



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
UNIDADE ARAXÁ**

**RAFAELI KEILA SANTOS**

**UTILIZAÇÃO DE NANOCELULOSES COMO REAGENTE NA  
FLOTAÇÃO DE APATITA E CALCITA**

**ARAXÁ/MG**

**2019**

**RAFAELI KEILA SANTOS**

**UTILIZAÇÃO DE NANOCELULOSES COMO REAGENTE NA  
FLOTAÇÃO DE APATITA E CALCITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia de Minas.

Orientador: Prof. Dra. Michelly dos Santos Oliveira

Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

**ARAXÁ/MG**

**2019**

RAFAELI KEILA SANTOS


**EMPREGO DE NANOCELULOSE NA FLOTAÇÃO DE APATITA E CALCITA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Curso de Engenharia de Minas do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG, como requisito parcial para a obtenção de grau de bacharel em Engenharia de Minas.

Araxá, 06 de dezembro de 2019



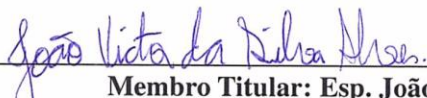
\_\_\_\_\_  
**Presidente e Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Michelly dos Santos Oliveira**  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



\_\_\_\_\_  
**Membro Titular e Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior**  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



\_\_\_\_\_  
**Membro Titular: Prof.<sup>a</sup> Me. Kelly de Souza Pires**  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá



\_\_\_\_\_  
**Membro Titular: Esp. João Victor da Silva Alves**  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Unidade Araxá

## DEDICATÓRIA

### **DEDICO ESTE TRABALHO**

*Aos meus pais, Juliana Fontes e Hamilton Santos, que sempre trabalharam muito para que eu pudesse realizar os meus sonhos. A minha irmã Renata Santos e minha amiga Amanda Carneiro por toda contribuição na realização dos testes.*

## AGRADECIMENTOS

À Sagrada Família pela vida e por me dar forças para continuar e me iluminar em cada escolha tomada. Pela coragem e paciência, superando as dificuldades encontradas.

À 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.

À minha orientadora Michelly dos Santos Oliveira, ao meu coorientador Mario Guimarães Junior e ao técnico de laboratório João Victor, pelo apoio na realização da pesquisa.

À minha querida irmã Renata Santos e minha amiga Amanda Carneiro, pela imensa ajuda e toda contribuição dada na realização dos testes.

Ao CEFET e todos os professores e funcionários que contribuíram pela minha formação acadêmica e pessoal durante todos esses anos de aprendizagem.

## RESUMO

Na rocha fosfática tem-se grande quantidade de carbonatos como minerais contaminantes. No processo de flotação a seletividade na concentração da apatita é dificultada devido à similaridade da composição química superficial entre fosfatos e carbonatos. Uma alternativa para melhorar a seletividade da separação apatita/carbonatos é usar reagentes eficientes. Neste contexto, a celulose, um tipo de polissacarídeo natural mais abundante do planeta, aparece como uma alternativa promissora aos produtos químicos sintéticos utilizados com frequência na seletividade de vários minerais, cujas composições químicas são bastante similares. Dessa forma o trabalho objetiva avaliar o emprego de dois tipos de nanoceluloses modificadas quimicamente como reagentes na flotação seletiva de apatita e calcita. Após a preparação e caracterização química e mineralógica dos minerais, foram realizados testes de arraste das partículas, seguido de ensaios de microflotação. Utilizou-se os coletores ácido oleico saponificado e Hidrocol<sup>®</sup> objetivando a comparação dos resultados de flotabilidade dos minerais com as nanoceluloses. Este procedimento possibilitou a verificação do efeito da nanoestrutura como reagente coletor ou depressor. Utilizando-se  $5 \times 10^{-5}$  mol/L de Hidrocol<sup>®</sup> com 7,50 mg/L de nanocelulose de *Pinus*, obteve-se 50,27% e 10,74% de flotabilidade para a calcita e apatita, respectivamente, sendo esse o melhor resultado de separabilidade entre os minerais avaliados. Ao se utilizar 7,5 mg/L de nanocelulose de *Eucalyptus*, com a mesma concentração de Hidrocol<sup>®</sup>, obteve-se 34,90% de flotabilidade para a calcita e 12,36% para a apatita, sendo esse o melhor valor encontrado de separabilidade para esse tipo de nanocelulose. Os testes de microflotação, em tubo de *Hallimond*, em função do pH, mostraram que ambas as nanoceluloses sofreram uma pequena influência do pH na recuperação dos minerais avaliados. O melhor resultado de separabilidade encontrado ocorreu para o pH 9. Concluiu-se que as nanoceluloses, como único reagente, não influenciaram a flotabilidade dos minerais de acordo com a metodologia adotada. Entretanto, quando adicionada ao sistema, na presença de Hidrocol<sup>®</sup>, na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L, ambas nanoceluloses apresentaram comportamento semelhante aos reagentes depressores, ou seja, aumentaram a hidrofobicidade dos minerais.

**Palavras-chave:** Microflotação. Apatita. Calcita. Nanoceluloses.

## ABSTRACT

Phosphate rock has a large number of carbonates as contaminating minerals. In the flotation process the selectivity in apatite concentration is hindered due to the similarity of the surface chemical composition between phosphates and carbonates. An alternative to improving apatite / carbonate separation selectivity is to use efficient reagents. In this context, cellulose, a most abundant type of natural polysaccharide on the planet, appears as a promising alternative to the synthetic chemicals often used in the selectivity of various minerals, whose chemical compositions are quite similar. In this way the objective of this work is to evaluate the use of two types of chemically modified nanocelluloses as reagents in the selective flotation of apatite and calcite. After the preparation and chemical and mineralogical characterization of the minerals, particle drag tests were performed, followed by microflotation tests. Saponified oleic acid and Hidrocol<sup>®</sup> collectors were used to compare the results of flotability of minerals with nanocelluloses. This procedure made it possible to verify the effect of the nanostructure as a collecting reagent or depressant. Using  $5 \times 10^{-5}$  mol / L Hidrocol<sup>®</sup> with 7.50 mg / L Pinus nanocellulose, 50.27% and 10.74% flotability were obtained for calcite and apatite, respectively. The best separability result among the evaluated minerals. By using 7.5 mg / L Eucalyptus nanocellulose, with the same concentration of Hidrocol<sup>®</sup>, 34.90% of flotability was obtained for calcite and 12.36% for apatite. separability for this type of nanocellulose. Hallimond tube microflotation tests, as a function of pH, showed that both nanocelluloses had a small pH influence on the recovery of the evaluated minerals. The best separability result found was at pH 9. It was concluded that nanocelluloses, as the only reagent, did not influence the flotability of minerals according to the adopted methodology. However, when added to the system, in the presence of Hidrocol<sup>®</sup>, at a concentration of  $5 \times 10^{-5}$  mol / L, both nanocelluloses showed a similar behavior to depressant reagents, increased mineral hydrophilicity.

**Keywords:** Microflotation. Apatite. Calcite. Nanocellulose.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1: Representação da coluna de flotação.....	18
FIGURA 2: Interface polpa-espuma.....	19
FIGURA 3: Ilustração do tubo de <i>Hallimond</i> modificado .....	20
FIGURA 4: Representação da estrutura cíclica da molécula de glicose .....	23
FIGURA 5: Estrutura da amilose e da amilopectina .....	24
FIGURA 6: Representação da estrutura da celulose .....	25
FIGURA 7: Representação da formação da celulose pela condensação de glicose.....	26
FIGURA 8: Representação da obtenção de nanocristais da celulose.....	26
FIGURA 9: Representação da forma de nanofibrilas (A) e nanocristais (B).....	27
FIGURA 10: Fluxograma da etapa de preparação da apatita.....	30
FIGURA 11: Fluxograma da etapa de preparação da calcita.....	30
FIGURA 12: Secagem da Apatita.....	31
FIGURA 13: Fragmentação da Apatita no gral de porcelana.....	31
FIGURA 14: Homogeneização da apatita.....	32
FIGURA 15: Calcita fragmentada no britador de mandíbula (A); fragmentação da calcita no gral de ágata (B).....	32
FIGURA 16: (A) Balança analítica da marca <i>Shimadzu</i> e modelo AUY220; (B) pHmetro da marca <i>HANNA instruments</i> e modelo HI 113 pH/ORP <i>Meter</i> .....	34
FIGURA 17: Solução de Hidrocol <sup>®</sup> 5x10 <sup>-2</sup> mol/L.....	36
FIGURA 18: Figura 18: (A) Pesagem da nanocelulose; (B) agitação por 3 minutos; (C) transferência para o balão volumétrica e agitação por 3 minutos.....	40
FIGURA 19: Unidade experimental de microflotação. Filtros para coleta do flotado e afundado (A) e (B); Tubo de <i>Hallimond</i> (c); agitador magnético (D); pisseta com água destilada (E); saída de gás nitrogênio (F).....	41
FIGURA 20: (A) Condicionamento da apatita com a nanocelulose <i>Pinus</i> ; (B) Condicionamento da apatita com a nanocelulose <i>Pinus</i> e com o Hidrocol <sup>®</sup> ; (C) microflotação com duração de 1 minuto.....	43
FIGURA 21: (A) Mineral calcita; (B) mineral apatita.....	44
FIGURA 22: Resultados dos testes de arraste para a apatita.....	45
FIGURA 23: Resultados dos testes de arraste para a calcita.....	46
FIGURA 24: Flotabilidade dos minerais com oleato de sódio e Hidrocol <sup>®</sup> na concentração 1x10 <sup>-4</sup> mol/L.....	47



FIGURA 25: Flotabilidade dos minerais com nanocelulose de <i>Pinus</i> na concentração 7,50 mg/L. ....	48
FIGURA 26: Flotabilidade da apatita e calcita variando a concentração da nanocelulose de <i>Pinus</i> e com o hidrocol na concentração de $5 \times 10^{-5}$ mol/L. ....	49
FIGURA 27: Flotabilidade da apatita e calcita variando a concentração da nanocelulose de <i>Eucalyptus</i> e com o Hidrocol® na concentração de $5 \times 10^{-5}$ mol/L. ....	51
FIGURA 28: Flotabilidade da apatita e calcita com o emprego da nanocelulose de <i>Pinus</i> na concentração de 7,50 mg/L em função do pH da solução. ....	53
FIGURA 29: Flotabilidade da apatita e calcita com o emprego da nanocelulose de <i>Eucalyptus</i> na concentração de 7,50 mg/L em função do pH da solução. ....	54

**LISTA DE TABELAS E QUADROS**

TABELA 1: Resultados da análise química da calcita.....	44
TABELA 2: Resultados da análise química da apatita.....	45
TABELA 3: Teste t para duas amostra e intervalo de confiança de 95%. ....	50
TABELA 4: Informações de agrupamento usando método de <i>Tukey</i> e confiança de 95%.....	50
TABELA 5: Teste t para duas amostra e intervalo de confiança de 95%. ....	52
TABELA 6: Informações de agrupamento usando método de <i>Tukey</i> e confiança de 95%.....	52
TABELA 7: Resultados dos testes de microflotação com o coletor oleato de sódio em pH 9.61	
TABELA 8: Resultados dos testes de microflotação com o coletor Hidrocol <sup>®</sup> em pH 9. ....	61
TABELA 9: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de <i>Pinus</i> em pH 9. 61	
TABELA 10: Resultados dos testes de microflotação com o coletor Hidrocol <sup>®</sup> em pH 9. ....	61
TABELA 11: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de <i>Pinus</i> e o coletor Hidrocol <sup>®</sup> na concentração de $5 \times 10^{-5}$ em pH 9.....	61
TABELA 12: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de <i>Eucalyptus</i> e o coletor Hidrocol <sup>®</sup> na concentração de $5 \times 10^{-5}$ em pH 9. ....	61
TABELA 13: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de <i>Pinus</i> e o coletor Hidrocol <sup>®</sup> na concentração de $5 \times 10^{-5}$ mg/L em função do pH. ....	62
TABELA 14: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de <i>Eucalyptus</i> e o coletor Hidrocol <sup>®</sup> na concentração de $5 \times 10^{-5}$ mg/L em função do pH. ....	62

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>12</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
2.1. Mineral Apatita.....	14
2.2. Carbonatos .....	14
2.3. Flotação .....	15
2.4. Equipamentos de flotação.....	17
2.5. Microflotação.....	19
2.6. Reagentes da flotação .....	20
2.6.1. Coletores e espumantes .....	21
2.6.2. Modificadores ou Reguladores .....	22
2.7. Flotabilidade da Apatita e Calcita .....	24
2.8. Celulose .....	25
<b>3. METODOLOGIA.....</b>	<b>30</b>
3.1. Preparação das Amostras.....	31
3.2. Caracterização dos minerais .....	33
3.3. Reagentes.....	33
3.4. Procedimento Experimental .....	33
3.4.1. Saponificação do ácido oleico .....	34
3.4.2. Diluição da solução de oleato de sódio .....	34
3.4.3. Saponificação do Hidrocol <sup>®</sup> .....	35
3.4.4. Diluição da solução de Hidrocol <sup>®</sup> .....	36
3.4.5. Oxidação mediada por TEMPO - 2,2,6,6-tetramethylpiperidine- <i>N</i> -oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de <i>Pinus</i> .....	37
3.4.6. Procedimento de obtenção da nanocelulose de <i>Pinus</i> - Desfibrilação (processo de obtenção de nanofibrilas).....	37
3.4.7. Oxidação mediada por TEMPO - 2,2,6,6-tetramethylpiperidine- <i>N</i> -oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de <i>Eucalyptus</i> .....	38
3.4.8. Procedimento de obtenção da nanocelulose de <i>Eucalyptus</i> - Desfibrilação (processo de obtenção de nanofibrilas).....	39
3.4.9. Procedimento de preparação das soluções de nanoceluloses <i>Pinus</i> (1,5% p/v) e <i>Eucalyptus</i> (2,5% p/v) .....	40

3.4.10. Procedimento de preparação do regulador de pH (NaOH).....	40
3.4.11. Teste de Microflotação com a apatita e calcita.....	41
3.4.12. Teste de microflotação com o emprego de nanocelulose com o Hidrocol <sup>®</sup> .....	42
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>44</b>
4.1. Preparação e caracterização das amostras .....	44
4.2. Resultados dos testes de arraste.....	45
4.3. Microflotação em Tubo de <i>Hallimond</i> – oleato de sódio e Hidrocol <sup>®</sup> .....	46
4.4. Microflotação em Tubo de <i>Hallimond</i> – nanocelulose .....	48
4.6. Microflotação em Tubo de <i>Hallimond</i> – nanoceluloses com Hidrocol <sup>®</sup> .....	48
4.7. Microflotação em Tubo de <i>Hallimond</i> – variando pH de 9 para 10,5.....	53
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>55</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>57</b>
<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>61</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A rocha fosfática é de extrema importância na produção de fertilizantes. Dessa forma, a rocha fosfática necessita passar pelo beneficiamento mineral para reduzir o teor dos minerais de ganga, como por exemplo, de silicatos, carbonatos e argilas e aumentar o teor de  $P_2O_5$  no concentrado (OLIVEIRA; PERES, 2010). A contaminação do concentrado com os carbonatos, aumenta o teor de CaO. Uma das exigências do mercado é que a razão em peso CaO/ $P_2O_5$  seja inferior a 1,6 e que o teor de  $P_2O_5$  no concentrado fosfático seja superior a 35 % (OLIVEIRA, 2007; CHULA, 2004).

A presença de carbonatos (calcita) em rocha fosfática ocasiona uma perda de eficiência na flotação do mineral apatita e uma expressiva perda das reservas, devido, principalmente à similaridade na composição química superficial dos carbonatos e fosfatos. Outro ponto prejudicial à seletividade da flotação é a interação entre espécies aniônicas e catiônicas, dissolvidas na polpa, com a superfície das partículas minerais. Esta interação promove a adsorção do coletor, tanto para o mineral apatita, quanto para os minerais de ganga. O grande desafio para a concentração eficiente deste tipo de minério está na separação dos minerais de apatita com os minerais de ganga (calcita). Após a flotação o teor de  $P_2O_5$  no concentrado fosfático se apresenta baixo devido a coleta dos carbonatos (BARROS, 2009; CHULA, 2004).

A inserção de materiais mais eficientes à solução, visando o favorecimento desta seletividade durante o processo de separação apatita/carbonatos, se mostra como uma alternativa viável e factível na resolução do problema. O desenvolvimento de novos materiais busca a substituição de produtos químicos sintéticos por fibras naturais em que se consideram os impactos gerados sobre a economia e sustentabilidade (OLIVEIRA, 2004; GOMES; MAIA, 2013). Estima-se que existam aproximadamente dois trilhões de toneladas de biomassa na crosta terrestre. Um dos componentes químicos existentes nessa biomassa é a celulose (SILVA *et al.*, 2009).

Nesse contexto Laitinen *et al.*, (2014) apresentam a celulose, um tipo de polissacarídeo natural mais abundante do planeta, como uma alternativa promissora que pode substituir os presentes produtos químicos sintéticos usados na flotação. Os autores demonstram que as nanoceluloses quimicamente modificadas funcionaram pelo menos no mesmo nível de um depressor comercial de amido para hematita e coletor de éter amina para o quartzo.

Perante o exposto, o uso de nanoceluloses como reagente de flotação pode melhorar a seletividade no processo de concentração de minérios fosfáticos. Assim, este estudo objetiva

explorar e avaliar a eficiência de dois tipos de nanoceluloses modificadas quimicamente, empregadas como reagentes (coletores ou depressores) na flotação dos minerais puros apatita e calcita (minerais constituintes da rocha fosfática), a fim obter a seletividade entre eles. Assim como, obter as condições mais favoráveis de pH e dosagem dos reagentes.

