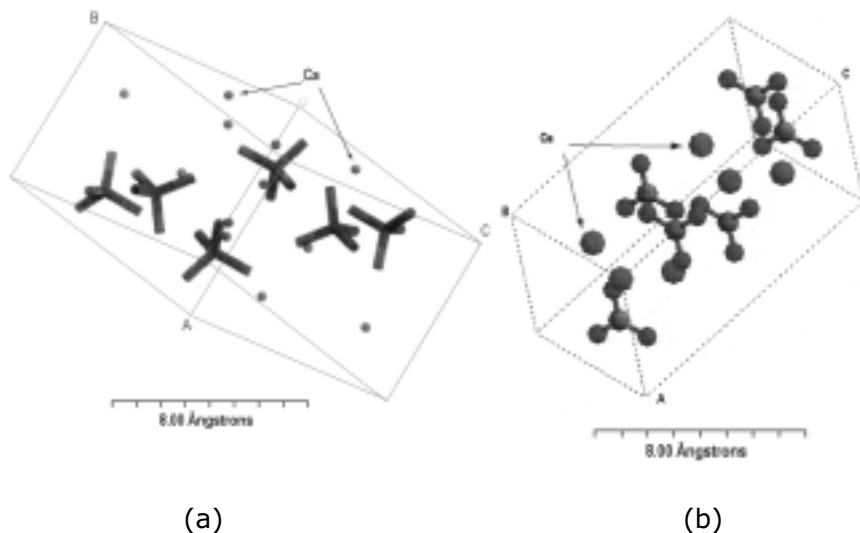
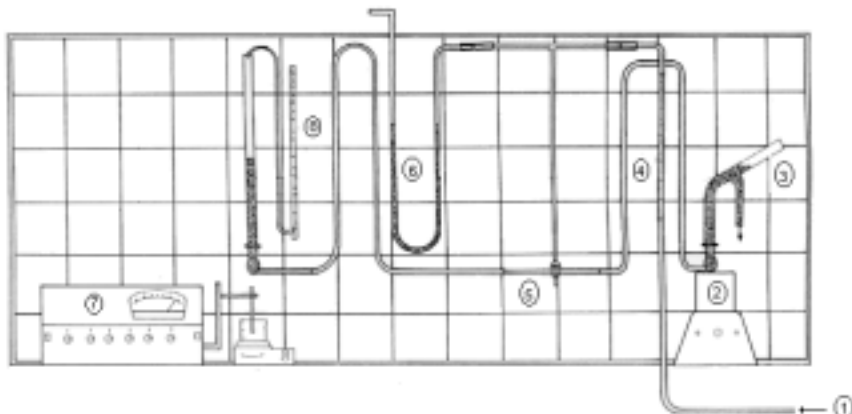


Figura 4 - (a) Representação da estrutura do cristal de apatita, utilizando o programa Cerius2 e (b) Representação da estrutura do cristal de calcita, utilizando o programa Cerius2.

3.6 Ensaio de flotabilidade em tubo de Hallimond modificado

O objetivo dos ensaios de microflotação em tubo de Hallimond foi a quantificação da interação entre os polímeros estudados com a calcita na presença de oleato de sódio. Tais resultados serviram também para validar as previsões dos estudos de modelagem molecular.

O tubo de Hallimond (16) utilizado na montagem do sistema de microflotação foi fabricado com 2,5cm de diâmetro e é constituído por duas partes unidas por uma junta esmerilhada. A base contém uma placa porosa, através da qual passa o ar usado na flotação, e sobre a mesma é colocado um bastão magnético que gira controlado por um agitador magnético. O circuito é apresentado na figura 5.



- | | |
|-----------------------|---------------------------|
| 1 - Entrada de Ar | 5 - Torneira com 3 vias |
| 2 - Agitador mecânico | 6 - Manômetro de mercúrio |
| 3 - Tubo de Hallimond | 7 - Medidor de pH |
| 4 - Medidor de fluxo | 8 - Fluxímetro de bolhas |

Figura 5 - Circuito esquemático da microflotação em tubo de Hallimond

Para a realização dos ensaios, inicialmente eram pesados 1,0g de calcita pura, e preparadas soluções de oleato de sódio (coletor) e dos depressores (amido e etilcelulose). Em seguida era adicionada a calcita e a solução depressora dentro do tubo de Hallimond e condicionada durante 1,0min., sob agitação magnética com intensidade suficiente para manter as partículas em suspensão. Logo após era adicionada a solução do coletor e repetia-se a seqüência da agitação magnética durante 1,0 min. Após o condicionamento das soluções coletora e depressora mais a calcita, era introduzido ar no tubo de Hallimond numa vazão de 2,5mL/ s e realizada a flotação durante 1,0min.

