

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas

Mariana Batista Lobato

**EMULSIFICAÇÃO DE COLETOR PARA FLOTAÇÃO DE GRAFITA**

Belo Horizonte  
2020

Mariana Batista Lobato

## **EMULSIFICAÇÃO DE COLETOR PARA FLOTAÇÃO DE GRAFITA**

### **Versão Final**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas.

Orientadora: Profa. Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte

2020

L796e Lobato, Mariana Batista.  
Emulsificação de coletor para flotação de grafita [recurso eletrônico] /  
Mariana Batista Lobato. – 2020.  
1 recurso online (iii, 76 f. : il., color.) : pdf.

Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Anexos: f. 68-76.  
Bibliografia: f. 62-67.

Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.

1. Engenharia de Minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses.  
3. Grafita – Teses. 4. Flotação – Teses. 5. Querosene – Teses.  
I. Henriques, Andréia Bicalho. II. Universidade Federal de Minas Gerais.  
Escola de Engenharia. III. Título.

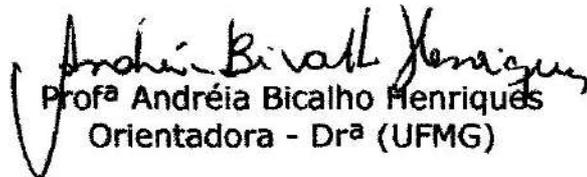
CDU: 622(043)



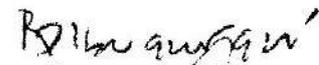
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA**  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas



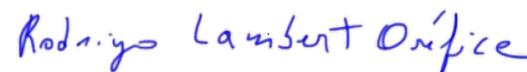
Dissertação intitulada "**Emulsificação de Coletor para Flotação de Grafita**", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata **Mariana Batista Lobato**, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

  
Prof.<sup>a</sup> Andréia Bicalho Henriques  
Orientadora - Dr.<sup>a</sup> (UFMG)

  
Prof. Antônio Eduardo Clark Peres  
Ph.D. (UFMG)

  
Rodrigo Oscar de Albuquerque  
Dr. (CDTN/CNEN)

  
Eng.<sup>o</sup>. Lauriston Maciel da Silva  
M.Sc. (Nacional de Grafite)

  
Prof. Rodrigo Lambert Oréfice  
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 20 de março de 2020

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço aos meus pais Francisco e Bernadete pelo apoio e incentivo. A minha irmã por sempre acreditar em meu potencial.

Ao Thomaz pelo compartilhamento de conhecimento, paciência e incentivo durante todo o mestrado.

À minha orientadora Prof<sup>ª</sup> Andréia Bicalho pela oportunidade, ensinamentos e orientações.

Em especial, ao Prof. Antônio E. Clark Peres por todo conhecimento compartilhado e conselhos que contribuíram fortemente para meu crescimento acadêmico e profissional.

Ao colega Humberto Oliveira pela parceria nos estudos, contribuições e idealização do projeto.

Ao Dr. Rodrigo de Albuquerque e ao Antônio Furquim do CDTN por toda disponibilidade em ajudar e conhecimentos compartilhados.

À Tatiana Marins pela disponibilidade e ajuda nos ensaios de bancada.

Ao Lauriston Maciel pelo fornecimento das amostras de grafita.

Por fim, À CAPES e Fundação Christiano Ottoni pelo amparo financeiro, em grande parte dessa jornada.

## RESUMO

A grafita pura é um mineral naturalmente hidrofóbico. Os processos de flotação de grafita utilizam como reagentes coletores hidrocarbonetos, principalmente querosene e o óleo diesel. Esses compostos possuem baixa solubilidade e dispersão no sistema aquoso de flotação. Tal fato acarreta um maior consumo desses reagentes e, em consequência, uma parcela destes reagentes é descartada através da espuma, possibilitando a contaminação dos efluentes aquosos no entorno. A emulsão prévia desses óleos coletores pode aumentar a eficiência desses reagentes no processo de flotação, devido à dispersão e ao aumento das gotículas de óleo no sistema aquoso. Nesse sentido, o trabalho se propôs a estudar a emulsificação do reagente coletor, querosene, para flotação de grafita. A partir da querosene e da seleção do emulsificante de melhor desempenho, monooleato de polietileno glicol, emulsões do tipo óleo em água (O/A) foram formuladas e caracterizadas quanto a estabilidade e tamanho das gotículas. Para avaliar a eficiência dessas emulsões foram realizados estudos de concentração, por meio de ensaios de flotação com amostras de minério grafítico, provenientes de Itapeçerica, previamente caracterizadas. Comparou-se o uso da querosene emulsificada como reagente coletor em comparação ao uso de querosene não emulsificada e analisou-se os efeitos da variação da dosagem dos coletores emulsificados. Análises de difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que as amostras de minério grafítico possuem características químicas, mineralógicas e morfológicas semelhantes às observadas nas jazidas de grafita xisto, do tipo “flake”, da província Minas-Bahia. A emulsão apresentou-se cineticamente estável durante um período de tempo suficiente para uso na indústria minerária. Além disso, a emulsificação da querosene resultou em maior eficiência do processo de flotação de grafita, utilizando uma dosagem menor de querosene em comparação com uso do coletor não emulsificado. Conclui-se que o uso do coletor emulsificado com dosagem menor de querosene em relação ao padrão industrial tem aplicabilidade promissora para a indústria de minério grafítico em virtude do aumento da eficiência do processo de flotação e por promover a diminuição do uso de óleos (hidrocarbonetos) como reagente coletor e em seus descartes para o ambiente, garantindo-se maior sustentabilidade para o processo.