Esse trabalho caracteriza-se por uma pesquisa experimental. Com o intuito de atingir os objetivos propostos o mesmo foi dividido em cinco capítulos. O primeiro capítulo apresenta a introdução. No segundo capítulo está relatado a revisão bibliográfica sobre os minerais apatita e calcita, fundamentos da flotação a respeito do minério fosfático, e as nanoceluloses. O terceiro capítulo aborda a metodologia empregada nos experimentos, assim como o preparo das amostras e dos reagentes utilizados. Os resultados das análises e suas discussões estão evidenciados no quarto capítulo. O quinto capítulo releva a conclusão do trabalho.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo estão abordados os conceitos fundamentais para o entendimento do presente trabalho, como: os minerais apatita e calcita, os fundamentos da flotação com ênfase nos fatores que influenciam na flotabilidade desses minerais e as nanoceluloses.

### 2.1. Mineral Apatita

A apatita pertence ao grupo aniônico dos fosfatos ( $\text{PO}_4^{-3}$ ). Esse grupo inclui os minerais estruturados por tetraedros, formados por quatro átomos de oxigênio e um de fósforo, contribuindo para a formação de uma molécula de carga iônica negativa que permite a combinação com uma variedade de cátions para formar diferentes minerais (CORNEJO; BARTORELLI, 2014).

A apatita é a principal fonte de fósforo, empregado essencialmente na fabricação de ácido fosfórico, utilizada como matéria-prima na indústria de fertilizantes. Se caracteriza por apresentar hábito prismático, hexagonal, granular ou maciço, brilho vítreo a resinoso e dureza 5 de acordo com a ESCALA DE MOHS proposta no ano de 1822 (VALENTE NETO, 2007; LOUREIRO *et al.*, 2005).

O nome apatita é usado para intitular um importante grupo de minerais cuja principal composição é o fosfato de cálcio. Fluorapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ ), hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), carbonato – hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4,\text{CO}_3)_6(\text{OH})_2$ ) e francolita ( $\text{Ca},\text{Mg},\text{Sr},\text{Na})_{10}(\text{PO}_4,\text{SO}_4,\text{CO}_3)_6\text{F}_2^{-3}$  são as principais variações de apatita encontradas no meio ambiente (STRATEEN, 2002; CORNEJO; BARTORELLI, 2014).

A fluorapatita é uma variação da apatita de fórmula geral  $[\text{Y}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{Z}_2]$ , onde Y, X e Z podem ser, respectivamente (CHULA, 2004; OLIVEIRA, 2007):

- i - Y → Ca, Pb, Sr, Zn, Na, Be, Cd, elementos terras-raras (TR), Sc, Mg, Mn;
- ii - X → P, As, V, S, C, Si, Cr;
- iii - Z → F, OH, Cl, Br.

### 2.2 Carbonatos

Os carbonatos caracterizam-se por cristalizarem no sistema trigonal, com três direções de clivagem e fragmentos na forma de romboedros. Na presença de ácido clorídrico são solúveis

e liberam gás carbônico com ardor específico. São minerais destaques dos carbonatos: a calcita, siderita, magnesita, dolomita, rodocrosita, azurita, malaquita e a aragonita (CORNEJO; BARTORELLI, 2014). Nos depósitos de fosfatos de origem ígneo e sedimentar é comum a ocorrência de carbonatos como ganga, principalmente os minerais, calcita e dolomita (NUNES; PERES, 2011).

A calcita pertence ao grupo aniônico dos carbonatos ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), a grande maioria dos minerais deste grupo são transparentes a translúcidos. A rocha calcária e a rocha dolomito são as rochas carbonatadas mais vendidas no mundo, sendo constituídas basicamente por minerais de calcita e dolomita respectivamente (VALENTE NETO, 2007; NAVARRO *et al.*, 2017; SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

O mineral calcita é empregada na fabricação de cimento e cal, corretivo de pH do solo e como brita para construção. Apresenta como características, clivagem perfeita em três direções, brilho vítreo a resinoso e dureza 3 de acordo com a ESCALA DE MOHS proposta em 1822. Este mineral apresenta a fórmula  $\text{CaCO}_3$ , é geralmente encontrado na cor branca ou sem cor, pode ser colorido quando contém impurezas em sua composição (VALENTE NETO, 2007; SAMPAIO; ALMEIDA, 2005).

### 2.3. Flotação

A flotação é uma técnica de concentração utilizada no beneficiamento mineral, cuja finalidade consiste em separar as partículas minerais presentes, por meio das diferentes propriedades físico-químicas de suas superfícies (PERES; ARAÚJO, 2009).

A concentração dos minerais por flotação, ou seja, a separação seletiva entre o mineral-minério e a ganga, está diretamente relacionada com o grau de hidrofobicidade da superfície de um dos minerais. Entre os minerais encontrados na natureza a grande maioria possui caráter hidrofílico, como por exemplo, sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais, muito poucos são hidrofóbicos, como por exemplo, a grafita (C), molibdenita ( $\text{MoS}_2$ ), talco ( $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), pirofilita ( $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ), alguns carvões (C), e ouro nativo (Au) livre de prata (PERES; ARAÚJO, 2009; CHAVES *et al.*, 2010). Diante disso, a flotação utiliza aditivos químicos para alterar a superfície dos minerais a fim de obter a separação seletiva (LAITINEN *et al.*, 2014).

Uma superfície hidrofóbica é caracterizada por apresentar uma maior afinidade pelo ar que pela água, em termos de polaridade, classificada como apolar, enquanto que uma superfície hidrofílica caracteriza-se de maneira contrária, ou seja, possui uma maior afinidade pela água



do que pelo ar, classificada como polar, cujas moléculas apresentam um dipolo permanente (PERES; ARAÚJO, 2009).

A distinção entre as espécies minerais na flotação acontece pela capacidade das partículas hidrofóbicas se aderirem a bolha de ar, porém somente o fluxo de ar não é suficiente para realizar a separação entre o mineral-minério e a ganga. (CHAVES *et al.*, 2010).

A operação de flotação necessita de três aspectos fundamentais: colisão, adesão e transporte. A fase da colisão ocorre quando há o contato bolha/partícula, e está intensamente relacionada à hidrodinâmica do sistema, associado à turbulência da operação, assim como, o tamanho e o diâmetro da bolha e partícula. O segundo aspecto, adesão, se refere à seletividade do processo, nesta fase é necessário responder a dois requisitos básicos: termodinâmicos e cinéticos (BALTAR, 2008).

Os requisitos termodinâmicos se referem às condições adequadas para o surgimento da interface gás/líquido. Para isso ocorrer, é necessária a redução da energia livre do sistema e uma determinada hidrofobicidade. Quando uma gota cai em uma superfície lisa esta pode se espalhar, característica de um mineral hidrofílico ou permanecer esférica, característica de um mineral hidrofóbico. O ângulo que a gota faz com a superfície reflete o grau de molhabilidade, ou seja, quanto maior ângulo de contato, mais hidrofóbico é o mineral (BALTAR, 2008).

Os requisitos cinéticos estão relacionados ao tempo que a partícula vai interagir com a bolha. Para partículas minerais hidrofóbicas, a partícula desliza na superfície da bolha, ocorre o afinamento da película/filme de água. Posteriormente, acontece o rompimento e as partículas são aderidas à superfície da bolha de ar. Entretanto, para minerais hidrofílicos este processo não ocorre. O tempo gasto para a partícula hidrofóbica aderir a bolha, denomina-se tempo de contato, já o tempo necessário para o afinamento e ruptura da película/filme de água denomina-se de tempo de indução. Para que ocorra a adesão é essencial que o tempo de contato seja superior ao tempo de indução (BALTAR, 2008).

A fase do transporte ocorre logo após a colisão e a adesão. Quando a partícula mineral está bem aderida a bolha de ar, será transportada até a superfície para que seja coletada. Para um transporte eficiente é de extrema importância a não ruptura do conjunto bolha/partícula. O empuxo do conjunto deve ser superior ao peso da partícula, além de um menor efeito de coalescência (BALTAR, 2008).

O uso da flotação é empregado para concentrar mais de oitenta por cento da produção mundial de minerais e quase todo cobre, chumbo, zinco, molibdênio, antimônio, níquel, fosfato, grafita e talcos, entre outros minerais. No Brasil as principais usinas de flotação de fosfato,

estão localizadas nas cidades de: Cajati (MG), Araxá (MG), Tapira (MG) e Catalão (GO) (BALTAR, 2008; CHAVES *et al.*, 2010).

#### **2.4. Equipamentos de flotação**

O equipamento de flotação é responsável por realizar a separação entre o mineral-minério e a ganga, sendo este processo conhecido como separação dinâmica. Os equipamentos devem trabalhar de forma a obter uma maior eficiência no processo de flotação, a fim de manter as partículas minerais em suspensão, produzir e dispensar as bolhas de ar, e coletar seletivamente o mineral de interesse. O uso da flotação na etapa de concentração de minerais aperfeiçoou o desenvolvimento dos equipamentos podendo esses serem divididos em três grupos principais, células mecânicas, células pneumáticas e colunas de flotação. (OLIVEIRA; SOUZA, 2012; GUIMARÃES; PERES, 1995).

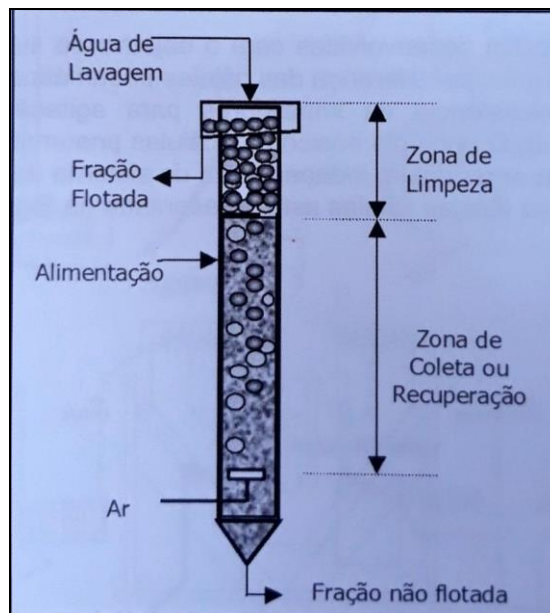
As células mecânicas são constituídas de tanques conectados ao mecanismo de agitação. O rotor na parte central tem como objetivo promover a agitação da polpa mantendo-a em suspensão e gerar bolhas de ar, para que haja o contato entre a partícula e a bolha. No interior da célula uma região de pressão causada pelo movimento rotacional do rotor, essa que em muitos modelos é suficiente para produzir o ar necessário à operação de flotação. Porém em outros casos é necessário injetar ar comprimido para o interior da célula, através de sopradores ou compressores. Em torno do rotor é utilizada uma peça denominada estator com a finalidade de reduzir as bolhas de ar, para que estas sejam de tamanhos e consistência suficientes para arrastar as partículas minerais para a coleta (CHAVES *et al.*, 2010).

As células pneumáticas foram criadas com o intuito de aprimorar algumas deficiências existentes na célula mecânica. Este tipo de equipamento é constituído por um tanque cilíndrico ou de seção quadrada sem a existência de um rotor para agitação da polpa, geração e dispersão do ar, ou seja, sem agitação mecânica. O ar é injetado no fundo da célula por meio de um aerador, que contribui para criar uma região com menor turbulência, favorecendo a flotação de partículas mais finas ou mais grosseiras. É recomendada para minerais com alta densidade e frágeis, e para minérios com granulometria diversificada. Outras diferenças em relação às células mecânicas é a inexistência de peças móveis e a existência de um cone que permite regular a altura da camada de espuma. Este cone pode ser inserido ou retirado da célula para aumentar ou diminuir a região disponível para espuma (CHAVES; RODRIGUES, 2009).

A coluna de flotação é constituída por duas seções a de coleta também chamada de zona de recuperação e a da limpeza, apresentada na ilustração da Figura 1. A alimentação da polpa é

feita aproximadamente 1/3 da altura da coluna, a partir do topo. Em sua base há um sistema de aeração que gera as bolhas de ar que estão em sentido contracorrente com o fluxo de polpa. As partículas minerais hidrofóbicas em fluxo descendente e as bolhas de ar que estão em fluxo ascendente se aderem na zona de coleta/recuperação, sendo então transportadas para a camada de espuma localizada na seção de limpeza. As partículas minerais hidrofílicas não aderem as bolhas e seguem o fluxo descendente e são retiradas no fundo da coluna (AQUINO *et al.*, 2010).

Durante o ensaio em uma coluna de flotação de bancada o flotado é coletado na parte superior da coluna enquanto que o material afundado é coletado na base do equipamento, após abertura de uma válvula quando a interface polpa espuma, mostrada na Figura 2, chega ao topo da coluna (ALVES *et al.*, 2016).



**Figura 1: Representação da coluna de flotação.**

(Fonte: OLIVEIRA; SOUZA, 2012).



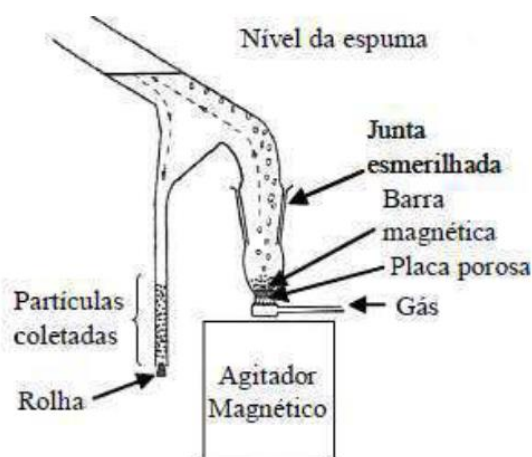
**Figura 2: Interface polpa-espuma**  
(Fonte: ALVES *et al.*, 2016).

Na seção de limpeza é acrescentada a água de lavagem por meio de dispersores internos ou externos à espuma. A água adicionada ajuda na remoção de partículas hidrofílicas ou pouco hidrofóbicas arrastadas pelo fluxo ascendente e também contribui para estabilização da espuma (TAKATA, 2009).

## 2.5. Microflotação

Os testes de microflotação foram desenvolvidos para estudar a interação existente entre espécies minerais puras com diferentes reagentes, para indicar o nível de flotabilidade e o grau de hidrofobicidade dos minerais. Os ensaios de microflotação são realizados normalmente no equipamento denominado Tubo de *Hallimond* modificado, (Figura 3), efetuados em condições monitoradas e com aproximadamente um grama de amostra (ARAÚJO *et al.*, 2005).

O tubo de *Hallimond* foi modificado de sua versão original para garantir maior facilidade no procedimento, alta repetibilidade e reprodutibilidade, rapidez nos testes, maior controle das variáveis, menor dependência do operador. Além disso, permitir que os resultados mostrem boa correlação com ensaios de bancada, e com resultados de plantas industriais (ARAÚJO *et al.*, 2005).



**Figura 3: Ilustração do tubo de *Hallimond* modificado**  
(Fonte: ARAÚJO *et al.*, 2005).

Na operação de microflotação com o uso do tubo de *Hallimond* modificado a velocidade de agitação e a vazão de gás são duas variáveis que afetam a cinética de flotação. A velocidade de agitação definida no agitador magnético interfere na seletividade da flotação devido ao arraste mecânico e elevação das partículas, e pela redução do percurso até a zona do transbordo do material flotado. O ideal é usar a velocidade de agitação de tal forma que não arraste as partículas minerais na ausência de coletores. A vazão de gás interfere na cinética de flotação pelo motivo de gerar fluxos turbulentos quando seu valor é superior a 100 mL/minuto, acarretando no arraste das partículas minerais. Considera-se vazões ideais entre 10 a 80 mL/minuto para minerais com granulometria na faixa de 100 a 300  $\mu\text{m}$  (ARAÚJO *et al.*, 2005).

A técnica de microflotação é muito difundida e vários estudos foram realizados empregando-a, com o objetivo de avaliar a interação de diferentes coletores e, depressores com apatita e carbonatos. Oliveira (2007) realizou ensaios de microflotação no Tubo de *Hallimond* modificado de 180 mL de volume, com minério fosfático. Moraes *et al.*, (2015) utilizaram o tubo de *Hallimond* modificado para execução de testes de microflotação com variação do pH de 8, 9 e 10, com apatitas puras. Barcelos *et al.* (2013) realizaram um estudo de microflotação para avaliar o efeito de diferentes depressores orgânicos para minerais puros de apatita com ganga calcítica.

## 2.6 Reagentes da flotação

Os reagentes da flotação são compostos orgânicos e inorgânicos capazes de alterar as propriedades de superfície das partículas minerais para que ocorra a adesão entre bolha e

partícula, proporcionando assim uma alta seletividade e uma flotação eficiente. Os reagentes podem ser classificados em três grupos de acordo com as suas funções no processo: coletores, espumantes, modificadores ou reguladores (VARELA, 2007).

### 2.6.1. Coletores e espumantes

Os coletores e os espumantes são substâncias orgânicas denominadas de acordo com a química como surfactantes. Surfactante é um nome genérico designado para moléculas que apresentam uma estrutura com carácter anfipático, ou seja, carácter duplo, do tipo R-Z, composta de uma extremidade não polar (R) e a outra polar (Z), ligados entre si. A parte polar representa a parte hidrofílica da molécula e a apolar a parte hidrofóbica. Em um sistema aquoso contendo uma interface sólido/gás a região hidrofílica da estrutura ficará orientada de forma a ficar em contato com a água (CHAVES *et al.*, 2010; MONTE; PERES, 2010).