No final, após a flotação media-se o pH final da suspensão, secava-se e pesava-se os produtos, e calculava-se a flotabilidade através da equação 6.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = [mf / (mf + ma)] \times 100 \quad (6)$$

onde: mf é a massa flutuada de calcita e ma a massa afundada de calcita.

4. Resultados e Discussão

4.1 Ensaios de flotabilidade em tubo de Hallimond

Em ensaios exploratórios sem reagentes (para estimativa do arraste hidrodinâmico) e na ausência de depressores observou-se, como era esperado que o arraste de partículas hidrofílicas (na ausência de coletor) ocorreu na seguinte ordem decrescente: calcita fina (16%) > calcita intermediária (5%) > calcita grosseira (2%).

Por seu lado, à flotabilidade da calcita com oleato de sódio, na ausência de agentes depressores, na concentração de 15 mg/L e pH=10,2, observou-se à seguinte ordem decrescente: calcita intermediária (91%) > calcita grosseira (82%) > calcita fina (75%).

Na presença dos polímeros amido e etilcelulose deseja-se que a calcita apresente a menor flotabilidade possível com oleato de sódio (15 mg/L), ou seja, próxima de zero, pois quanto mais baixa a flotabilidade da calcita na presença de um determinado polímero, maior será a capacidade de ação deste como agente depressor.

4.2 Ensaios com amido em tubo de Hallimond

Nos ensaios realizados, o amido apresentou na fração grossa da calcita (-208+104mm), para uma concentração de 30,0mg/L, uma flotabilidade de 6,2%. Este mesmo valor foi obtido na fração -104+37mm, mas com uma concentração de amido de 7,5mg/L.

O desempenho da calcita com o oleato de sódio para um pH = 10,2 na presença de amido teve como resultado uma maior flotabilidade para a calcita de granulometria média em relação à calcita de granulometria grossa. Este comportamento não causa surpresa, uma vez que as partículas mais grossas apresentam menor área superficial que as mais finas. Como consequência, é de se esperar que uma concentração de depressor de 15 mg/L seja suficiente para reduzir a flotabilidade da calcita grossa de 84%

(sem depressor) para níveis de 8% (com depressor). Por outro lado, tal concentração não é suficiente para deprimir com tamanha intensidade partículas de calcita mais fina (flotabilidade de 26% ou de 10% se for levado em conta o arraste hidrodinâmico).

Quando estudamos o comportamento da flotabilidade de partículas de calcita com granulometria grossa, média e fina versus concentração de amido podemos observar que:

a flotabilidade da calcita, independentemente da sua granulometria, é estritamente decrescente com o aumento da concentração de amido, indicando que tal depressor é efetivo tanto para as frações granulométricas mais grossas quanto para as mais finas;

a flotabilidade das partículas grossas difere da flotabilidade das partículas médias apenas para concentrações mais baixas de amido (7,5mg/L). Para concentrações mais elevadas, a tendência é de que ambas as frações granulométricas apresentem flotabilidades bastante próximas àquelas que caracterizam o arraste hidrodinâmico, isto é, 2-5%;

a flotabilidade das partículas finas é muito influenciada pelo arraste hidrodinâmico efetuado pelo fluxo ascendente das bolhas de ar. Descontando-se este efeito, podemos verificar que o amido constitui um excelente depressor para calcita fina.

4.3 Ensaios com etilcelulose em tubo de Hallimond

Nos ensaios com a etilcelulose foram utilizadas dois tipos de amostras, sendo que a diferença entre elas estava caracterizada pelo peso molecular: EC-70 (70.000) e EC-74 (1.900.000). Foram realizados ensaios nas seguintes condições: concentração de oleato de 22,5mg/l e pH= 10,2. Em todos os ensaios dessa série a variável estudada foi a concentração da etilcelulose. Os resultados obtidos com as amostras de etilcelulose EC-70 e EC-74, nos levaram a concluir que as concentrações 5,0 (51,3%) e 10,0 mg/L (58,4%) da EC-70 e de 5,0 mg/L (46,6%) foram as que tiveram melhores resultados como depressor da calcita, devido aos seus maiores índices de flotabilidade.