**Palavras-chaves:** grafita, emulsão de querosene, flotação, coletor, eficiência

## ABSTRACT

Pure graphite is a naturally hydrophobic mineral. Graphite flotation processes use hydrocarbon collectors, mainly kerosene and diesel oil. These compounds have low solubility and dispersion in the aqueous flotation system. This leads to a higher consumption of these reagents and, consequently, a portion of these oils is discarded through the foam, which could result in contamination of the aqueous effluents in the surroundings. Previous emulsion of the collector oils might increase the efficiency of these reagents in the flotation process, due to the dispersion and increase of oil droplets in the aqueous system. Thus, the study proposed to investigate the efficiency of a kerosene emulsion as a collector reagent for graphite flotation. From kerosene and the selection of the best performing emulsifier, polyethylene glycol monooleate, oil-in-water (O/W) emulsions were formulated and characterized in terms of stability and droplet size. To evaluate the efficiency of these emulsions, concentration studies were carried out by means of flotation tests with graphite ore samples, from Itapecerica, previously characterized. The use of emulsified kerosene as a collect reagent was compared to the use of non-emulsified kerosene and the effects of varying the dosage of emulsified collectors were analyzed. X-ray fluorescence spectrometry, X-ray diffraction technique and Scanning Electron Microscopy analyzes indicated that the graphite ore samples have chemical, mineralogical and morphological characteristics similar to those observed in the shale graphite deposits, of the “flake” type, in the Minas-Bahia province. The emulsion was kinetically stable for a period of time sufficient for use in the mining industry. Furthermore, the emulsification of kerosene resulted in greater efficiency of the graphite flotation process using a lower kerosene dosage compared to the non-emulsified collector. Concluded that the use of emulsified collectors has promising applicability for the graphitic ore industry due to the increased efficiency of the flotation process and for promoting a reduction in the use of oil as a collector reagent, ensuring greater sustainability for the process.

**Keywords:** graphite, kerosene emulsion, flotation, collector, efficiency

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1</b> Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereno; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (ZARBIN; OLIVEIRA, 2013). .....	16
<b>Figura 3.2</b> Estrutura da grafita (Adaptada de ROBINSON; HAMMARSTROM; OLSON, 2017). .....	17
<b>Figura 3.3</b> Principal classificação da grafita natural quanto a cristalinidade (Adaptada de SIMANDL; PARADIS; AKAM, 2016). .....	18
<b>Figura 3.4</b> Triângulo dos reagentes de flotação interagindo com a mineralogia (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018).....	26
<b>Figura 3.5</b> -Adsorção de coletores ionizáveis.....	26
<b>Figura 3.6</b> Medida de ângulo de contato e hidrofobicidade .....	28
<b>Figura 3.7</b> - Ângulo de contato da grafita em função do pH (RIBEIRO, 2016; WAKAMATSU; NUMATA, 1991).....	28
<b>Figura 3.8</b> Emulsão de dois líquidos imiscíveis.....	30
<b>Figura 3.9</b> Mecanismos envolvidos no processo de desestabilização das emulsões .....	34
<b>Figura 3.10</b> Variação do potencial eletrostático com a distância da superfície da partícula (Adaptada de MEI, 2013). .....	36
<b>Figura 4.1</b> Fluxograma da planta de beneficiamento de grafita com o local de coleta das amostras .....	41
<b>Figura 4.2</b> Sonificador Ultrassônico da Unique DES500.....	46
<b>Figura 4.3</b> - Montagem para teste de estabilidade por estresse térmico.....	48
<b>Figura 4.4</b> - Quantidade de óleo liberado da emulsão (ALMEIDA, 2012). Ho: altura da camada oleosa. He: a altura da emulsão .....	49
<b>Figura 4.5</b> - Fluxograma padrão concentração de minério grafítico .....	50
<b>Figura 5.1</b> - Curva Granulométrica para amostra de minério grafítico .....	55
<b>Figura 5.2</b> - Difratoograma de raio x da amostra de minério grafítico da região de Itapeçerica.....	57
<b>Figura 5.3</b> - Imagens de elétrons retroespalhados. a. amostra de minério grafítico com granulometria 0,3 mm. b. amostra de minério grafítico na granulometria 0,212 mm. Área	