Quando os surfactantes alteram as propriedades superficiais das partículas minerais e modificam a superfície de hidrofílica para hidrofóbica, eles estão atuando com coletores. Uma superfície hidrofóbica é caracterizada por apresentar uma maior afinidade pelo ar que pela água. As partículas minerais hidrofobizadas aderem as bolhas de ar e são transportadas para a camada de espuma onde são coletadas (MONTE; PERES, 2010).

Os coletores são classificados de acordo com a carga iônica, podendo ser aniônicos ou catiônicos. Essa denominação vai depender da carga elétrica da região polar, decorrente da ionização da molécula. Coletores classificados como aniônicos apresentam uma subdivisão sendo caracterizados também quanto à química, apresentando-se como oxidrílicos e sulfídrílicos (CHAVES *et al.*, 2010; BALTAR 2008).

Ácidos graxos e seus sabões, sulfatos e sulfonatos de alquila ou arila, são os principais coletores pertencentes ao grupo dos coletores aniônicos oxidrílicos. Ácidos graxos e seus sabões são coletores usados em minerais salinos, oxidados e não metálicos. No Brasil são muito usados na flotação de fosfatos e fluorita. Este tipo de coletor apresenta em sua estrutura um comprimento de cadeia de no mínimo 8 carbonos, pois abaixo de 8 a função coletora é enfraquecida, e no máximo de 18 carbonos, pois acima de 18 apresenta solubilidade reduzida. Coletores naturais, como, óleos de arroz, de soja, de mamona, *tall oil* e óleos comestíveis são misturas de ácidos graxos, aplicados na indústria. Sulfatos e sulfonatos de alquila ou arila são coletores empregados na concentração de minerais alcalinos terrosos, como por exemplo, na flotação de barita, gipsita dentre outros (CHAVES *et al.*, 2010; BALTAR, 2008).

Alguns dos depósitos fosfáticos de origem ígnea apresentam carbonatos na composição da rocha fosfática. Assim muitas indústrias brasileiras utilizam na concentração da apatita, o *tall oil* como coletor e o amido de milho como depressor da ganga carbonatítica (MONTE; PERES, 2010).

Segundo Baltar (2008), coletores aniônicos sulfidrílicos são caracterizados por serem ácidos fracos, com presença de grupo sulfidrato (-SH) e de uma cadeia hidrocarbônica (R), sendo que o átomo de enxofre está sempre ligado ao átomo de carbono ou de fósforo. Coletores aniônicos sulfidrílicos apresentam o xantato, mercaptans e a tiouréias como os principais coletores (CHAVES *et al.*, 2010).

Coletores catiônicos são as aminas e seus sais, são caracterizados por adsorverem com facilidade e rapidez e por isso, coletores aniônicos são mais seletivos. Sua aplicação está na concentração de minerais não metálicos, como, silicatos, talcos e etc (CHAVES *et al.*, 2010; BALTAR, 2008).

Em um sistema com ausência de reagentes orgânicos não há formação de camada de espuma ou de uma bolha de ar estável para coesão e adesão das partículas minerais, mesmo com a presença de um fluxo de ar ou mecanismo de agitação. Isso se deve a alta tensão interfacial líquido/gás que provoca uma menor estabilidade das bolhas de ar e ocasiona a sua ruptura (BALTAR, 2008).

Os reagentes espumantes apresentam como função a redução na tensão interfacial líquido/gás, proporcionam boas condições para a coleta das partículas minerais hidrofóbicas, aumentam a estabilidade e resistência das bolhas de ar, e contribuem para a terceira etapa de flotação, mencionada no item 2.3. (Flotação), que é o transporte. Também influenciam na cinética de interação das partículas minerais e bolhas de ar, e favorecem o afinamento e a ruptura do filme de água dentro do tempo da colisão (BALTAR, 2008).

### **2.6.2. Modificadores ou Reguladores**

Os reagentes modificadores ou reguladores são substâncias orgânicas ou inorgânicas cujo objetivo é melhorar a seletividade e/ou recuperação quando adicionados ao sistema de flotação, segundo Chaves *et al.*, (2010). As principais funções desses reagentes são:

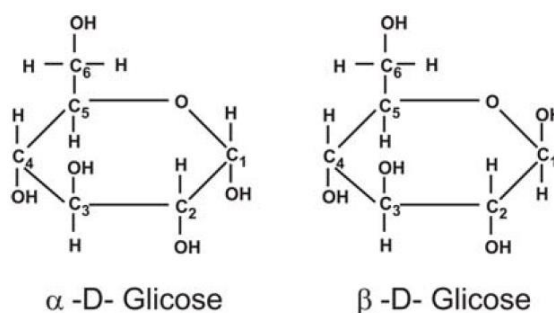
- i. melhorar a seletividade do coletor ou inibir sua ação sobre a superfície das partículas minerais;
- ii. controlar o valor do pH da polpa mineral;

iii. dispensar as partículas minerais.

Ainda segundo os autores, os reagentes modificadores ou reguladores são divididos em ativadores, reguladores de pH, agentes dispersantes e depressores. Reagentes ativadores são capazes de aumentar a adsorção do coletor na superfície do mineral. Reguladores de pH são reagentes adicionados ao sistema para controlar o valor do pH. Agentes dispersantes são reagentes cujo objetivo consiste em desaglomerar partículas minerais agregadas, atuando significativamente em finos e lamas (CHAVES *et al.*, 2010).

Depressores tem a finalidade de deprimir espécies minerais, assim melhoram a seletividade da operação de flotação. São adicionados na etapa de condicionamento, antes da adição de coletores (CHAVES *et al.*, 2010). Entre os depressores inorgânicos se destaca como depressor de micas, quartzo, apatita e espodumênio, o ácido fluorídrico (HF). Como depressores orgânicos se destacam os polissacarídeos, principalmente o amido de milho. Outros depressores orgânicos bastante usados são: o quebracho; a carboximetilcelulose e os lignossulfonatos (PERES; ARAÚJO, 2009).

No processo de flotação à similaridade das propriedades físico-químicas existente entre o fosfato e os carbonatos prejudica a seletividade do processo. Reagentes depressores podem facilitar o procedimento de separação. O amido é um dos mais importantes polissacarídeos usado na depressão de ganga carbonática, devido ao forte caráter hidrofílico, sendo constituído por vários monômeros de glicose. A  $\alpha$ -D-glicose e a  $\beta$ -D-glicose são os dois tipos de monômeros de glicose presentes e são diferentes quanto a orientação dos grupos hidroxila ligados aos átomos de carbono 1 (C1), mostrados na Figura 4 (NUNES; PERES, 2011).

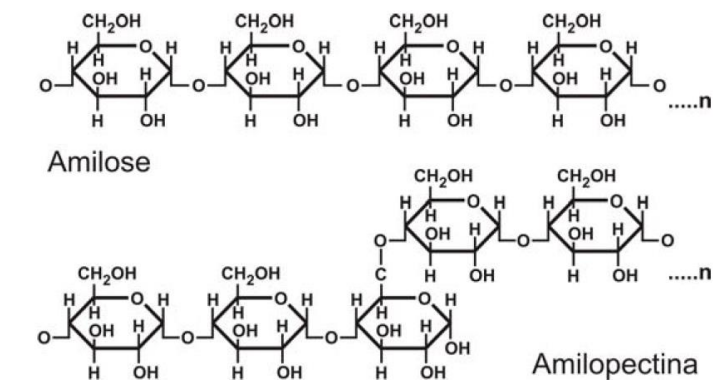


**Figura 4: Representação da estrutura cíclica da molécula de glicose**  
(Fonte: NUNES; PERES, 2011).

Os amidos são constituídos por polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, compostos com cadeias distintas. A amilose é um polímero linear e insolúvel, enquanto a



amilopectina é um polímero ramificado e altamente solúvel. As estruturas das cadeias são mostradas na Figura 5 (NUNES; PERES, 2011; PERES; ARAÚJO, 2009).



**Figura 5: Estrutura da amilose e da amilopectina**

(Fonte: NUNES; PERES, 2011).

## 2.7. Flotabilidade da Apatita e Calcita

A indústria enfrenta grande desafio para concentração eficiente dos minérios fosfáticos. A concentração eficiente poderia favorecer a redução da importação de fertilizantes fosfatados e aumentar a vida útil das reservas lavráveis. Diante disso, vários estudos estão sendo desenvolvidos com objetivo de encontrar reagentes seletivos na flotação de apatita e calcita (ALBUQUERQUE, 2011).

A presença de carbonatos (calcita) na rocha fosfática ocasiona uma perda da eficiência na flotação do mineral apatita, devido à similaridade de suas composições químicas de superfície. Em função da presença de íons de cálcio na estrutura destes minerais, o coletor de ácido graxo saponificado empregado interage com ambos indistintamente. Outro ponto prejudicial à seletividade da flotação é a interação entre espécies aniônicas e catiônicas dissolvidas na polpa com a superfície das partículas minerais, proporcionando a adsorção não seletiva entre o mineral apatita e os minerais de ganga (BARROS, 2009; CHULA, 2004).

Diante da grande semelhança na propriedade química de superfície dos minerais fosfatos e carbonatos, Oliveira (2007) estudou a adsorção e coadsorção de coletores aniônicos e anfotéricos, amido de milho e carboximetilcelulose (CMC) na superfície dos minerais apatita, calcita, dolomita e vermiculita, por meio de ensaios de microflotação e medidas de potencial zeta. Um dos resultados obtidos pela autora foi a possibilidade de separação seletiva da apatita por flotação usando o oleato de sódio como coletor em pH 9.

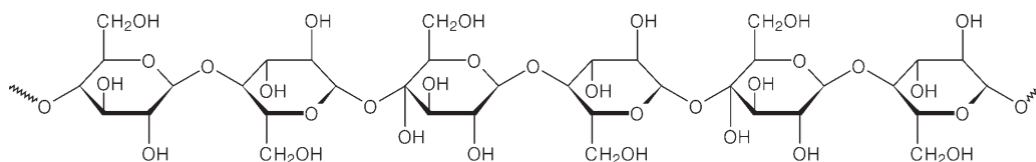
Como mencionado no item 2.5. (Microflotação), Moraes *et al.*, (2015) realizaram testes de microflotação para avaliar a flotabilidade da apatita usando óleo de pinhão manso saponificado como coletor, em faixas de pH 8, 9 e 10, em virtude da grande quantidade de ácido graxo presente na composição da castanha. Os resultados mostraram recuperação próxima e superior a 90% em pH 10, indicando apresentar potencial para ser utilizado como coletor industrial, em substituição total ou parcial aos reagentes usados atualmente.

Barcelos *et al.*, (2013) realizaram estudo de microflotação para avaliar o efeito de diferentes depressores orgânicos para minerais puros de apatita com ganga calcítica. Os reagentes empregados foram: oleato de sódio, como coletor aniônico; amido de milho convencional e carboximetilcelulose (CMC) como depressores. Os autores observaram que a apatita flutuou com mais facilidade ao utilizar o oleato de sódio na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/litro e que a carboximetilcelulose e o amido de milho apresentaram baixa efetividade como depressores.

## 2.8. Celulose

Celulose é um polissacarídeo proveniente da junção de milhares de moléculas de glicose de configuração Beta, representada pela fórmula química  $C_6H_{10}O_5$ , existente na parede celular dos vegetais. A celulose é produzida durante a fotossíntese e sua estrutura está representada na Figura 6 (GUIMARÃES JUNIOR, 2011; SANTOS *et al.*, 2001).

Estima-se que existam cerca de dois trilhões de toneladas de biomassa na crosta terrestre, sendo a celulose, um dos compostos químicos desta biomassa responsável por aproximadamente um trilhão de toneladas (GUIMARÃES JUNIOR, 2015). As fibras vegetais são constituídas essencialmente por celulose, lignina e hemiceluloses (MORAN *et al.*, 2008).



**Figura 6: Representação da estrutura da celulose**

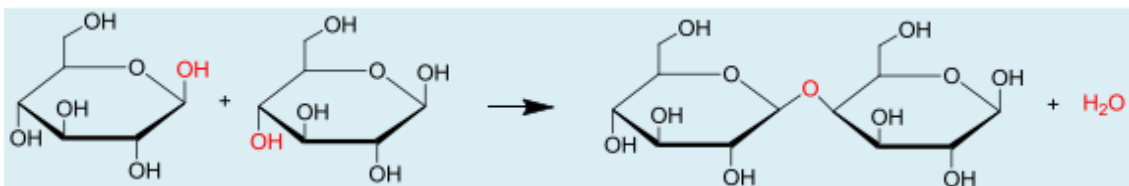
(Fonte: SANTOS *et al.*, 2001).

A parede celular das plantas é constituída pela parede primária e secundária. A parede secundária é formada por três camadas denominadas S1, S2 e S3. A camada S2 é a mais

importante e a mais espessa correspondendo a 75 % de toda a parede celular e é onde se encontra a celulose, lignina e hemicelulose, mostrado na Figura 9 (GUIMARÃES JUNIOR, 2015).

A celulose é formada por:

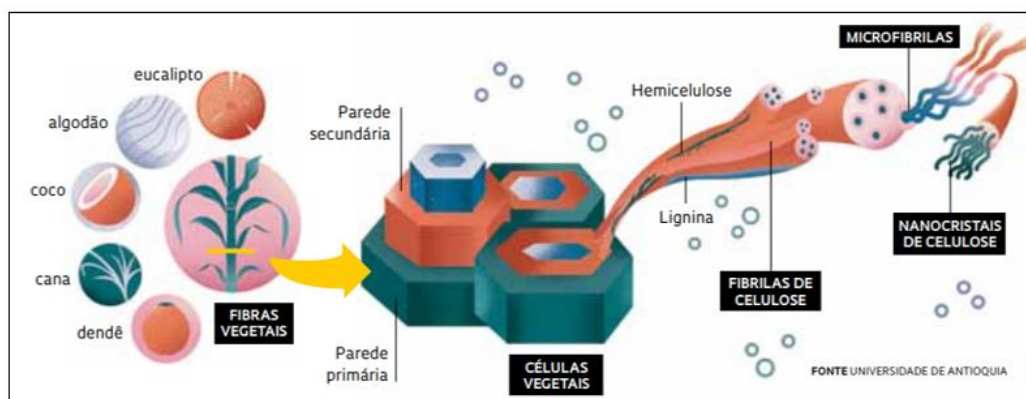
A celulose é formada pelo monossacarídeo  $\beta$ -D-glicose. O  $\beta$  é referente à posição do grupo OH no carbono 1 e o D (dextrógira), refere-se à sua atividade ótica de girar em sentido horário no plano de vibração da luz polarizada. Na produção da celulose, há reações sucessivas de condensação envolvendo os grupos OH do carbono 1 de uma  $\beta$ -D-glicose com o do carbono 4 de outra  $\beta$ -D-glicose, levando à formação de um grupo éter e à saída de uma molécula de água, conforme apresentado na Figura 7. Assim, a fórmula geral da celulose é  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sendo o n o grau de polimerização da celulose, ou seja, a quantidade de monômeros de glicose (TEIXEIRA *et al.*, 2017, p. 1369).



**Figura 7: Representação da formação da celulose pela condensação de glicose.**

(Fonte: TEIXEIRA *et al.*, 2017).

Hemicelulose e lignina são estruturas químicas presentes na parede celular das plantas. Para obter nanocristais de celulose, deve-se primeiramente reduzir ao máximo os teores de hemiceluloses e lignina da parede celular, através de processos químicos e/ou físicos. A redução destes componentes permitirão um maior acesso a celulose. A Figura 8 mostra o processo que utiliza reações de hidrólise em altas temperaturas (GUIMARÃES JUNIOR, 2015).

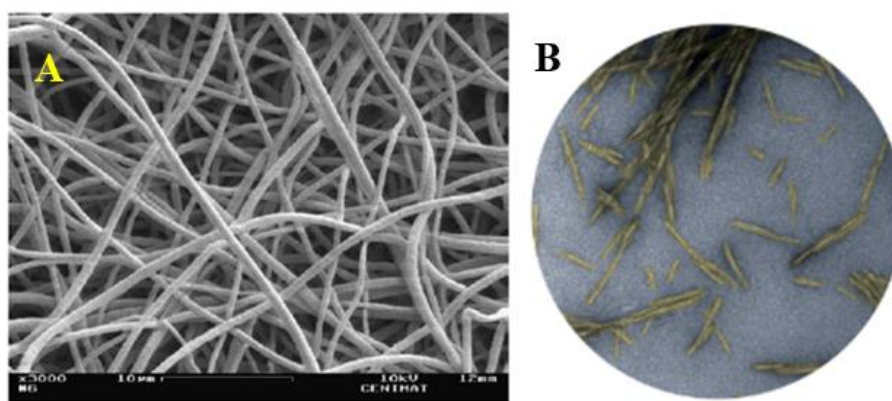


**Figura 8: Representação da obtenção de nanocristais da celulose.**

(Fonte: PEREIRA, 2017).

Os principais tipos de nanoceluloses são aquelas em formato de nanofibrilas (NFC) ou nanocristais (CNC), mostrados na Figura 9. As nanofibrilas tem o formato semelhante a um

espaguete e se entrelaçam. Apresentam tanto a parte cristalina como a parte amorfa. Os nanocristais, quanto à forma, são similares ao formato de um arroz, e medem de 5 a 20 nm de largura e de 100 a 500 nm de comprimento. Aqui, quase não existe a presença da parte amorfa, hidrolisada pelas reações químicas. Caracterizam-se por serem renováveis, biodegradáveis, ter carga elétrica na superfície, propriedades químicas, ópticas e eletrônicas e por uma estrutura cristalina nanométrica. Nanocristais são obtidos da celulose de diversos materiais lignocelulósicos, a exemplo do bagaço de cana, casca de coco e de arroz, resíduos da produção do óleo de soja e de palma (dendê) (PEREIRA, 2017; TARDY *et al.*, 2017).