4.4 Resultados e discussão da modelagem molecular

A modelagem molecular foi utilizada com o objetivo de quantificar a afinidade estereoquímica entre os polímeros (amido e etilcelulose) enfocados neste trabalho e os minerais calcita e apatita. Para isto, foi calculado o Fitting Number Total (Ft) para cada um dos polímeros em comparação com as orientações cristalográficas típicas dos minerais em questão.

A compatibilidade estérica entre os polissacarídeos e os minerais foi realizada com os dados obtidos com as medidas das distâncias entre os átomos de cálcio presentes nos minerais apatita e calcita e as hidroxilas existentes na estrutura molecular do amido e da etilcelulose.

4.5 Resultados dos cálculos das distâncias entre as estruturas dos polímeros amido e etilcelulose

As distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura do amido foram expressas em ângstrons e foram plotadas em função da frequência relativa com que tais distâncias ocorrem na referida estrutura. A distância OH-OH de 3,18Å apresentou a mais alta frequência relativa, 14%, podendo, deste modo, ser considerada a mais abundante na estrutura de tal polímero. Outra distância também característica do amido foi a de 5,95Å, que exibiu uma frequência relativa de 8,7%.

Para as distâncias entre as hidroxilas existentes na estrutura da etilcelulose e suas respectivas frequências. As distâncias mais frequentes observadas foram de: 3,95Å, 4,50Å, 5,31Å, 6,14Å, 6,73Å, 7,60Å e 10,17Å.

4.6 Resultados dos cálculos das distâncias entre os cátions cálcio presentes nos minerais calcita e apatita.

As distâncias mais representativas entre os cátions cálcio da calcita para os planos (101), (021), (001), (211), (401) e (012),

assim como para os planos (001) e (010) para a apatita, estão expressas na tabela 2.

Tabela 2 - Principais distâncias entre os cátions cálcio e os planos cristalográficos dos minerais calcita e apatita.

| Planos | Distâncias (Å) |
|---------------|--|
| Calcita (101) | 6,4; 9,5 ; 13,8; 15,4; 18,4; 21,5 e 23,9 |
| Calcita (021) | 11,7; 13,8 e 23,4 |
| Calcita (001) | 13,2 e 18,0 |
| Calcita (211) | 6,4; 11,8; 13,2; 13,7; 17,7; 24,2 e 24,8 |
| Calcita (401) | 22,9 e 23,9 |
| Calcita (012) | 4,0; 9,9; 11,8; 12,9; 13,7; 15,7 e 17,6 |
| Apatita (001) | 9,4; 16,3 e 19,6 |
| Apatita (010) | 11,7; 16,7 e 20,0 |

4.7 Resultados da compatibilidade estérica entre amido e o minerais calcita e apatita

A partir das distâncias entre os cátions cálcio e os planos cristalográficos dos minerais calcita e apatita foram elaboradas as tabelas que apresentam os resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a calcita. As tabelas de 3 a 8, apresentam os resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a calcita para os planos (001), (401), (211), (021), (101) e (012), respectivamente. Enquanto, que as tabelas 9 e 10 apresentam os resultados da compatibilidade estérica entre o amido e apatita para os planos (001) e (010), respectivamente.

Tabela 3 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (001)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|-------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 7,7 | 1 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 44,60 | 6,68 |
| 8,64 | 7,7 | 1 | 8,66 | 2,90 | -0,02 | 22,30 | 4,72 |
| 9,97 | 7,7 | 2 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 29,73 | 5,45 |
| 13,19 | 15,4 | 3 | 4,40 | 1,45 | -0,01 | 11,15 | 3,34 |
| 14,96 | 7,7 | 3 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 22,30 | 4,72 |
| 17,27 | 6,4 | 3 | 5,76 | 4,35 | -0,01 | 13,94 | 3,73 |
| 17,98 | 15,4 | 4 | 4,49 | 2,90 | 0,02 | 17,84 | 4,22 |
| 19,94 | 7,7 | 4 | 4,99 | 5,80 | -0,02 | 17,84 | 4,22 |
| 22,85 | 5,1 | 6 | 3,81 | 2,90 | -0,01 | 4,25 | 2,06 |
| 26,38 | 5,1 | 5 | 5,28 | 4,35 | -0,02 | 7,44 | 2,73 |
| 34,54 | 2,6 | 6 | 5,76 | 4,35 | -0,02 | 3,18 | 1,78 |
| Ft = | 43,67 | | | | | | |