**Figura 9: Representação da forma de nanofibrilas (A) e nanocristais (B)**  
(Fonte: CELULOSE ONLINE, 2015; PEREIRA, 2017).

A palavra nano ou nanômetro tem origem do grego *nánnos*, que significa muito pequeno. Segundo o Conselho Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial (CONMETRO), resolução nº 12, de 12 de outubro de 1988 e definido pela norma ISO/TS 27687:2008, a unidade um nanômetro equivale a  $10^{-9}$  (0,000 000 001), ou seja, uma dimensão extremamente pequena. Geralmente todas as nanoestruturas apresentam elevada área superficial. Quanto menores suas dimensões, maiores são suas áreas superficiais (SOUSA, 2018; GUIMARÃES JUNIOR, 2015).

Considerando a nanocelulose, essa pequena dimensão pode ser de grande importância para a flotação de minérios, devido a elevada área superficial, que possibilita uma maior quantidade de grupos reativos disponíveis para realização de reações ou interações químicas. Nesse contexto, os melhores resultados da “ação nano” são provenientes de estruturas que encontram-se na faixa inferior a 100 nanômetro. A nanotecnologia pode ser compreendida como o estudo da caracterização de materiais, substâncias, estruturas que apresentam pelo

menos uma das dimensões na faixa de tamanho manométrica, ou seja, inferior a 100 nanômetros. Já a Nanociência visa a aplicação da matéria na escala nanométrica (SOUSA, 2018; GUIMARÃES JUNIOR, 2015).

A inserção destes nanomateriais como reagente de minerais puros é um campo relativamente novo que tem despertado grande interesse nos pesquisadores. Devido à grande dificuldade de encontrar na literatura trabalhos com nanoceluloses na flotação de minérios fosfáticos não houve comparação com trabalhos usando minerais de apatita e calcita, e sim com trabalhos que utilizaram minério de ferro. Considerando os resultados encontrados para os trabalhos usando os minerais de hematita e quartzo, espera-se obter resultados semelhantes e que mostrem boa seletividade na microflotação de apatita e calcita. Dessa forma são apresentados trabalhos relevantes na microflotação de hematita, quartzo e óxido de alumínio com emprego de nanoceluloses.

Laitinen *et al.*, (2014) apresentam dois tipos de nanoceluloses modificadas: anfifílica e hidrofílica, que foram desenvolvidas para avaliar a eficiência na flotação de minerais puros, hematita e quartzo. Nanocelulose hidrofílica é chamada de nanocelulose de ácido dicarboxílico (DCC) e nanocelulose anfifílica, de celuloses nanocristalinos anfifílicos (ANCCs). O DCC apresentou ser mais eficiente sendo utilizado como depressor de hematita do que para o quartzo em pH 6. Celuloses nanocristalinos anfifílicos (ANCCs) trabalham eficientemente como coletores em valores de pH altos, isto é, pH 10. Os autores mostraram que nanoceluloses modificadas podem substituir reagentes sintéticos empregados na flotação de hematita e quartzo, pois o DCC foi eficiente assim como o amido para a hematita e a ANCCs como a amina para o quartzo.

Kempainen *et al.*, (2016) buscaram em seu trabalho avaliar o desempenho de nanofibras de celuloses aniônicas como agentes flocculantes para minerais puros de hematita e quartzo, no tratamento de águas residuais industriais. No estudo, o ácido dicarboxílico (DCC) e o ácido sulfônico (ADAC) são constituídos por celuloses, e foram produzidos com técnicas de tratamento sequencial de grupos aldeído de DAC. A pesquisa mostra que para o mineral de quartzo em pH entre 5 e 10 não ocorre flocculação, porém são capazes de floccular a hematita eficientemente. O ácido dicarboxílico (DCC) apresentou ser mais eficiente como flocculante em pH entre 8 e 9, e com uma dose de 200 a 500 ppm é suficiente para aglomerar a hematita eficientemente. Outro ponto observado está na intensidade de agitação, enquanto que o ácido dicarboxílico (DCC) aglomera a hematita sob uma agitação vigorosa e curta, o ácido sulfônico (ADAC) requer um pouco mais de agitação para uma flocculação eficiente.

Laitinen *et al.*, (2016) estudaram a capacidade de nanocelulose aminado com vários comprimentos de cadeia se comportar como reagente na flotação seletiva de óxido de alumínio e quartzo. As partículas de alumina são ligeiramente catiônicas e partículas de quartzo são altamente aniônicas. Diferentes nanoceluloses modificadas foram sintetizadas em laboratório. Essas nanoceluloses aminadas foram sintetizadas a partir do dialdeído celulose (DAC) utilizando amina redutiva com metil, etil, n- propil, n- butilo, n- pentilo e n- hexilamina, que foram designados como MAC, EAC, PRC, BAC, HAC e PEAC, respectivamente. O trabalho mostra que todas as nanoceluloses modificadas apresentaram bons resultados como coletor na flotação de quartzo. Além disso, foi observado que nanoceluloses com cadeias de alquilo mais longas (BAC, HAC, PEAC) foram mais eficientes do que nanoceluloses com cadeias mais curtas (MAC, EAC e PRC). Para o óxido de alumínio a recuperação aumenta à medida que aumenta o comprimento da cadeia de alquilo da nanocelulose. Porém para nanoceluloses com cadeia de alquilo mais curtas não ocorreu a flotação de nenhuma partícula de óxido de alumínio.

### 3. METODOLOGIA

Nesta seção estão descritos os materiais e os procedimentos experimentais utilizados, incluindo o método de preparação das amostras, a preparação dos reagentes e os testes de microflotação. Para melhor compreensão, as Figuras 10 e 11 mostram o delineamento experimental aplicado à pesquisa.

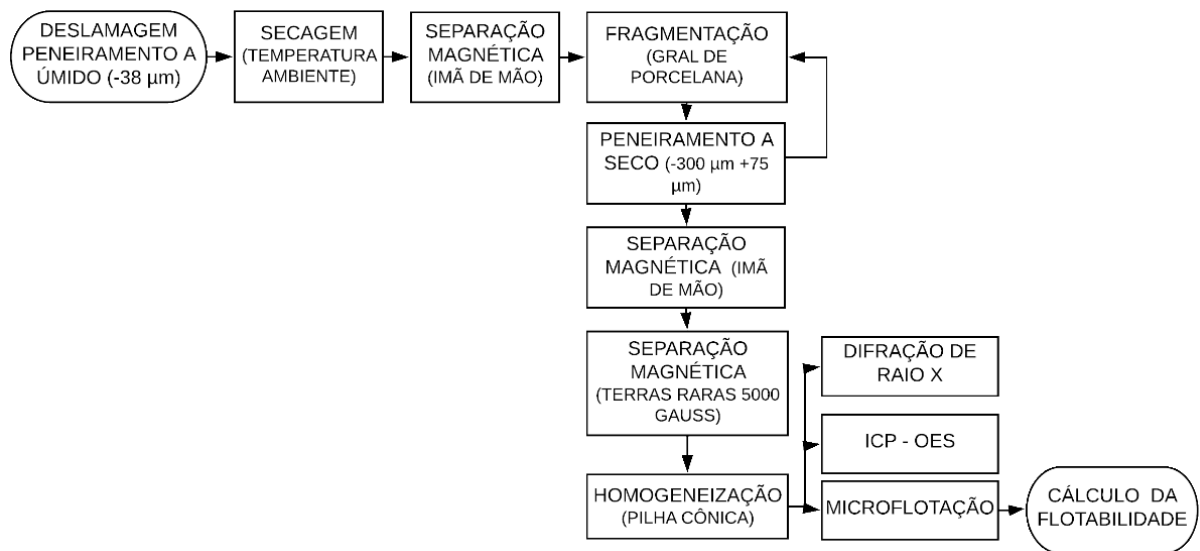


Figura 10: Fluxograma da etapa de preparação da apatita.

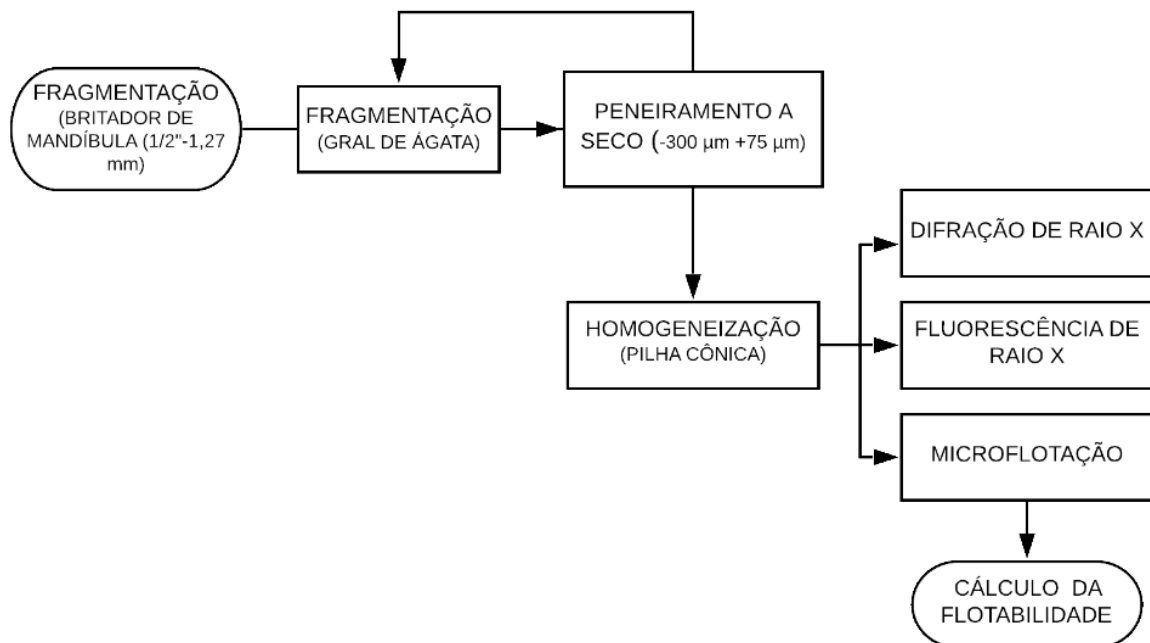


Figura 11: Fluxograma da etapa de preparação da calcita.

### 3.1. Preparação das Amostras

As amostras minerais de apatita utilizadas no trabalho são provenientes da mina de fosfato da cidade de Tapira - MG e de propriedade da Mosaic Fertilizantes, enquanto as amostras de calcita são provenientes do garimpo de prata em Januária, Minas Gerais.

As amostras de rocha fosfática foram coletadas no banco 1190 na frente 2 (Bigorna). As amostras foram enviadas ao laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET Unidade Araxá onde foi realizada a fragmentação do material para posterior análise química e flotação.

O procedimento de preparação da amostra de apatita foi:

- i. deslamagem por peneiramento a úmido, utilizando peneira com abertura de  $-38\mu\text{m}$ ;
- ii. secagem a temperatura ambiente, representada na Figura 12;
- iii. fragmentação das amostras no gral de porcelana, representado na Figura 13;
- iv. peneiramento a seco com peneiras de aberturas de  $-300\mu\text{m}$  e  $+75\mu\text{m}$ ;
- v. homogeneização da fração  $-300\mu\text{m} +75\mu\text{m}$  por meio de pilha cônica, mostrado na Figura 14.



Figura 12: Secagem da Apatita.



Figura 13: Fragmentação da Apatita no gral de porcelana.





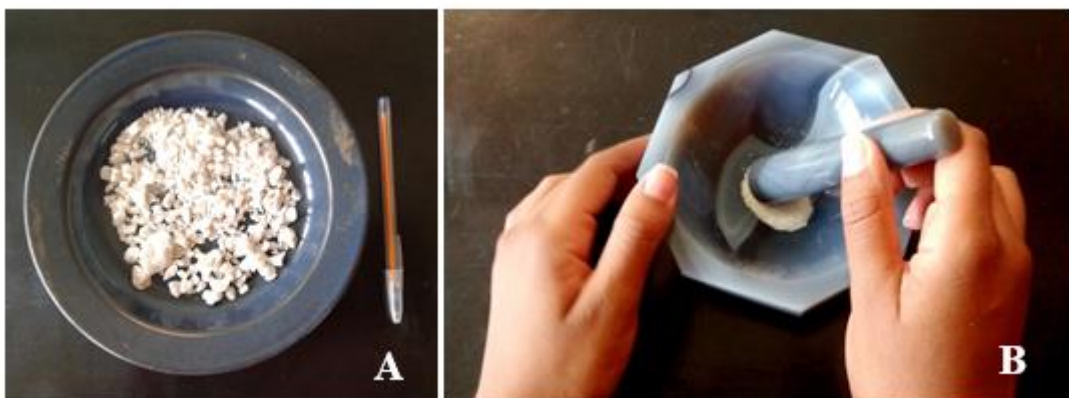
**Figura 14: Homogeneização da apatita.**

O procedimento para purificar a amostra de apatita foi:

- i. separação magnética com imã de mão;
- ii. separação magnética no separador de Terras Raras (5000 Gauss);

O procedimento para preparação da amostra de calcita foi:

- i. fragmentação das amostras em britador de mandíbulas com abertura de  $\frac{1}{2}$  polegada (1,27 mm), o produto britado está representado na Figura 15 (A);
- ii. fragmentação das amostras no gral de ágata, representado na Figura 15 (B);
- iii. peneiramento a seco. O peneiramento foi feito utilizando peneiras com aberturas de - 300  $\mu\text{m}$  e +75  $\mu\text{m}$ ;
- iv. homogeneização da fração -300  $\mu\text{m}$  +75  $\mu\text{m}$  por meio de pilha cônica.



**Figura 15: Calcita fragmentada no britador de mandíbula (A); fragmentação da calcita no gral de ágata (B).**

### 3.2. Caracterização dos minerais

As amostras dos minerais puros de apatita e calcita foram submetidas às caracterizações:

- i. granulométrica por meio de peneiras com aberturas de  $-300\ \mu\text{m}$  e  $+75\ \mu\text{m}$ . Esta análise foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minérios do CEFET-MG Unidade Araxá;
- ii. química por ICP – OES para o mineral apatita e fluorescência de raio X para a calcita. Estas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais;
- iii. mineralógica por difração de raios-X. Esta análise foi realizada no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais.

### 3.3. Reagentes

Os reagentes utilizados nos testes de microflotação foram:

- i. oleato de sódio, sabão de ácido oléico;
- ii. Hidrocol<sup>®</sup>, ácido graxo parcialmente hidrogenado;
- iii. nanoceluloses de *Pinus* e *Eucalyptus* (1,50 % p/v) e (2,50 % p/v), respectivamente;
- iv. hidróxido de sódio - NaOH (0,50 % p/v).

Todos reagentes foram preparados no Laboratório de Tratamento de Minérios e de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET - ARAXÁ).

### 3.4. Procedimento Experimental

Foi utilizada água destilada no preparo de todas as soluções e limpeza das vidrarias. Além disso, foi realizada a saponificação do ácido oleico, e do Hidrocol<sup>®</sup>, em seguida, foi preparado a diluição da solução com oleato de sódio e Hidrocol<sup>®</sup>. Também foi preparada soluções com as nanoceluloses *Pinus* e *Eucalyptus* e uma solução de NaOH com uma concentração de 0,5% (p/v) para regular o pH das soluções.

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 16 (A). Para conferência do pH foi utilizado o pHmetro da marca *HANNA instruments* e modelo HI 113

pH/ORP *Meter*, representado na Figura 16 (B). Tanto a aferição como a conferência do pH das soluções foram realizadas no Laboratório de Química do CEFET-MG Unidade Araxá.



**Figura 16: (A) Balança analítica da marca *Shimadzu* e modelo AU220; (B) pHmetro da marca *HANNA instruments* e modelo HI 113 pH/ORP *Meter*.**

### 3.4.1. Saponificação do ácido oleico

O preparo da saponificação do ácido oleico foi baseado no trabalho de Neves (2018) e foi realizado da seguinte maneira:

- i. pesou-se 7,60 gramas de ácido oleico em um béquer e 15 gramas de água destilada em outro béquer;
- ii. misturou-se as 15 gramas de água no ácido oleico durante 1 minuto em um agitador mecânico sob forte agitação (500 rpm);
- iii. após este tempo de agitação, adicionou-se 28,50 ml de solução de NaOH na concentração de 1 M (4,06 g) sob forte agitação (500 rpm).
- iv. o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL, em que foi completado com água destilada até o menisco;
- v. foi obtida a solução de oleato de sódio na concentração de  $5 \times 10^{-2}$  mol/L.

### 3.4.2. Diluição da solução de oleato de sódio

Após a saponificação do ácido oleico foi realizada a diluição da solução do oleato de sódio na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L, de acordo com a metodologia descrita no trabalho de Neves (2018):

- i. 2 mL de solução de oleato de sódio ( $5 \times 10^{-2}$  mol/L) foram colocados com o auxílio de uma pipeta em um balão volumétrico de 1000 mL;
- ii. o balão volumétrico foi completado com água destilada até atingir o menisco. Em seguida a solução foi agitada;
- iii. foi obtida a solução de oleato de sódio na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L.