Tabela 4 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (401)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|-------|----|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 8,3 | 1 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 48,14 | 6,94 |
| 9,97 | 8,3 | 2 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 32,09 | 5,67 |
| 22,87 | 16,7 | 6 | 3,81 | 2,90 | 0,01 | 13,84 | 3,72 |
| 42,18 | 8,3 | 6 | 7,03 | 1,45 | 0,00 | 3,44 | 1,85 |
| 45,74 | 8,3 | 12 | 3,81 | 2,90 | 0,02 | 3,70 | 1,92 |
| Ft = | 20,10 | | | | | | |

Tabela 5 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (211)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|-------|---|---------|-------|-------|-------|----------|
| 6,36 | 8,3 | 2 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 96,22 | 9,81 |
| 11,83 | 8,3 | 4 | 2,95 | 2,90 | 0,03 | 9,63 | 3,10 |
| 12,72 | 8,3 | 4 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 57,73 | 7,60 |
| 13,19 | 8,3 | 3 | 4,40 | 1,45 | -0,01 | 6,02 | 2,45 |
| 13,66 | 8,3 | 4 | 3,41 | 7,25 | 0,02 | 24,07 | 4,91 |
| 17,00 | 8,3 | 2 | 8,48 | 1,45 | 0,04 | 8,02 | 2,83 |
| 17,73 | 8,3 | 6 | 2,95 | 2,90 | 0,03 | 6,88 | 2,62 |
| 26,38 | 8,3 | 5 | 5,28 | 4,35 | -0,02 | 12,04 | 3,47 |
| Ft = | 36,79 | | | | | | |

Tabela 6 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (021))

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|-------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 8,3 | 1 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 48,14 | 6,94 |
| 9,97 | 8,3 | 2 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 32,09 | 5,67 |
| 13,67 | 16,7 | 4 | 3,41 | 7,25 | 0,03 | 48,43 | 6,96 |
| 22,87 | 8,3 | 6 | 3,81 | 2,90 | 0,01 | 6,88 | 2,62 |
| 23,41 | 16,7 | 5 | 4,68 | 2,90 | 0,01 | 16,14 | 4,02 |
| 24,95 | 8,3 | 5 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 16,05 | 4,01 |
| Ft = | 30,21 | | | | | | |

Tabela 7 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (101))

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|-------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 2,5 | 1 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 14,50 | 3,81 |
| 6,36 | 5,0 | 2 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 57,97 | 7,61 |
| 9,50 | 5,0 | 3 | 3,18 | 17,39 | -0,04 | 43,48 | 6,59 |
| 9,97 | 2,5 | 2 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 9,67 | 3,11 |
| 12,72 | 5,0 | 4 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 34,78 | 5,90 |
| 13,77 | 5,0 | 2 | 6,88 | 1,45 | 0,01 | 4,83 | 2,20 |
| 14,96 | 2,5 | 3 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 7,25 | 2,69 |
| 17,73 | 5,0 | 6 | 2,95 | 2,90 | 0,03 | 4,14 | 2,04 |
| 18,41 | 5,0 | 3 | 6,15 | 1,45 | -0,04 | 3,63 | 1,90 |
| 19,09 | 5,0 | 6 | 3,18 | 17,39 | 0,01 | 24,84 | 4,98 |
| 19,94 | 2,5 | 4 | 4,99 | 5,80 | -0,02 | 5,80 | 2,41 |
| 23,41 | 2,5 | 5 | 4,68 | 2,90 | 0,01 | 2,42 | 1,55 |
| 25,45 | 5,0 | 8 | 3,18 | 17,39 | 0,01 | 19,32 | 4,40 |
| 27,54 | 2,5 | 4 | 6,88 | 1,45 | 0,02 | 1,45 | 1,20 |
| 30,75 | 2,5 | 5 | 6,15 | 1,45 | 0,00 | 1,21 | 1,10 |
| Ft = | 51,5 | | | | | | |

Tabela 8 - Compatibilidade estérica entre amido e calcita (plano (012))

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|-------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 2,1 | 1 | 4,99 | 5,80 | 0,00 | 12,18 | 3,49 |
| 6,36 | 2,1 | 2 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 24,35 | 4,93 |
| 9,97 | 2,1 | 2 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 8,12 | 2,85 |
| 11,83 | 4,1 | 4 | 2,95 | 2,90 | 0,03 | 4,76 | 2,18 |
| 12,72 | 2,5 | 4 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 17,39 | 4,17 |
| 12,86 | 4,1 | 3 | 4,29 | 2,90 | -0,01 | 5,95 | 2,44 |
| 13,67 | 4,1 | 4 | 3,41 | 7,25 | 0,03 | 11,89 | 3,45 |
| 14,96 | 2,1 | 3 | 4,99 | 5,80 | -0,01 | 6,09 | 2,47 |
| 16,16 | 4,1 | 3 | 5,40 | 1,45 | -0,04 | 2,97 | 1,72 |
| 17,57 | 4,1 | 4 | 4,40 | 1,45 | -0,03 | 2,38 | 1,54 |
| 17,74 | 2,1 | 6 | 2,95 | 2,90 | 0,04 | 1,74 | 1,32 |
| 19,08 | 2,1 | 6 | 3,18 | 17,39 | 0,00 | 10,43 | 3,23 |
| 19,64 | 4,1 | 7 | 2,80 | 1,45 | 0,04 | 1,49 | 1,22 |
| 19,73 | 4,1 | 5 | 3,95 | 1,45 | -0,02 | 1,98 | 1,41 |
| 23,61 | 2,1 | 8 | 2,95 | 2,90 | 0,01 | 1,35 | 1,16 |
| Ft = | 37,6 | | | | | | |

Tabela 9 - Compatibilidade estérica entre amido e apatita (plano (001))

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|------|----------|
| 5,43 | 6,1 | 1 | 5,40 | 1,45 | 0,03 | 8,87 | 2,98 |
| 10,87 | 6,1 | 3 | 3,63 | 1,45 | -0,02 | 4,44 | 2,11 |
| 19,59 | 12,2 | 7 | 2,80 | 1,45 | -0,01 | 4,44 | 2,11 |
| 23,68 | 4,0 | 6 | 3,95 | 1,45 | -0,02 | 1,69 | 1,30 |
| Ft = | 8,5 | | | | | | |

Tabela 10 - Compatibilidade estérica entre amido apatita (plano (010)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 5,75 | 4,1 | 1 | 5,76 | 4,35 | -0,01 | 17,84 | 4,22 |
| 5,91 | 4,1 | 1 | 5,95 | 8,70 | -0,04 | 35,67 | 5,97 |
| 6,88 | 4,1 | 1 | 6,88 | 1,45 | 0,00 | 5,95 | 2,44 |
| 11,30 | 4,1 | 2 | 5,66 | 1,45 | -0,02 | 3,96 | 1,99 |
| 13,76 | 4,1 | 2 | 6,88 | 1,45 | 0,00 | 3,96 | 1,99 |
| 14,62 | 4,1 | 3 | 4,87 | 1,45 | 0,01 | 2,97 | 1,72 |
| 17,56 | 4,1 | 4 | 4,40 | 1,45 | -0,04 | 2,38 | 1,54 |
| 17,85 | 2,0 | 3 | 5,95 | 8,70 | 0,00 | 8,70 | 2,95 |
| 23,68 | 4,1 | 6 | 3,95 | 1,45 | -0,02 | 1,70 | 1,30 |
| 29,06 | 2,0 | 4 | 7,26 | 2,90 | 0,02 | 2,32 | 1,52 |
| Ft = | 25,7 | | | | | | |

4.8 Resultados da compatibilidade estérica entre etilcelulose e os minerais calcita e apatita.

Da mesma forma que para o amido, foram elaboradas as tabelas 11 a 16 ,com os resultados da compatibilidade estérica entre etilcelulose e a calcita, e as tabelas 17 e 18 para etilcelulose e apatita.