### 3.4.3. Saponificação do Hidrocol<sup>®</sup>

O procedimento do preparo da saponificação do Hidrocol<sup>®</sup> foi realizado da forma descrita nesse tópico, conforme realizado por Oliveira (2007).

- i. o óleo Hidrocol<sup>®</sup> foi submetido a chapa de aquecimento até que liquidificasse quando se apresentava parcialmente solidificado;
- ii. pesou-se 13,22 gramas de água destilada em um béquer de 250 mL;
- iii. pesou-se 6,70 gramas de óleo Hidrocol<sup>®</sup> em um béquer de 250 mL;
- iv. mediu-se 25 mL de solução de NaOH na concentração de 1M (4,06g) com o auxílio da pipeta e pera;
- v. misturou-se as 13,22 gramas de água destilada e 25 mL de soda no béquer com 6,70 gramas de Hidrocol<sup>®</sup>. Esse conteúdo ficou agitando por 10 minutos no agitador magnético;
- vi. adicionou-se água destilada no béquer para diminuir a viscosidade. Esse novo conteúdo ficou agitando por mais 5 minutos. A quantidade de água não foi estabelecida visto que não interfere na concentração final, ao adicionar uma quantidade que não ultrapasse 500 mL.
- vii. o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 500 mL, em que foi completado com água destilada até o menisco e ficou agitando por mais 5 minutos;
- viii. foi obtida a solução de Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $5 \times 10^{-2}$  mol/L, representado na Figura 17.

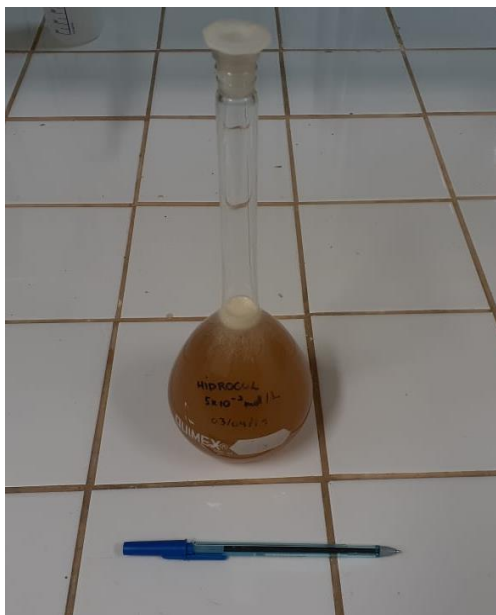


Figura 17: Solução de Hidrocol<sup>®</sup>  $5 \times 10^{-2}$  mol/L.

#### 3.4.4. Diluição da solução de Hidrocol<sup>®</sup>

Após a saponificação do Hidrocol<sup>®</sup> foi realizada a diluição da solução na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L.

- i. 2 mL de solução de Hidrocol<sup>®</sup> ( $5 \times 10^{-2}$  mol/L) foram colocados com o auxílio de uma pipeta em um balão volumétrico de 1000 mL;
- ii. o balão volumétrico foi completado com água destilada até atingir o menisco. Em seguida a solução foi agitada.
- iii. foi obtida a solução de Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L.

Foi obtida também a diluição da solução do Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L da seguinte maneira:

- i. 1 mL de solução de Hidrocol<sup>®</sup> ( $5 \times 10^{-2}$  mol/L) foram colocados com o auxílio de uma pipeta em um balão volumétrico de 1000 mL;
- ii. o balão volumétrico foi completado com água destilada até atingir o menisco. Em seguida a solução foi agitada.
- iii. foi obtida a solução de Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L.

### **3.4.5. Oxidação mediada por TEMPO - 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-N-oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de *Pinus***

O procedimento de oxidação medida por TEMPO - 2,2,6,6 - tetramethylpiperidine-*N*-oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de *Pinus* foi baseado no trabalho de Fukuzumi *et al.*, (2009) e foi realizado da seguinte maneira:

- i. pesou-se 45 gramas de fibras celulósicas de *Pinus*;
- ii. 45 g de fibras celulósicas foram suspensas em 3000 mL de água destilada em que se obteve uma suspensão com concentração de 1,50 % (m/v);
- iii. pesou-se 0,96 g do reagente TEMPO - (0,016 g /1 g de celulose);
- iv. solubilizou-se as 0,96 g do reagente TEMPO em 250 mL de água destilada e ficou sob agitação constante por 1 hora;
- v. pesou-se 0,60 g de brometo de sódio (0,60 g/ 1 g de celulose) e solubilizou-se em 100 mL de água sob agitação constante por 1 hora;
- vi. adicionou-se o reagente TEMPO e o brometo de sódio na suspensão de fibras celulósicas e o sistema ficou sob agitação constante por 20 minutos;
- vii. após esse período, foi adicionado aos poucos 156,3882 mL de hipoclorito de sódio 12% (2,6064 mL/ 1g de celulose) 3,10 g; 5,0 mmol) deixando o pH do sistema em torno de 10;
- viii. posteriormente, manteve-se o pH em torno de 10 adicionando gotas de solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,50 M. Deixou-se a reação acontecer por 3 horas sob agitação constante e temperatura ambiente;
- ix. finalizado as 3 horas de reação, o pH do sistema foi corrigido para 7 por meio da adição de gotas de ácido clorídrico (HCl) com concentração de 0,50 M;
- x. em seguida, as fibras foram lavadas em água corrente em que a água da primeira lavagem foi armazenada para posterior tratamento.

### **3.4.6. Procedimento de obtenção da nanocelulose de *Pinus* - Desfibrilação (processo de obtenção de nanofibrilas)**

O procedimento de obtenção da nanocelulose de *Pinus* foi realizado da forma descrita nesse tópico, conforme o trabalho de Alila *et al.*, (2013). A obtenção das nanofibras celulósicas

foi realizada por meio do processo de desfibrilação mecânica da parede celular das fibras da polpa, utilizando o desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Japão) a 1500 rpm (Ifuku, 2010), seguido de sonicação em um aparelho de ultrassom Brandon de 450W a 20-25 KHz.

- i. inicialmente foram preparadas soluções aquosas de polpa refinada/branqueada na concentração de 2,50 % (m/v), as quais permaneceram em repouso por 48 h para hidratação e inchamento da parede celular;
- ii. após, foram homogeneizadas por meio de um homogeneizador de hélice a 5000 rpm durante 10 min. O ajuste da distância entre os discos de carbeto de silício (um fixo e outro móvel) do desfibrilador foi ajustado para +50  $\mu\text{m}$ , sendo alimentado pelas suspensões durante 30 vezes, até a formação de um gel, mantendo-se a corrente elétrica consumida em 6 A.
- iii. o gel formado foi submetido a um processo mecânico denominado cavitação por 60 min a 25 % de amplitude, utilizando ponteira de 13 mm de diâmetro, sendo aplicado, por amostra, em torno de 2,70 KJ/mL de energia para as suspensões com volumes de 150 mL.

#### **3.4.7. Oxidação mediada por TEMPO - 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de *Eucalyptus***

O procedimento de oxidação medida por TEMPO - 2,2,6,6 - tetramethylpiperidine-*N*-oxyl - de polpas celulósicas branqueadas de *Eucalyptus* foi baseado no trabalho de Fukuzumi *et al.*, (2009) e foi realizado da seguinte forma:

- i. pesou-se 50 gramas de polpa de celulose de *Eucalyptus* hidratadas; controlou-se o pH da solução durante toda a reação. A polpa foi deixada em uma consistência de 2,51 % e agitada em uma velocidade de 1500 rpm com hélice de dentes, em que foram adicionados 0,10 g de NaBr/g de celulose e 0,016 g do reagente TEMPO (2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl-) / g de celulose;
- ii. após a adição do NaBr e o TEMPO, as amostras foram agitadas durante 20 minutos para completa dissolução do reagente TEMPO;

- iii. após este tempo, foram adicionados hipoclorito de sódio (5mmol/g de celulose) e a partir de sua adição cronometrou-se o tempo de 2 horas para a reação. A reação aconteceu durante todo o tempo em pH 10. Havendo alterações deve-se adicionar gotas de NaOH com concentração de 5 %;
- iv. observou o pH após sua adição. Seu valor deve estar próximo de 7, caso contrário, adicionar algumas gotas de HCl 0,50 M;
- v. foi adicionado 100 ml de álcool etílico à suspensão para encerrar a reação química;
- vi. a suspensão foi filtrada e logo em seguida armazenada em temperatura em torno de 3°C em recipiente de vidro com algumas gotas de clorofórmio para evitar proliferação de fungos.

#### **3.4.8. Procedimento de obtenção da nanocelulose de *Eucalyptus* - Desfibrilação (processo de obtenção de nanofibrilas)**

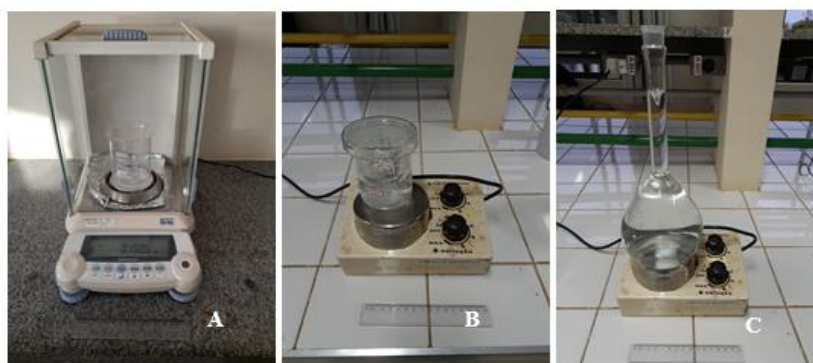
O procedimento de obtenção da nanocelulose de *Eucalyptus* foi realizado da forma descrita nesse tópico, conforme o trabalho de Alila *et al.*, (2013). A obtenção das nanofibras celulósicas foi realizada por meio do processo de desfibrilação mecânica da parede celular das fibras da polpa, utilizando o desfibrilador Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6-3 (Japão) a 1500 rpm (Ifuku, 2010), seguido de sonicação em um aparelho de ultrassom Brandon de 450W a 20-25 KHz.

- I. inicialmente foram preparadas soluções aquosas de polpa refinada/branqueada na concentração de 2,50 % (m/v), as quais permaneceram em repouso por 48 h para hidratação e inchamento da parede celular (ALILA *et al.*, 2013),
- II. após serem homogeneizadas por meio de um homogeneizador de hélice a 5000 rpm durante 10 min. O ajuste da distância entre os discos de carbeto de silício (um fixo e outro móvel) do desfibrilador foi ajustado para +50 µm, sendo alimentado pelas suspensões durante 30 vezes, até a formação de um gel, mantendo-se a corrente elétrica consumida em 6 A.
- III. o gel formado foi submetido a um processo mecânico denominado cavitação por 60 min a 25 % de amplitude, utilizando ponteira de 13 mm de diâmetro, sendo aplicado, por amostra, em torno de 2,7 KJ/mL de energia para as suspensões com volumes de 150 mL.



### 3.4.9. Procedimento de preparação das soluções de nanoceluloses *Pinus* (1,5% p/v) e *Eucalyptus* (2,5% p/v)

- i. pesou-se 0,5 gramas de nanocelulose de *Pinus* em um béquer, mostrado na Figura 18 (A); (KEMPPAINEN et al., 2016).
- ii. adicionou-se 75 mL de água na nanocelulose e deixou agitando por 3 minutos no agitador magnético, Figura 18 (B);
- iii. o conteúdo foi transferido para um balão volumétrico de 1 litro, em que foi completado com água destilada até o menisco, e após deixou-se agitando por mais 3 minutos, Figura 18 (C);
- iv. foi obtida a solução de nanocelulose na concentração de 7,5 mg/L.
- v. para obter as concentrações de 3,75 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L de nanocelulose de *Pinus* pesou-se em um béquer 0,25 gramas, 1 gramas e 2 gramas.
- vi. para obter as concentrações de 3,75 mg/L, 7,5 mg/L, 15 mg/L e 30 mg/L de nanocelulose de *Eucalyptus* pesou-se em um béquer 0,15 gramas, 0,3 gramas, 0,6 gramas e 1,2 gramas.



**Figura 18: (A) Pesagem da nanocelulose; (B) agitação por 3 minutos; (C) transferência para o balão volumétrica e agitação por 3 minutos.**

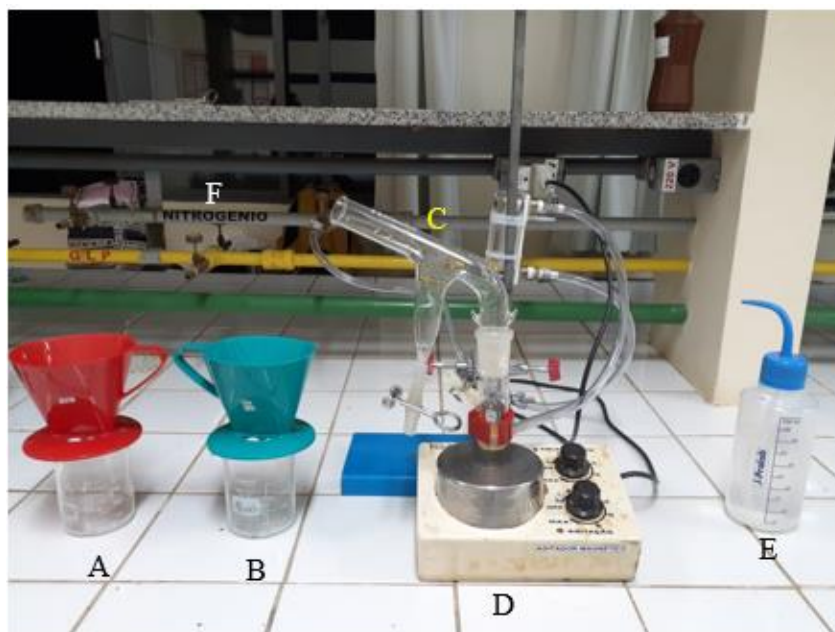
### 3.4.10. Procedimento de preparação do regulador de pH (NaOH)

- i. pesou-se 0,5 gramas de NaOH em um béquer;
- ii. adicionou-se 15 mL de água em 0,5 gramas do NaOH e misturou-se com o auxílio de um bastão de vidro, depois acrescentou-se mais 15 mL de água e misturou-se novamente;
- iii. o conteúdo foi transferido pra um balão volumétrico de 100mL.

iv. foi obtida a solução de soda na concentração de 0,5 % p/v.

### 3.4.11. Teste de Microflotação com a apatita e calcita

Os testes de microflotação foram realizados utilizando o tubo de *Hallimond* modificado de 140 mL de volume de polpa, no Laboratório de Química do CEFET-MG Unidade Araxá. Todo o procedimento listado nesse tópico foi baseado no trabalho de Neves (2018). Os testes foram feitos em temperatura ambiente, utilizando a vazão de ar de 40 cm<sup>3</sup>/min e 0,8 gramas de mineral puro com tamanho -300 +75 µm. Essa massa de 0,8 gramas foi escolhida, ao invés de 1 grama, devido à pequena quantidade de amostras disponíveis. Segundo o trabalho de Oliveira (2007) usar 1 grama ou 0,8 gramas de material não interferem nos resultados, a autora também cita outros autores que usaram massas menores, como por exemplo Moon e Fuerstenau (2003) e Leal Filho (1999). A Figura 19 mostra a unidade experimental empregada na realização dos testes e o procedimento seguiu os seguintes passos:



**Figura 19:** Unidade experimental de microflotação. Filtros para coleta do flotado e afundado (A) e (B); Tubo de *Hallimond* (c); agitador magnético (D); pisseta com água destilada (E); saída de gás nitrogênio (F).

- i. os papéis de filtro vazios foram identificados e pesados na balança analítica;
- ii. 0,80 gramas de apatita ou calcita foram pesados;

- iii. a solução preparada foi adequada ao pH de 9 com auxílio de NaOH com concentração de 0,50 % (p/v);
- iv. foi colocado no fundo do tubo de *Hallimond* 0,80 gramas de apatita ou calcita, juntamente com 140 mL da solução de reagente, seja apenas Hidrocol<sup>®</sup> ou oleato de sódio ou nanocelulose, para condicionar o mineral com tempo de cinco minutos para depressor e cinco minutos para coletor, e ligou-se o agitador magnético;
- v. em seguida, ligou-se o gás de nitrogênio na vazão de 40 cm<sup>3</sup>/min;
- vi. foi cronometrado 1 minuto de flotação a partir do momento que se ligou o gás;
- vii. após, o gás e o agitador magnético foram desligados e coletou-se o flotado e o afundado em papéis de filtro distintos;
- viii. os materiais coletados foram secados na estufa a 70 °C durante aproximadamente 24 horas;
- ix. posteriormente, o conjunto foi pesado e realizado o cálculo de flotabilidade de acordo com a Equação 1.

$$flotabilidade = \frac{massa\ do\ flotado}{massa\ do\ flotado + massa\ do\ afundado} \times 100 - (arraste\ *) \quad (Eq.1)$$

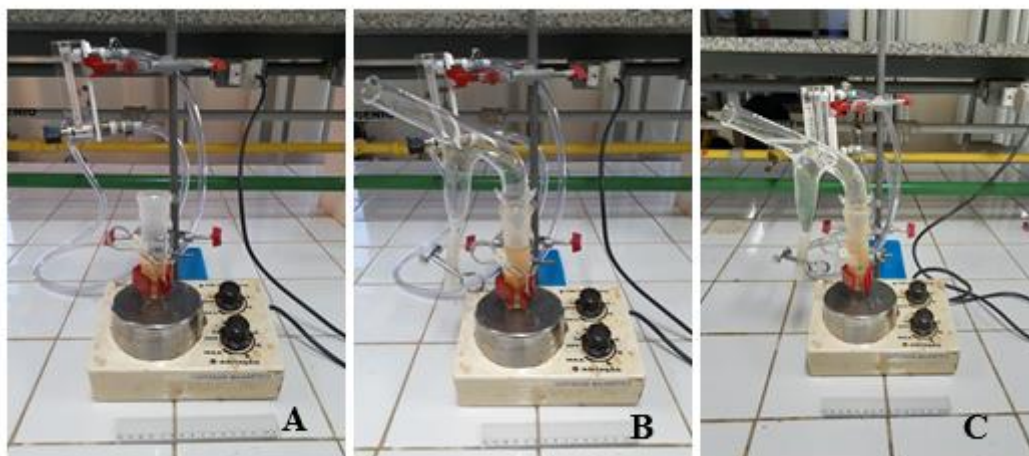
arraste\*: teste realizado usando o mineral puro em água destilada com duração de flotação 1 minuto. Os ensaios de microflotação foram feitos em triplicata. Os ensaios cujo desvio padrão foi superior a 5% foram desconsiderados e repetidos.

#### **3.4.12. Teste de microflotação com o emprego de nanocelulose com o Hidrocol<sup>®</sup>**

Os testes de microflotação com o emprego da nanocelulose como depressor e o Hidrocol<sup>®</sup> como coletor foram realizados da seguinte maneira:

- i. os papéis de filtro vazios foram identificados e pesados na balança analítica;
- ii. 0,80 gramas de apatita ou calcita foram pesados;
- iii. a solução de nanocelulose preparada foi adequada ao pH de 9 com auxílio de NaOH com concentração de 0,50 % (p/v);
- iv. foi colocado no fundo do tubo de *Hallimond* 0,80 gramas de apatita ou calcita, juntamente com 15 mL de solução de nanocelulose para condicionar o mineral com

- duração de cinco minutos, e ligou-se o agitador magnético, representado na Figura 20 (A);
- v. em seguida, foi adicionado no tubo de *Hallimond* 15mL de solução de Hidrocol<sup>®</sup> para condicionar o mineral com duração de mais cinco minutos, mostrado na Figura 20 (B);
  - vi. após, ligou-se o gás de nitrogênio na vazão de 40 cm<sup>3</sup>/min;
  - vii. foi cronometrado 1 minuto de flotação a partir do momento que ligou-se o gás, Figura 20 (C);
  - viii. após, o gás e o agitador magnético foram desligados e coletou-se o flotado e o afundado em papéis de filtros distintos;
  - ix. os materiais coletados foram secados na estufa a 70 °C durante aproximadamente 24 horas;
  - x. posteriormente, o conjunto foi pesado e realizado o cálculo de flotabilidade de acordo com a Equação 1.



**Figura 20: (A) Condicionamento da apatita com a nanocelulose *Pinus*; (B) Condicionamento da apatita com a nanocelulose *Pinus* e com o Hidrocol<sup>®</sup>; (C) microflotação com duração de 1 minuto.**

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Após as etapas de preparação das amostras e realização dos ensaios de microflotação os resultados foram subdivididos em três etapas. A primeira relacionada à preparação e caracterização das amostras, a segunda apresenta os resultados dos testes de arraste e a terceira aborda os resultados dos ensaios de microflotação, em que foi possível avaliar o efeito da nanocelulose na flotação da apatita e da calcita.

### 4.1. Preparação e caracterização das amostras

Após a preparação das amostras foram obtidas alíquotas de  $406,00 \pm 0,01$  gramas de mineral apatita na fração  $-300 \mu\text{m} + 75\mu\text{m}$  e  $111,18 \pm 0,01$  gramas de mineral calcita na mesma fração de tamanho. Desta forma,  $14,00 \pm 0,01$  gramas de apatita e  $9,60 \pm 0,01$  gramas de calcita foram enviados para caracterização no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais da Universidade Federal de Minas Gerais. A Figura 21 mostra o resultado final da preparação dos minerais puros.



**Figura 21: (A) Mineral calcita; (B) mineral apatita.**

Os dados apresentados na Tabela 1 e 2 esboçam os resultados da caracterização química adquirida por meio de fluorescência de raios X para a calcita e por meio da técnica de ICP-OES para a apatita. A calcita apresenta 93,04% de pureza enquanto a apatita apresenta 88,38% de pureza.

**Tabela 1: Resultados da análise química da calcita.**

	CaO	SrO	SiO <sub>2</sub>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Teor (%)</b>	93,04	4,26	2,46	0,24

Tabela 2: Resultados da análise química da apatita.

	Al	Ba	Ca	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	P	Si	Sr	Ti	V	Zn
<b>Teor (%)</b>	-	-	34,67	0,78	-	-	-	0,05	-	16,32	0,31	0,16	0,04	-	-

#### 4.2. Resultados dos testes de arraste

Assim como mencionado no item 2.5. (Microflotação), a velocidade de agitação do agitador magnético influencia na flotabilidade dos minerais devido ao arraste mecânico das partículas. Outra variável que influencia na flotabilidade das partículas é a vazão do gás, pois o aumento das bolhas de gás no sistema favorece o arraste mecânico das partículas para a zona de coleta. Segundo Araújo *et al.*, (2005) a vazão ideal para os testes de microflotação apresenta valores entre 10 a 80 mL/minuto para minerais com granulometria na faixa de 100 a 300  $\mu\text{m}$ . Isso implica na execução de testes de arraste para determinar a vazão ideal para os minerais de apatita e calcita quando não houver a presença de reagentes coletores. Por fim, a Figura 22 e 23 esboçam os resultados para os testes de arraste.

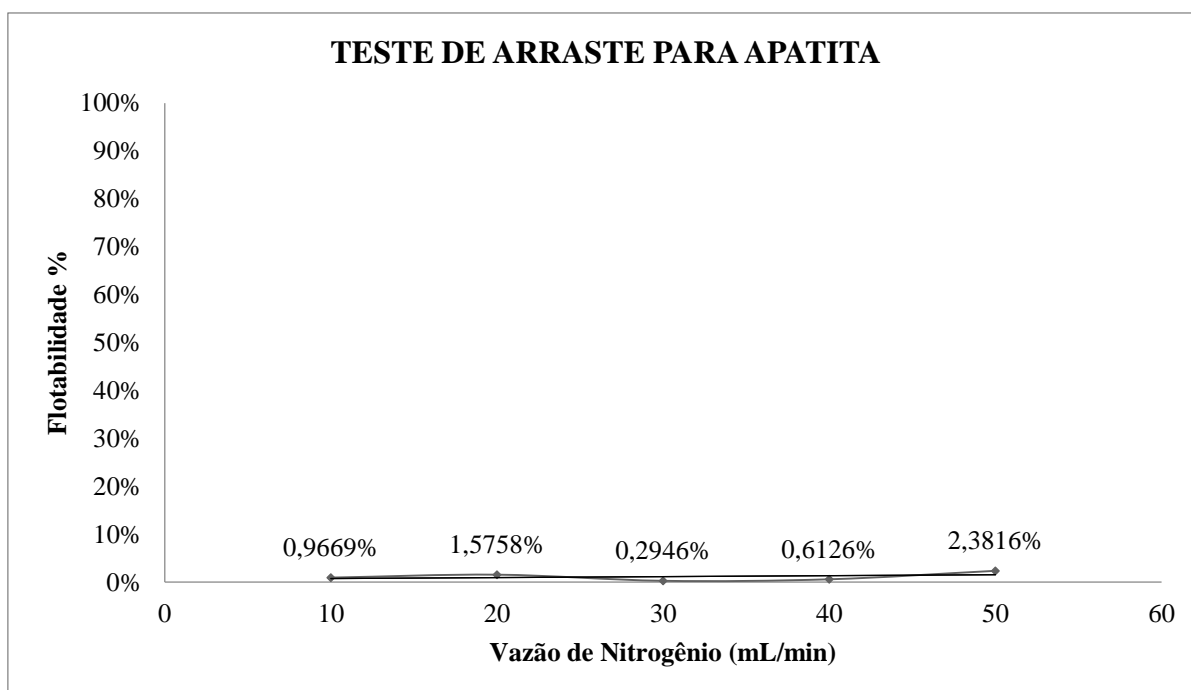
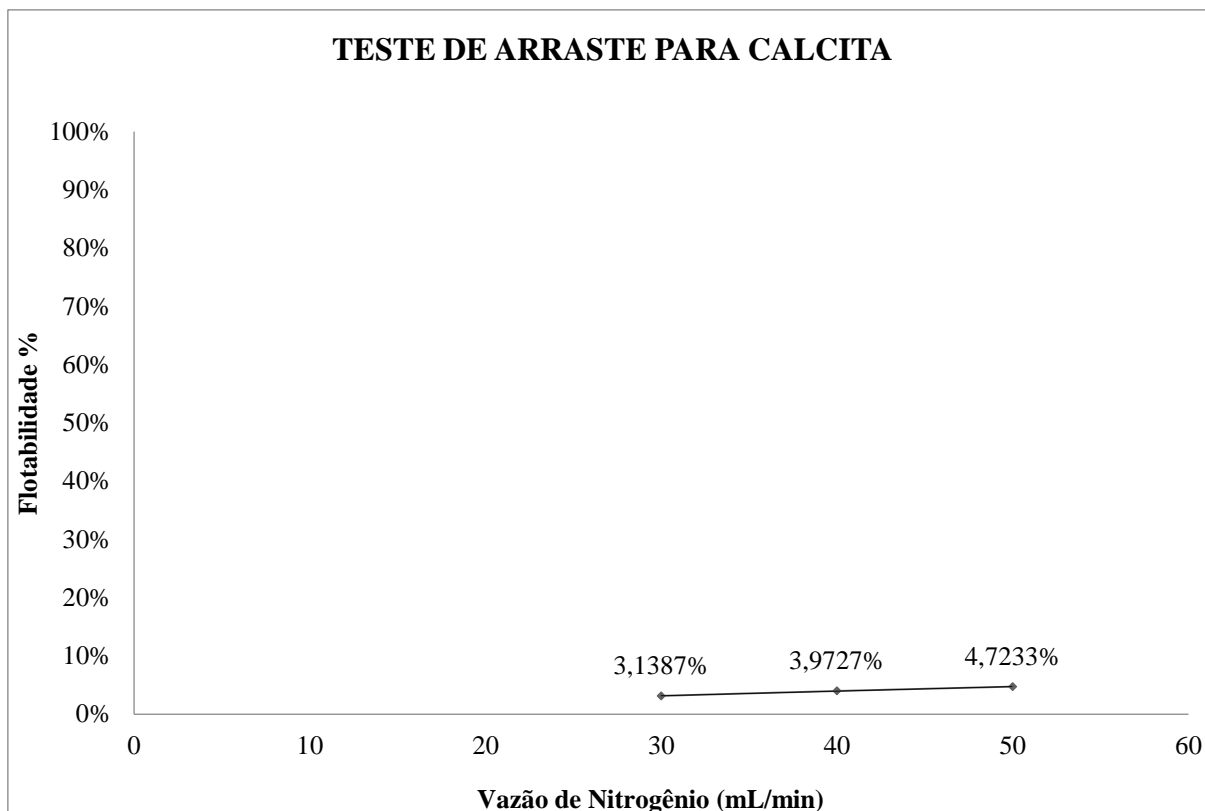


Figura 22: Resultados dos testes de arraste para a apatita.



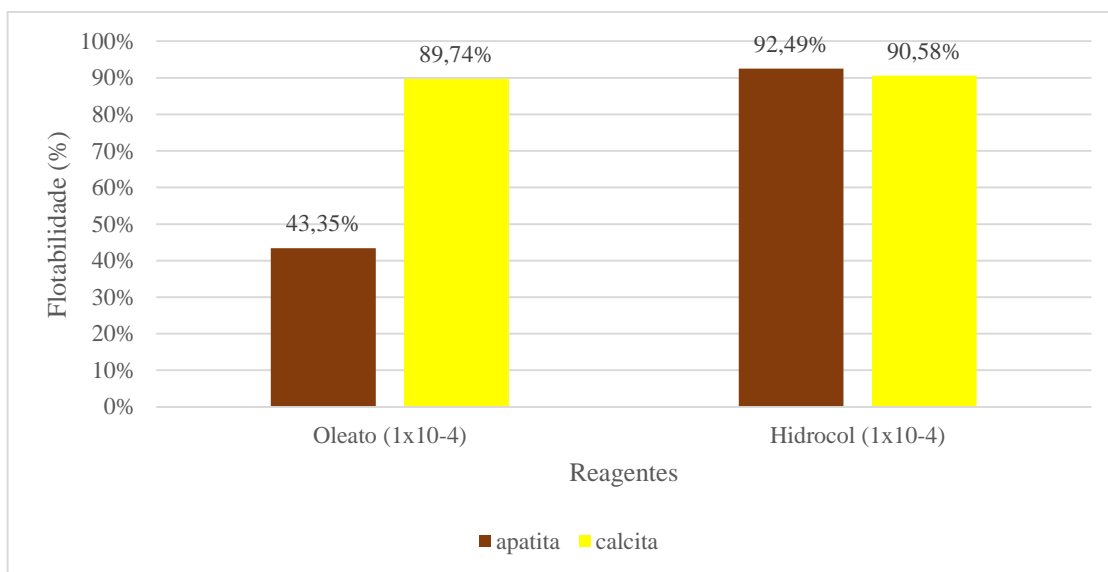
**Figura 23: Resultados dos testes de arraste para a calcita.**

Diante dos testes de vazão executados, a vazão ideal para realizar os ensaios de arraste foi de 40 mL/min tanto para o mineral apatita quanto para calcita, pois não apresentaram arrastes significativos e as bolhas geradas apresentavam tamanhos satisfatório de acordo com a análise visual realizada.

#### **4.3. Microflotação em Tubo de *Hallimond* – oleato de sódio e Hidrocol<sup>®</sup>**

O oleato de sódio e o Hidrocol<sup>®</sup> são os reagentes mais utilizados na flotação da apatita e carbonatos. A flotabilidade dos minerais varia de acordo com a concentração dos reagentes e condições de pH (OLIVEIRA; PERES, 2010).

Os testes de flotabilidade da apatita e calcita utilizando o oleato de sódio e o Hidrocol<sup>®</sup> ambos na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mg/L, em faixa de pH 9 são descritos na Figura 24.



**Figura 24: Flotabilidade dos minerais com oleato de sódio e Hidrocol<sup>®</sup> na concentração 1x10<sup>-4</sup> mol/L.**

Verifica-se na Figura 24, que a interação do oleato de sódio com a calcita foi maior do que com apatita ao utiliza-lo na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol/L. Nesse caso esperava-se encontrar baixa flotabilidade da calcita e alto flotabilidade da apatita, assim como mencionado no trabalho de Oliveira (2007), em que a autora obteve nas mesmas concentrações do coletor empregado nesse trabalho flotabilidade da calcita de 9,35% e da apatita de 98,42%.

Diante da dificuldade da interação do oleato de sódio com a apatita, foi verificado a necessidade de mudar o coletor empregado na microflotação. Dessa forma, foram realizados testes com o coletor Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol/L para comparação dos resultados de ambos minerais.

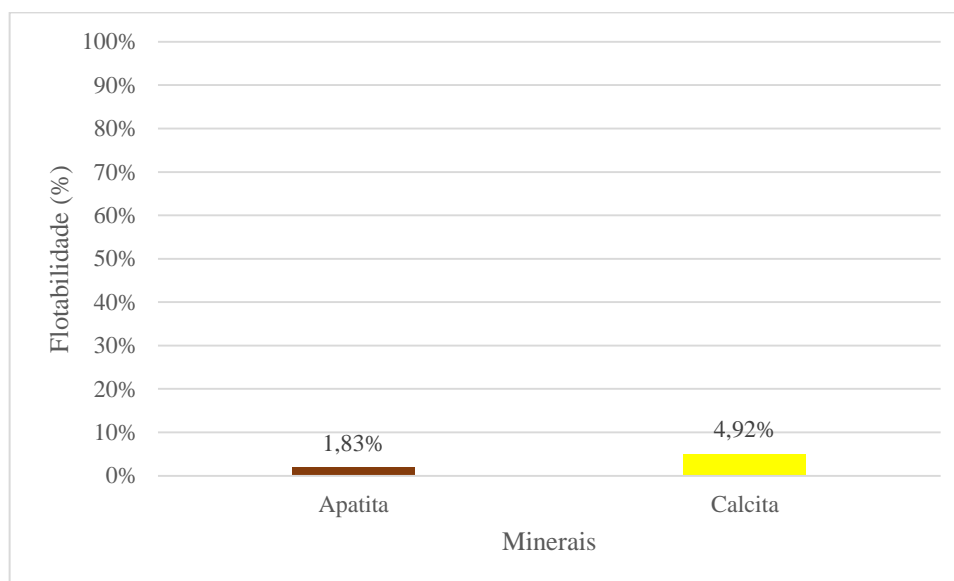
É possível verificar na Figura 24, que mesmo ao mudar o coletor a calcita apresentou flotabilidade elevada de 90,58%. Porém, com o emprego do Hidrocol<sup>®</sup> a flotabilidade da apatita de 43,35% foi para 92,49%, ou seja, aumentou 113,35% em relação ao resultado obtido com o coletor oleato de sódio. Nesse caso, uma possível explicação é que o ácido oleico, reagente saponificado para obtenção do oleato de sódio poderia estar com a validade vencida prejudicando a flotabilidade da apatita.