Tabela 11 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (021)).

| d Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 8,3 | 1 | 5,01 | 2,70 | -0,02 | 22,41 | 4,73 |
| Ft = | 4,73 | | | | | | |

Tabela 12 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (001)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 7,7 | 1 | 5,01 | 2,70 | -0,02 | 20,76 | 4,56 |
| 13,19 | 15,4 | 3 | 4,39 | 2,70 | 0,02 | 20,76 | 4,56 |
| 17,98 | 15,4 | 4 | 4,50 | 5,40 | -0,02 | 33,22 | 5,76 |
| 26,38 | 5,1 | 3 | 8,80 | 2,70 | -0,02 | 6,93 | 2,63 |
| Ft = | 17,5 | | | | | | |

Tabela 13 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (211)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 11,83 | 8,3 | 3 | 3,95 | 5,40 | -0,02 | 22,41 | 4,73 |
| 13,19 | 8,3 | 3 | 4,39 | 2,70 | 0,02 | 11,21 | 3,35 |
| 17,00 | 8,3 | 3 | 5,67 | 2,70 | -0,01 | 11,21 | 3,35 |
| 23,65 | 8,3 | 3 | 7,88 | 2,70 | 0,01 | 11,21 | 3,35 |
| 26,38 | 8,3 | 3 | 8,80 | 2,70 | -0,02 | 11,21 | 3,35 |
| Ft = | 18,1 | | | | | | |

Tabela 14 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (401)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|------|-------|----------|
| 23,94 | 16,7 | 3 | 7,98 | 2,70 | 0,00 | 22,55 | 4,75 |
| 45,48 | 8,3 | 5 | 9,09 | 2,70 | 0,03 | 7,47 | 2,73 |
| 47,88 | 8,3 | 6 | 7,98 | 2,70 | 0,00 | 6,40 | 2,53 |
| Ft = | 12,2 | | | | | | |

Tabela 15 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (101)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 2,5 | 1 | 5,01 | 2,70 | -0,02 | 6,75 | 2,60 |
| 18,41 | 5,0 | 3 | 6,14 | 5,40 | -0,01 | 13,50 | 3,67 |
| 23,94 | 5,0 | 3 | 7,98 | 2,70 | 0,00 | 6,75 | 2,60 |
| 24,76 | 2,5 | 3 | 8,80 | 2,70 | -1,64 | 3,38 | 1,84 |
| 30,75 | 2,5 | 7 | 4,39 | 2,70 | 0,02 | 1,69 | 1,30 |
| 34,20 | 2,5 | 4 | 8,56 | 2,70 | -0,04 | 2,70 | 1,64 |
| Ft = | 13,6 | | | | | | |

Tabela 16 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e calcita (plano (012)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 4,99 | 2,1 | 1 | 5,01 | 2,70 | -0,02 | 5,67 | 2,38 |
| 11,83 | 4,1 | 3 | 3,95 | 5,40 | -0,02 | 11,07 | 3,33 |
| 17,57 | 4,1 | 2 | 8,80 | 2,70 | -0,03 | 7,38 | 2,72 |
| 19,73 | 4,1 | 5 | 3,95 | 5,40 | -0,02 | 7,38 | 2,72 |
| 20,20 | 4,1 | 3 | 6,73 | 5,40 | 0,01 | 11,07 | 3,33 |
| 23,61 | 2,1 | 3 | 7,88 | 2,70 | -0,03 | 2,84 | 1,68 |
| 28,28 | 1,0 | 3 | 9,43 | 2,70 | -0,01 | 1,35 | 1,16 |
| Ft = | 17,3 | | | | | | |

Tabela 17 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e apatita (plano (001)).

| D Ca-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|---------|-------|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 9,41 | 12,24 | 1 | 9,43 | 2,70 | -0,02 | 33,05 | 5,75 |
| 18,82 | 12,24 | 2 | 9,43 | 2,70 | -0,04 | 22,03 | 4,69 |
| 23,68 | 4,08 | 6 | 3,95 | 5,40 | -0,02 | 6,29 | 2,51 |
| 38,03 | 2,04 | 5 | 7,60 | 5,40 | 0,03 | 3,67 | 1,92 |
| Ft = | | | | 14,9 | | | |

Tabela 18 - Compatibilidade estérica entre etilcelulose e apatita (plano (010)).