Foi verificado durante todos os ensaios realizados que a calcita apresentou elevado resultado de flotabilidade em relação a apatita. Acredita-se que este fato possa ser explicado pela pureza da calcita (pureza 93,04%) ser muito maior que dá apatita (pureza 88,38%), bem como pelo local de origem dos minerais. Já que apatita é proveniente da mina de fosfato e a calcita do garimpo de prata, ou seja, os minerais não são provenientes do mesmo local e consequentemente a geologia e as características podem ser diferentes.



#### 4.4. Microflotação em Tubo de *Hallimond* – nanocelulose

Os testes com a utilização de nanocelulose como único reagente em pH 9 estão apresentados na Figura 25. Nota-se na Figura 25 que a flotabilidade da calcita foi maior do que para a apatita. Porém para ambos minerais a flotabilidade foi muito baixa, ou seja, a concentração com o emprego de 7,50 mg/L não mostrou resultados eficientes na recuperação.



**Figura 25: Flotabilidade dos minerais com nanocelulose de *Pinus* na concentração 7,50 mg/L.**

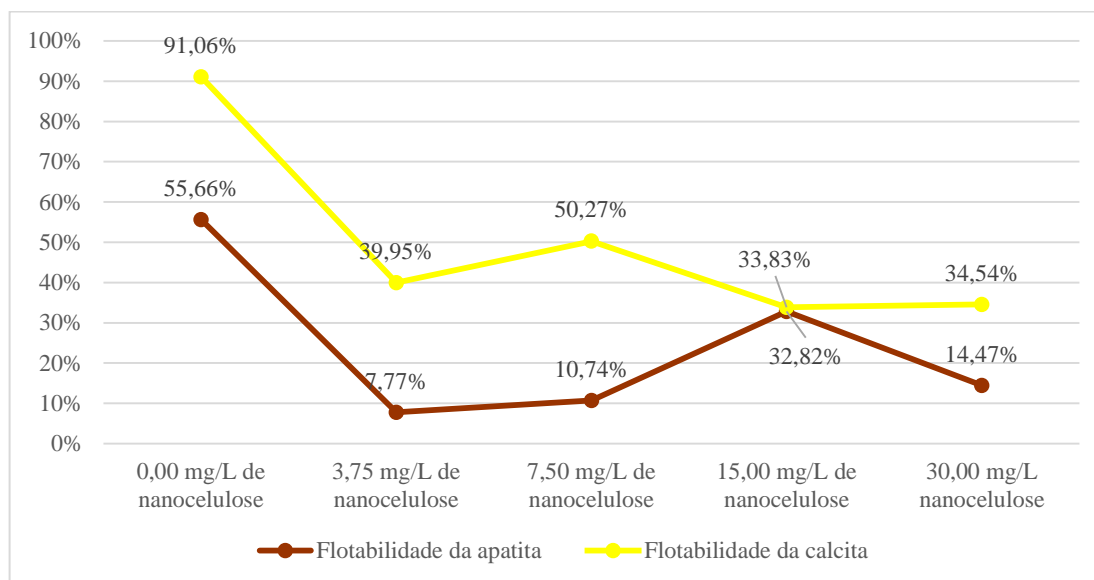
Quando se utiliza apenas a nanocelulose como reagente foi verificado na Figura 25 que seu efeito foi ineficiente, pois, obteve-se 1,83% de flotabilidade para a apatita e 4,92% para a calcita.

#### 4.6. Microflotação em Tubo de *Hallimond* – nanoceluloses com Hidrocol<sup>®</sup>

Como analisado na Figura 24, tanto a apatita como a calcita apresentaram altos valores de flotabilidade na concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol/L de Hidrocol<sup>®</sup>. Assim, foi verificado a necessidade de reduzir essa concentração para  $5 \times 10^{-5}$  mol/L para melhorar a análise ao empregar as nanoceluloses *Pinus* e *Eucalyptus* juntamente com o Hidrocol<sup>®</sup>, a fim de avaliar o potencial de recuperação dos minerais.

Os resultados dos ensaios de microflotação variando a concentração das nanoceluloses *Pinus*, mantendo a concentração fixa do Hidrocol<sup>®</sup> em  $5 \times 10^{-5}$  mol/L estão expressos na Figura

26. As nanoceluloses foram empregadas primeiro no sistema e após o condicionamento foi adicionado o Hidrocol<sup>®</sup> como reagente coletor, ambos condicionados por 5 minutos.



**Figura 26 - Flotabilidade da apatita e calcita variando a concentração da nanocelulose de *Pinus* e com o hidrocol na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L.**

Verifica-se na Figura 26 que mesmo ao reduzir a concentração do Hidrocol<sup>®</sup> de  $1 \times 10^{-4}$  para  $5 \times 10^{-5}$  a flotação da calcita ainda continuou elevada. Entretanto, nessa concentração a flotação da apatita reduziu de 92,49% para 55,66%, ou seja, reduziu em 39,82%.

Os resultados mostram que para todas as concentrações empregadas de nanocelulose de *Pinus*, obteve-se a redução da flotação da apatita e calcita, em vista que quando empregado somente o Hidrocol<sup>®</sup> como reagente, a flotação da apatita foi 55,66% e da calcita de 91,06%, como mostrado na Figura 26.

Observa-se na Figura 26 que o maior resultado obtido para a flotação da calcita foi de 50,27% na concentração de 7,50 mg/L de nanocelulose *Pinus*, e o maior valor encontrado para apatita foi de 32,82% com a concentração de 15,00 mg/L de nanocelulose de *Pinus*, ou seja quando adiciona ao sistema a nanocelulose de *Pinus* a flotação da apatita reduziu em 41,02% e da calcita reduziu em 44,79% nessas concentrações.

A concentração de 7,50 mg/L da nanocelulose foi a que obteve o melhor resultado de separabilidade entre os minerais. Pois, foi obtido que a flotação da calcita foi de 50,27% e para a apatita 10,74%. Entretanto, a concentração de 15,00 mg/L acarretou o pior resultado de separabilidade, porque a calcita flutuou 33,83% e a apatita 32,82%, porém essa foi a melhor concentração para a flotação da apatita. Para melhor análise desses resultados de

separabilidade, foi realizada uma análise utilizando o método de teste t para duas amostras, por meio do *software* Minitab, esboçada na Tabela 3. O teste t para duas amostras é uma ferramenta estatística empregada para comparar se dois grupos independentes diferem.

**Tabela 3: Teste t para duas amostras e intervalo de confiança de 95%.**

TESTE T PARA DUAS AMOSTRAS - APATITA E CALCITA	
CONCENTRAÇÃO DE NANOCELULOSE	DIFERENÇA
3,75 mg/L de nanocelulose	35,54
7,50 mg/L de nanocelulose	42,90
15,00 mg/L de nanocelulose	4,36
30,00 mg/L de nanocelulose	23,43

A tabela 3 informa a estimativa de diferença entre as médias das populações, quanto maior o valor da diferença melhor foi a separabilidade entre os minerais. Diante disso, observa-se que a concentração de 7,50 mg/L foi a concentração que promoveu melhor resultado de separabilidade.

Para verificar se existe diferença entre uma concentração e outra de nanocelulose de *Pinus*, foi realizada uma análise de variância utilizando o método *Tukey*, por meio do *software* Minitab, representado na Tabela 4. A análise de variância (ANOVA) é uma técnica estatística que permite avaliar se existe diferença significativa entre três ou mais médias amostrais de uma dada população, enquanto que o método *Tukey* identifica qual(is) da(s) média(s) é(são) diferente(s).

**Tabela 4: Informações de agrupamento usando método de *Tukey* e confiança de 95%.**

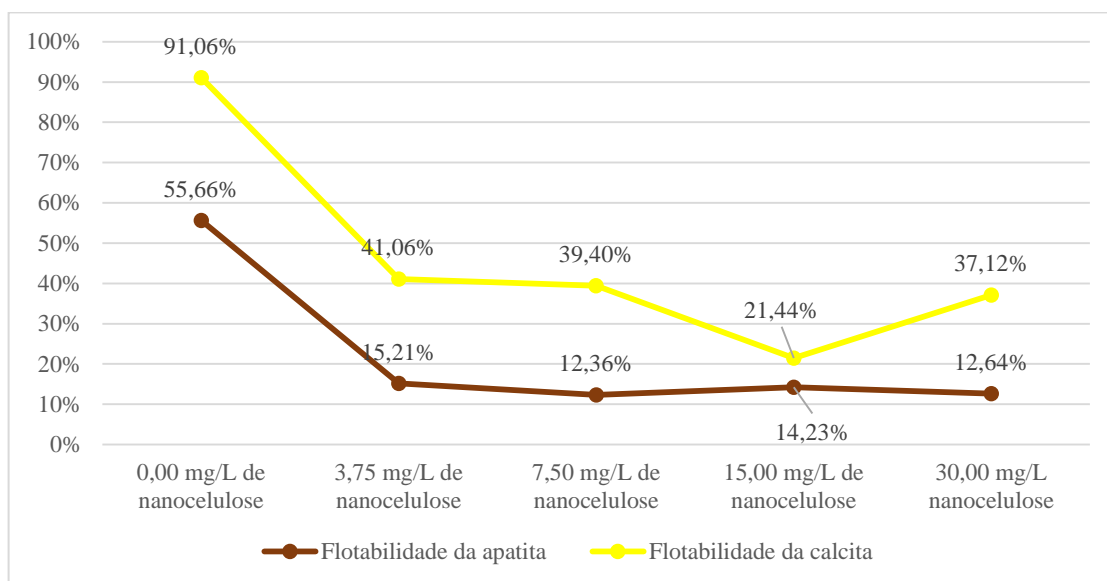
APATITA				CALCITA			
FATOR	N	MÉDIA	AGRUPAMENTO	FATOR	N	MÉDIA	AGRUPAMENTO
15,00 mg/L	2	33,44	A	7,50 mg/L	3	54,24	A
30,00 mg/L	3	15,08	B	3,75 mg/L	2	43,92	B
7,50 mg/L	3	11,35	B C	30,00 mg/L	3	38,51	B
3,75 mg/L	3	8,38	C	15,00 mg/L	3	37,80	B

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Observa-se na Tabela 4 no quadro da apatita, que somente a concentração de 15,00 mg/L apresenta letra A. Essa observação mostra que o resultado obtido de flotabilidade nessa concentração é significativamente diferente das demais, pois é a única que possui a letra A. Sendo assim, concentrações que compartilham a mesma letra não apresentam resultados de flotabilidade significativamente diferentes. A mesma análise pode ser feita na Tabela 4 no

quadro da calcita, somente a concentração de 7,50 mg/L de nanocelulose apresenta letra A. As demais concentrações compartilham letras semelhantes, logo a única concentração que teve influência significativamente diferente na flotabilidade foi a de 7,50 mg/L.

Assim como foi estudado o comportamento da nanocelulose de *Pinus* no sistema de microflotação, avaliou-se o comportamento da nanocelulose de *Eucalyptus*. Os resultados estão expressos na Figura 27.



**Figura 27: Flotabilidade da apatita e calcita variando a concentração da nanocelulose de *Eucalyptus* e com o Hidrocol® na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L.**

De acordo com os resultados apresentados na Figura 27, ao empregar a nanocelulose de *Eucalyptus* variando sua concentração e mantendo fixa em  $5 \times 10^{-5}$  mol/L a concentração do Hidrocol® é possível verificar que todas as concentrações usadas reduziram a flotabilidade da calcita e da apatita, assim como observado na Figura 26. Ou seja, quando adicionadas às nanoceluloses no sistema com o coletor Hidrocol® na concentração fixa de  $5 \times 10^{-5}$  mol/L as nanoceluloses apresentaram comportamento semelhante ao reagente depressor.

A concentração de 7,50 mg/L de nanocelulose de *Eucalyptus* foi a que apresentou o melhor resultado de separabilidade, em que foi obtido 34,90% de flotabilidade para a calcita e 12,36% para a apatita. Esse resultado também foi confirmado por meio de ferramentas estatísticas, apresentado na Tabela 5.

Tabela 5: Teste t para duas amostra e intervalo de confiança de 95%.

TESTE T PARA DUAS AMOSTRAS - APATITA E CALCITA	
CONCENTRAÇÃO DE NANOCELULOSE	ESTIMATIVA DE DIFERENÇA
3,75 mg/L de nanocelulose	29,21
7,50 mg/L de nanocelulose	30,40
15,00 mg/L de nanocelulose	10,57
30,00 mg/L de nanocelulose	24,48

Observa-se na Tabela 5, que a segunda concentração de nanocelulose de *Eucalyptus* foi a que favoreceu o melhor resultado de separabilidade, pois, a diferença média entre as concentrações foi a maior. Para saber se existe diferença entre as concentrações de nanocelulose de *Eucalyptus* foi feito a análise apresentada na Tabela 6.

Tabela 6: Informações de agrupamento usando método de Tukey e confiança de 95%.

APATITA				CALCITA			
FATOR	N	MÉDIA	AGRUPAMENTO	FATOR	N	MÉDIA	AGRUPAMENTO
3,75 mg/L	3	15,82	A	3,75 mg/L	3	45,03	A
15,00 mg/L	3	14,84	A	7,50 mg/L	2	43,37	A B
7,50 mg/L	2	12,97	A	30,00 mg/L	2	37,12	B
30,00 mg/L	3	12,64	A	15,00 mg/L	3	25,42	C

Médias que não compartilham uma letra são significativamente diferentes.

Ao fazer uma análise de variância, observa-se na Tabela 6 no quadro da apatita, que não existe resultado de flotabilidade significativamente diferente no sistema, pois todas as concentrações, apresentam a mesma letra. Entretanto no quadro da calcita, verifica-se que a concentração de 15,00 mg/L apresentou resultado de flotabilidade significativamente diferente das demais.

Verifica-se nas Figura 26 e 27 que a melhor dosagem de nanoceluloses que promoveu a separabilidade entre os minerais foi de 7,5mg/L, tanto para a *Pinus* quanto para a *Eucalyptus*. Porém a separabilidade foi maior com o emprego da nanocelulose de *Pinus*, resultando em uma diferença de 42,9%, e para a nanocelulose de *Eucalyptus* 31,28% entre a flotabilidade dos minerais.

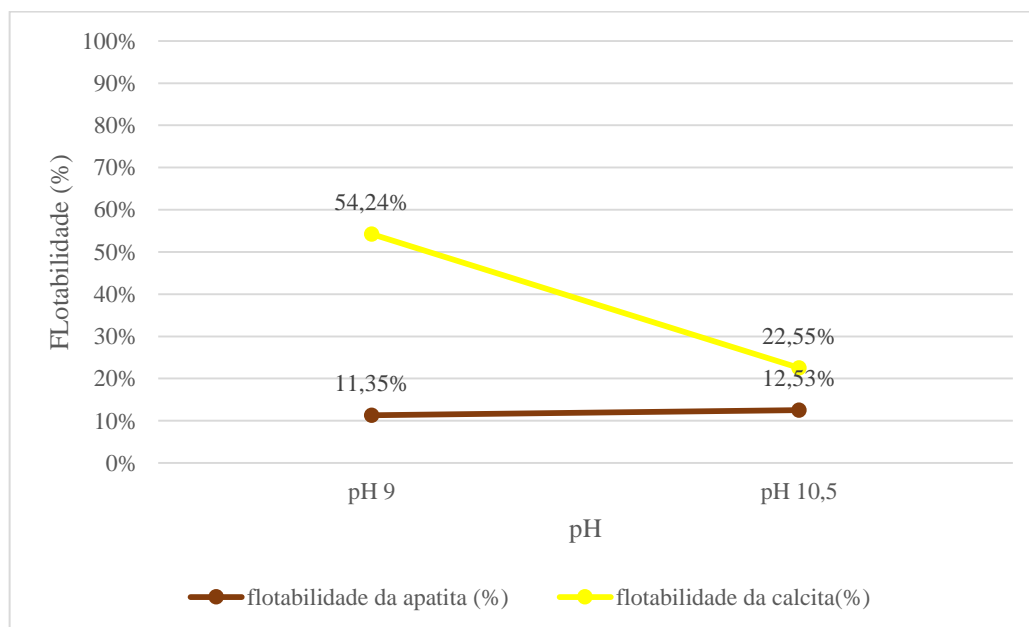
Quanto ao ato da nanocelulose de *Pinus* ter apresentado resultado melhor, em relação a nanocelulose de *Eucalyptus*, pode ser devido ao maior grau de oxidação sofrida pelas fibras ao ser aplicado sobre as mesmas a metodologia utilizando a técnica TEMPO. O fato da amostra

ter sofrido uma filtração após o processo de desfibrilação também pode ter colaborado, pois tal fato pode ter aumentado a área superficial das fibras que formam a nanocelulose, o que pode ter acarretado em uma maior interação dos grupos hidrofílicos presentes na superfície das mesmas com os grupos reativos existentes na superfície dos minerais em questão.

Normalmente as nanoceluloses apresentam elevada área superficial devido seu pequeno tamanho. Sendo assim, há uma maior quantidade de grupos reativos disponíveis para realização de reações e interações químicas (SOUSA, 2018; GUIMARÃES JUNIOR, 2015). Para melhor desempenho das nanoceluloses, estas deveriam passar por um processo de desaglomeração por meio de um sonicador. Neste trabalho esse processo não foi realizado e pode ser uma possível explicação para os resultados de flotabilidade obtidos com a nanocelulose de *Pinus* e de *Eucalyptus*.