| DCa-Ca | F1 | m | d OH-OH | F2 | B-F | K | SQRT (K) |
|--------|-----|---|---------|------|-------|-------|----------|
| 9,41 | 4,1 | 1 | 9,43 | 2,70 | -0,02 | 11,07 | 3,33 |
| 11,30 | 4,1 | 2 | 5,67 | 2,70 | -0,04 | 7,38 | 2,72 |
| 11,38 | 4,1 | 2 | 5,67 | 2,70 | 0,04 | 7,38 | 2,72 |
| 14,62 | 4,1 | 2 | 7,29 | 2,70 | 0,04 | 7,38 | 2,72 |
| 17,56 | 4,1 | 4 | 4,39 | 2,70 | 0,00 | 4,43 | 2,10 |
| 18,82 | 4,1 | 2 | 9,43 | 2,70 | -0,04 | 7,38 | 2,72 |
| 20,04 | 8,2 | 4 | 5,01 | 2,70 | 0,00 | 8,86 | 2,98 |
| 23,68 | 4,1 | 6 | 3,95 | 5,40 | -0,02 | 6,33 | 2,52 |
| 25,60 | 4,1 | 6 | 4,27 | 2,70 | -0,02 | 3,16 | 1,78 |
| Ft = | | | | 23,6 | | | |

4.9 Discussão dos resultados da compatibilidade estérica entre o amido e a etilcelulose com os minerais calcita e apatita.

Para facilitar a discussão dos resultados, elaboramos um quadro resumo de todas as orientações cristalográficas da apatita e da calcita em função do Fitting Number do amido e da etilcelulose. Este quadro está apresentado na tabela 19.

Tabela 19 - Quadro resumo dos parâmetros Ft do amido e da etilcelulose.

| Orientações Cristalográficas | Ft Amido | Ft Etilcelulose |
|---------------------------------|-------------|--------------------|
| Apatita (001) | 8,5 | 15 |
| Apatita (010) | 26 | 24 |
| Calcita (101) | 51,5 | 14 |
| Calcita (021) | 30 | 4,7 |
| Calcita (401) | 20 | 12 |
| Calcita (012) | 39 | 17 |
| Calcita (001) | 44 | 18 |
| Calcita (211) | 37 | 18 |

Pela tabela 19 observarmos que o amido apresenta maior afinidade estereoquímica (Ft) que a etilcelulose para todas as orientações cristalográficas da calcita; o amido e a etilcelulose apresentam afinidade semelhante pela orientação cristalográfica do plano (010) da apatita, e a etilcelulose apresenta maior afinidade estereoquímica do que o amido pela orientação (001) da apatita.

Quando um polímero apresenta um alto Fitting Number (Ft) com relação a uma determinada orientação (hkl) típica de um determinado mineral, isto significa dizer que tal polímero poderia ter "a priori" uma maior facilidade em se acomodar na referida interface mineral(hkl)/solução. Por outro lado, o parâmetro Ft é oriundo de uma situação idealizada através de um modelo computacional que precisa ser validado a partir de ensaios experimentais, razão pela qual executaram-se ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado.

5. Conclusões

Com os resultados obtidos pode-se concluir:

O amido e a etilcelulose têm em comum a presença de grupos polares OH em sua estrutura molecular. Por outro lado, a magnitude das distâncias OH-OH e sua respectiva freqüência de ocorrência constituem uma característica diferenciadora entre esses polímeros;

A apatita e a calcita são minerais que apresentam um cátion comum (Ca^{2+}) em sua rede cristalina. Por outro lado, a magnitude das distâncias Ca-Ca e sua freqüência de ocorrência variam em função da orientação cristalográfica em que foram executadas as medidas;

As partículas de apatita apresentam duas orientações cristalográficas predominantes: o plano de partição basal (001) e planos frontais paralelos a (010) ou (100). As distâncias Ca-Ca e sua freqüência de ocorrência em cada plano podem ser utilizadas para representar o mineral no modelo apresentado neste trabalho;

As partículas de calcita apresentam várias orientações cristalográficas predominantes, destacando-se os planos de clivagem (101), (021), (401), os planos de geminação (012), (211) e ainda, o plano de menor dureza (001). As distâncias Ca-Ca e sua freqüência de ocorrência em cada plano podem ser utilizadas para representar o mineral no modelo apresentado neste trabalho;

Com base na freqüência e magnitude das distâncias OH-OH presentes na estrutura dos polímeros em comparação com a freqüência e magnitude das distâncias Ca-Ca presentes ao longo dos planos cristalográficos representativos dos minerais foi possível desenvolver um modelo capaz de avaliar a compatibilidade estérica entre polímeros e minerais. Tal compatibilidade foi quantificada através do parâmetro Fitting Number, representado por Ft;