#### 4.7. Microflotação em Tubo de *Hallimond* – variando pH de 9 para 10,5

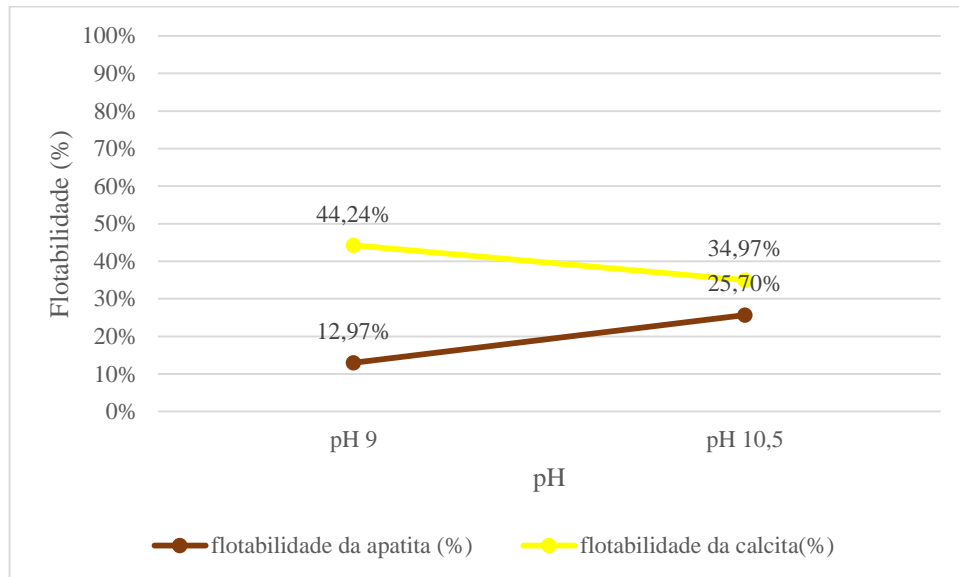
Resultados da flotabilidade da apatita e calcita em função do pH, em concentração de 7,50 mg/L de nanocelulose de *Pinus* e de *Eucalyptus*, e  $5 \times 10^{-5}$  mol/L de Hidrocol<sup>®</sup>, são mostradas nas Figuras 28 e 29.



**Figura 28: Flotabilidade da apatita e calcita com o emprego da nanocelulose de *Pinus* na concentração de 7,50 mg/L em função do pH da solução.**

Os ensaios de microflotação mostram que o pH teve uma pequena influência na recuperação dos minerais avaliados. Verifica-se na Figura 28, que o melhor resultado de

separabilidade para ambos minerais foi em pH 9, com 11,35% de flotabilidade para apatita e 54,25% para calcita.



**Figura 29: Flotabilidade da apatita e calcita com o emprego da nanocelulose de *Eucalyptus* na concentração de 7,50 mg/L em função do pH da solução.**

Assim como para a nanocelulose de *Pinus* para a nanocelulose de *Eucalyptus* o pH 9 foi a que apresentou o melhor resultado de separabilidade entre os minerais, com 12,97% para apatita e 44,24% para a calcita.

## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados discutidos, concluiu-se que o objetivo de analisar dois tipos de nanoceluloses, modificadas quimicamente, empregadas na microflotação de apatita e calcita foi atingido, visto que ambas nanoceluloses forneceram o mesmo comportamento para os dois minerais.

A nanocelulose de *Pinus*, como único reagente no sistema, não apresentou bons resultados de flotabilidade, nem para apatita nem para calcita, ou seja, esse tipo de nanocelulose não foi eficiente como reagente coletor. Quando as nanoceluloses são adicionadas ao sistema com o coletor Hidrocol<sup>®</sup> a flotabilidade de ambos minerais reduziu. Essas observações podem indicar que as nanoceluloses apresentam comportamento semelhante aos reagentes depressores.

A condição mais favorável de pH para o melhor resultado de separabilidade foi a faixa de pH 9, em que foi obtido para a nanocelulose de *Pinus*, flotabilidade da apatita de 11,35% e para a calcita de 54,25%. E para a nanocelulose de *Eucalyptus*, flotabilidade de 12,97% para a apatita e 44,24% para calcita.

A melhor dosagem de nanoceluloses que promoveu a separabilidade entre os minerais foi de 7,5mg/L, tanto para a *Pinus* quanto para a *Eucalyptus*. Porém a separabilidade foi maior com o emprego da nanocelulose de *Pinus*, resultando em uma diferença de 42,9%, e para a nanocelulose de *Eucalyptus* 31,28% entre a flotabilidade dos minerais.

As nanoceluloses não foram eficientes na separação de apatita e calcita, mas são eficientes como reagentes. Diante disso as nanoceluloses podem ser promissoras em outras faixas e concentrações, necessitando de mais estudos.



## SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de microflotação com a nanocelulose de *Eucalyptus* como único reagente no sistema;
- Avaliar o desempenho das nanoceluloses empregadas junto com o coletor Hidrocol variando a faixa de pH;
- Avaliar o comportamento de outros tipos de nanoceluloses na flotação de apatita e calcita.
- Realizar ensaios de microflotação variando a concentração das nanoceluloses.

## REFERÊNCIAS

- ALBUQUERQUE, R. O. de; AQUINO, J. A. de; PRAES, P. E.; PERES, A. E. C. Estudo de Flotação para Separação de Apatita-Calcita. In: XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2011. Salvador. **Anais...** Salvador, 2011. p. 330-339.
- ALILA, S.; BESBES, I.; VILAR, M. R.; MUTJÉC, P.; BOUFI, S. Non-woody plants as raw materials for production of microfibrillated cellulose (MFC): A comparative study. **Industrial Crops and Products**, v.41, p.250–259, 2013.
- ALVES, L. P.; SILVA, L. A.; OLIVEIRA, M. S.; CAPPONI, F. N. Ensaios exploratórios em coluna de flotação de bancada com minério fosfático ultrafino. **Revista Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, São Paulo, 2016.
- AQUINO, J. A. de; OLIVEIRA, M. L. M. de; FERNANDES, M. D. Flotação em coluna. In: LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed(s)). **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 517-555.
- 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. Coletor. In: BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minério**. Rio de Janeiro, 2008, p 77-110.
- BALTAR, C. A. M. Espumante. In: BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minério**. Rio de Janeiro, 2008, p 114-131.
- BARCELOS, A. C. C.; SOUZA, M. F.; LOPES, G. M.; PEREIRA, C. A. O efeito de depressores na microflotação de apatita. In: XXV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa E VIII Meeting of the Southern Hemisphere on Mineral Technology, 2013. Goiânia. **Anais...** Goiânia, 2013. p 267-273.
- BARROS, L. A. F. Concentração de minérios fosfáticos. In: CHAVES, A. P. (Org.). **A flotação no Brasil**. São Paulo: Signus, 2009. p. 97-144.
- Celulose online. “**Nanotecnologia pode revitalizar o setor florestal**” diz pesquisador da **Embrapa**. 2015. Disponível em <<https://www.celuloseonline.com.br/nanotecnologia-pode-revitalizar-o-setor-florestal-diz-pesquisador-da-embrapa/>>. Acesso em 26 out. 2019.
- CHAVES, A. P; RODRIGUES, W. J. Máquinas de flotação. In: CHAVES, A. P. (Org.). **A flotação no Brasil**. São Paulo: Signus, 2009. p. 30-50.
- CHAVES, A. P.; SALLES FILHO, L. de L.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed(s)). **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 463-513.

CORNEJO, C.; BARTORELLI, A. **Minerais e Pedras Preciosas do Brasil**. 1 reimpressão. São Paulo: Solaris Edições Culturais, 2014. 712 p.

CHULA, A.M.D. **Caracterização Mineralógica do Minério Fosfático da Mina de Tapira - MG**. 2004. 378 f. Tese de (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004. Disponível em: <<http://www.bibliotecadigital.ufmg.br/dspace/handle/1843/BUOS-8DVH86>>. Acesso em: 7 jan. 2019.

FUKUZUMI, H.; SAITO, T.; IWATA, T.; KUMAMOTO, Y.; ISOGAI, A. Transparent and High Gas Barrier Films of Cellulose e Nanofibers Prepared by TEMPO-Mediated Oxidation. **Biomacromolecules**, 10, p. 162-165, 2009.

GOMES, C. F. S; MAIA, A. C. C. Ordenação de alternativas de biomassa utilizando o apoio multicritério a decisão. **Produção**, v.23, n. 3, p.488-499, 2013.

GUIMARAES JUNIOR, M. **Caracterização de fibra e polpas de *Bambusa vulgaris schrad* refinadas e sem refino com modificação química visando sua utilização como agente de reforço em matrizes poliméricas**. 2011. 156 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto-MG, 2011. Disponível em: <<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/2896>>. Acesso em 10 ago. 2019.

GUIMARAES JUNIOR, M. **Desenvolvimento de Bionanocompósitos Utilizando Nanofibras Celulósicas de Bambu com Agente de Reforço em Matriz de Amido e Álcool Polivinílico**. 2015. 234 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto -MG, 2015. Disponível em <<https://www.repositorio.ufop.br/handle/123456789/5801>>. Acessado em 10 de agosto de 2019.

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

IFUKU, S.; NOGI, M.; YOSHIOKA, M.; MORIMOTO, M.; YANO, H. **Fibrillation of dried chitin into 10–20 nm nanofibers by a simple grinding method under acidic condition**. **Carbohydrate Polymers**, v. 81, p. 134–139, 2010.

KEMPPAINEN, K.; SUOPAJÄRVI, T.; LAITINEN, O.; ÄMMÄLÄ, A.; LIIMATAINEN, H.; ILLIKAINEN, M. Flocculation of fine hematite and quartz suspensions with anionic cellulose nanofibers. **Chemical Engineering Science**, Finland, v.148, p. 256-266, 2016.

LAITINEN, O.; HARTMANN, R.; SIRVIO, J. A.; LIIMATAINEN, H.; RUDOLPH, M.; ÄMMÄLÄ, A.; ILLIKAINEN, M. Alkyl aminated nanocelluloses in selective flotation of aluminium oxide and quartz. **Chemical Engineering Science**, Finland, 144, p. 260-266, 2016.

LAITINEN, O.; KEMPPAINEN, K.; ÄMMÄLÄ, A.; SIRVIO, J. A.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMAKI, J. Use of Chemically Modified Nanocelluloses in Flotation of Hematite and Quartz. **Industrial e Engineering Chemistry Research**, Finland, 53, p. 20092–20098, 2014.

LEAL FILHO, L. de S. **A Seletividade na Separação Apatita/Silicatos por Flotação: subsídios para a Solução de Problemas Tipicamente Brasileiros**. 1999. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999. Disponível em < <https://bdpi.usp.br/item/001059926>>. Acessado em 10 de agosto de 2019.

LOUREIRO, F. E. L.; MONTE, M. B. de M.; NASCIMENTO, M. Fosfato. In: LUZ, A. B. da; LINS, F. A. F. (Ed(s)). **Rochas e minerais Industriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2005. p. 141-171.

MOARES, I. L. A.; SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; MORAIS, V. L.; SILVA FILHO, C. M. Microflotação de apatita utilizando óleo de pinhão manso como coletor. In: XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, 2015. Poços de Caldas - MG. **Anais...**Poços de Caldas: 2013. 9 p.

MONTE, M. B. de M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: LUZ, A. B. da; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Ed(s)). **Tratamento de Minérios**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. p. 397-461.

MOON, K.S.; FUERSTENAU, D.W. Surface Crystal Chemistry in Selective Flotation of Spodumene ( $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$ ) from other Aluminosilicates. **International Journal of Mineral Processing**, v. 72, p. 11-24, 2003.

MORAN, J.; ALVAREZ, V.; CYRAS, V.; VAZQUEZ, A. Extraction of cellulose and preparation of nanocellulose from sisal fibers. **Cellulose**, v.15, p.149–159, 2008.

NAVARRO, G. R. B.; ZANARDO, A.; MONTIBELLER, C. C. **Livro de Referência de Minerais Comuns e Economicamente Relevantes: Carbonatos**. Museu de Minerais, Minérios e Rochas. 2017. p 1-5.

NEVES, M. V. **Microflotação de Apatita com Injeção de Dióxido de Carbono, Gás Nitrogênio e Ar Comprimido**. 2018. 51 f. Trabalho de Conclusão de Curso, Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, 2018. Disponível em:< <http://www.eng-minas.araxa.cefetmg.br/tcc/monografias-defendidas/>>. Acesso em 01 jul 2019.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. 47 p.

OLIVEIRA, M. S. **Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita**. 2004. 131 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da FEQUI, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

OLIVEIRA, M. dos S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. 2007. 223 f. Tese (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. 2019.

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**, Ouro Preto, v. 63, n. 3, p. 551-557, jul./set. 2010.

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

PEREIRA, F. Alternativas de uma fibra vegetal. **Pesquisa FAPESP**, 253, p. 70-73, março 2017.

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, 2009. p. 1-29.

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.

SANTOS, C. P.; REIS, L. N.; MOREIRA, J. E. B.; BRASILEIRO, L. B. Papel: Como se fabrica? **Química nova na escola**, n° 15, p. 3-7, 2001.

SILVA, R.; HARAGUCHI, S. K.; MUNIZ, E. C.; RUBIRA, A. F. Aplicações de fibras lignocelulósicas na química de polímeros e em compósitos. **Química Nova**, Maringá, v. 32, n. 3, p. 661-671, 2009.

SOUSA, C. R. S.; HOLANDA, A. L. de; NUNES, A. B. A.; ALVES, G. S. A.; SAMPAIO, M. C. Nanotecnologia e Nanociência: considerações histórica e interdisciplinária. **Revista Eletrônica do Programa de Mestrado em Direitos Humanos, Cidadania e Violência/Ciência Política**, Brasília, n. 25, p. 150-178, 2018.

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

TAKATA, L. A. Flotação em coluna. In: CHAVES, A. P. (Org.). **A flotação no Brasil**. São Paulo: Signus, 2009. p. 53-85.

TARDY, B. L.; YOKOTA, S.; AGO, M.; XIANG, W.; KONDO, T.; BORDES, R.; ROJAS, O. J. Nanocellulose–surfactant interactions. **Current Opinion in Colloid E Interface Scienc**, 29, p. 57-67, 2017.

TEIXEIRA, M. B. D.; OLIVEIRA, R. A.; GATTI, T. H.; SUAREZ, P. A. Z. O Papel: Uma Breve Revisão Histórica, Descrição da Tecnologia Industrial de Produção e Experimentos para Obtenção de Folhas Artesanais. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 3, p. 1364-1380, junho 2017.

VALENTE NETO, F. C. **Apostila de Mineralogia e Petrografia**. CEFET/ MG. Araxá, 2007. (Apostila)

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

## APÊNDICE A

**Tabela 7: Resultados dos testes de microflotação com o coletor oleato de sódio em pH 9.**

<b>OLEATO DE SÓDIO pH 9</b>		
<b>Concentração da solução (mol/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
$1 \times 10^{-4}$ mol/L	43,35%	89,74%

**Tabela 8: Resultados dos testes de microflotação com o coletor Hidrocol® em pH 9.**

<b>HIDROCOL® pH 9</b>		
<b>Concentração da solução (mol/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
$1 \times 10^{-4}$ mol/L	92,49%	90,58%

**Tabela 9: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de *Pinus* em pH 9.**

<b>NANOCELULOSE DE <i>PINUS</i> pH 9</b>		
<b>Concentração da nanocelulose (mg/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
7,50 mg/L	1,83%	4,92%

**Tabela 10: Resultados dos testes de microflotação com o coletor Hidrocol® em pH 9.**

<b>HIDROCOL® pH 9</b>		
<b>Concentração da solução (mg/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
$5 \times 10^{-5}$	55,66%	91,06%

**Tabela 11: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de *Pinus* e o coletor Hidrocol® na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  em pH 9.**

<b>NANOCELULOSE DE <i>PINUS</i> (1,5% p/v) e HIDROCOL® (<math>5 \times 10^{-5}</math>) - pH 9</b>		
<b>Concentração da nanocelulose (mg/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
3,75 mg/L	7,77%	39,95%
7,50 mg/L	10,74%	50,27%
15,00 mg/L	32,82%	33,83%
30,00 mg/L	14,47%	34,54%

**Tabela 12: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de *Eucalyptus* e o coletor Hidrocol® na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  em pH 9.**

<b>NANOCELULOSE DE <i>EUCALYPTUS</i> (2,5% p/v) e HIDROCOL® (<math>5 \times 10^{-5}</math> mg/L) - pH 9</b>		
<b>Concentração da nanocelulose (mg/L)</b>	<b>Flotabilidade da apatita (%)</b>	<b>Flotabilidade da calcita (%)</b>
3,75 mg/L	15,21%	41,06%
7,50 mg/L	12,36%	39,40%
15,00 mg/L	14,23%	21,44%
30,00 mg/L	12,64%	37,12%

**Tabela 13: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de *Pinus* e o coletor Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mg/L em função do pH.**

NANOCELULOSE DE <i>PINUS</i> (7,5 mg/L) e HIDROCOL <sup>®</sup> ( $5 \times 10^{-5}$ mg/L)		
pH da solução	Flotabilidade da apatita (%)	Flotabilidade da calcita (%)
9	11,35%	54,24%
10,5	12,53%	22,55%

**Tabela 14: Resultados dos testes de microflotação com a nanocelulose de *Eucalyptus* e o coletor Hidrocol<sup>®</sup> na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mg/L em função do pH.**

NANOCELULOSE DE <i>EUCALYPTUS</i> (7,5 mg/L) e HIDROCOL <sup>®</sup> ( $5 \times 10^{-5}$ mg/L)		
pH da solução	Flotabilidade da apatita (%)	Flotabilidade da calcita (%)
9	12,97%	44,24%
10,5	25,70%	34,97%