Para cada orientação cristalográfica particular que representa um mineral versus um polímero foi possível calcular um valor para Ft que varia de 0 a 100. Quanto maior Ft, maior será a

compatibilidade estérica entre tal polímero e o referido plano cristalográfico representativo do mineral;

O modelo mostrou que a etilcelulose exibe maior afinidade estereoquímica ($F_t=15$) que o amido ($F_t=8,5$) para a orientação cristalográfica (001) da apatita. Isto significa que ambos os polímeros têm dificuldade para se adsorver em partículas de apatita que apresentam predominantemente esse plano. Por outro lado, ambos os polímeros exibem valores de F_t próximos a 25 para a orientação cristalográfica (010) da apatita. Isto significa que partículas desse mineral que apresentam planos frontais predominantes tenderão a sofrer maior adsorção pelas moléculas desses depressores;

No que diz respeito à calcita, todas as orientações cristalográficas estudadas mostraram valores de F_t para o amido muito superiores aos da etilcelulose. Isto significa que o amido é mais indicado que a etilcelulose para deprimir calcita;

Comparando valores de F_t do amido para calcita versus apatita verificou-se que o amido é mais indicado como depressor mais seletivo para calcita do que para apatita;

Os ensaios de microflotação em tubo de Hallimond modificado validaram o modelo proposto neste trabalho, corroborando a maior afinidade estereoquímica do amido pela calcita.

6. Referências

- Suckling, C.J.; Suckling, K.E ; Suckling, C.W. Chemistry Through Models. Cambridge University Press. Cambridge, 321p., 1978.
- MOLECULAR SIMULATIONS, INC. User Manual Cerius2, Version 1.0, 1994.
- Somasundaran, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, Vol.31, no.4, p.557-565, 1969.
- Smith, M. Reagent Usage in Mineral Processing. Mining Magazine, p.472-481, 1988.
- Leal Filho, L.S. Contribuição ao Estudo de Depressores para a Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais. Tese de Mestrado. Belo Horizonte, 236p., 1988.
- Leal Filho, L.S. Aspectos Relevantes na Separação Apatita/ Minerais de Ganga Via Processo Serrana. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Tese de Doutorado. São Paulo, 321p., 1991.
- Brandão, P.R.G.; Pinto, C.A.F.; Duarte, A.C.A. A Flotação Seletiva Fluorita-Calcita com Sabões de Ácidos Graxos. Anais do XVI Encontro Nacional de Tratamento ,de Minérios e Hidroimeturgia, vol.1, Processamento Mineral, p.225-238, 1995.
- Baldalf, H.; Shubert, H. Correlations Between Structure and Adsorption for Organic Depressants. In: Flotation in Fine Particles Processing, Chapter 34, Vol.1 Ed. Somasundaran, SME/ AIME, New York, pp.767-785,1980.
- Khosla, N.K.; Biswas, A.K. Mineral-Collector-Constituent Interactions. Colloids and Surfaces, 9, pp. 219-235,1984.

- Reeder, J.R. Crystal Chemistry of the Rhomboedral Carbonates. In: Reviews in mineralogy. Chelsea, Mineralogical Society of America, V.11, cap. 1, p. 1-10, 1983.
- Lanharo, S.L.R. Caracterização Mineralógica/Tecnológica das Apatitas de Alguns Depósitos Brasileiros de Fosfato. Dissertação de Mestrado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 1994.
- Wyckoff, R.W.G. The crystal structures of some carbonates of the calcite group. The American Journal of Science, v.49, p.354-60, 1920.
- Bragg, L.W. The analysis of crystals by the x-ray espectrometer. Proceedings of the Royal Society of London, v.89, p.468-89, 1914.
- MOLECULAR SIMULATIONS INC. Force Field- based simulations, General Theory & Methodology, 1997.
- Allinger, N.L. et alli . Química Orgânica, Editora Guanabara, Segunda Edição, 29-33, 1978.
- Teixeira, O.C.G. Contribuição ao Estudo da Separação da Scheelita, Fluorita e Apatita por Flotação. Dissertação de Mestrado em Engenharia Metalúrgica e Materiais da COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1986.