1: mineral grafita do tipo “flake”. Área 2: mineral com óxido de ferro. Área 3: mineral quartzo. Área 4: mineral moscovita. ....	58
<b>Figura 5.4</b> - Imagens de elétrons retroespalhados da amostra de minério grafítico. a. Área 1: mineral grafita do tipo “flake”. b. Área 2: argilo mineral caulinita. c. Área 3: mineral moscovita.....	59
<b>Figura 5.5</b> - Distribuição dos teores das alíquotas que serão utilizadas no estudo de concentração em comparação com o teor da amostra global.....	61
<b>Figura 5.6</b> - Formulações com variação de emulsificantes: A - Dioctil sulfosuccinato de sódio, B- Dioleato de polietileno glicol e C- Monooleato de polietileno glicol.....	62
<b>Figura 5.7</b> - Medidas da altura da camada oleosa em relação à emulsão durante o teste de estabilidade. a. emulsão após 7 dias. b. emulsão após 15. c. emulsão após 21 dias...	65
<b>Figura 5.8</b> - Imagens da emulsão por meio da microscopia Óptica de luz transmitida: (A) com objetiva de aumento em 25x (B) com objetiva de aumento em 50x .....	66
<b>Figura 5.9 - Resultados dos testes de flotação utilizando diferentes concentrações de coletor emulsificado. A.</b> teor de carbono grafítico do flotado. <b>B.</b> recuperação metalúrgica obtida. Padrão: coletor não emulsificado, dosagem de querosene padrão. EQP: coletor emulsificado mais dosagem de querosene padrão. EQ70: coletor emulsificado mais dosagem querosene em 70% do padrão. EQ50: coletor emulsificado mais querosene em concentração 50% do padrão. *: Valores considerados significativamente maiores. ....	69

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1</b> - Produções e reservas mundiais de minério grafítico no mundo .....	21
<b>Tabela 3.2</b> - Aplicações por tipo de minério de grafita, tamanho e teor de carbono .....	23
<b>Tabela 3.3</b> Características das microemulsões, nanoemulsões e macroemulsões .....	30
<b>Tabela 4.1</b> Lista de emulsificantes utilizados para a formulação das emulsões e suas composições química, pH e HLB.....	42
<b>Tabela 4.2</b> – Parâmetros operacionais para os ensaios de flotação em bancada.....	51
<b>Tabela 4.3</b> – Testes de flotação de bancada realizados e o detalhamento dos reagentes utilizados nas etapas rougher e cleaner .....	52
<b>Tabela 5.1</b> - Distribuição granulométrica das amostras de minério grafítico .....	54
<b>Tabela 5.2</b> - Relação de ocorrência de elementos presentes por meio da análise química das composições granulométricas das amostras de minério grafítico por espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) .....	56
<b>Tabela 5.3</b> – Determinação de carbono grafítico para as alíquotas de minério de grafita por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO CSA05V).60	
<b>Tabela 5.4</b> – Formulações de emulsões com diferentes emulsificantes e análise de estabilidade .....	62
<b>Tabela 5.5</b> - Formulações de emulsões com variação das concentrações das fases dispersa e contínua e análise de estabilidade.....	63
<b>Tabela 5.6</b> - Formulação da emulsão de querosene selecionada para o estudo .....	64
<b>Tabela 5.7</b> – Resultados das análises de teor do flotado e afundados dos testes de flotação realizados por meio do analisar de carbono por combustão e infravermelho (LECO CSA20V) .....	67
<b>Tabela 5.8</b> - Recuperações mássica e metalúrgica para cada teste de flotação de minério de grafita .....	67
<b>Tabela 5.9</b> - Análise ANOVA para teor de C (grafítico) e recuperação metalúrgica ....	68
<b>Tabela 5.10</b> - Análise por método Tukey para teor de C (grafítico) e recuperação metalúrgica.....	68

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>15</b>
<b>2.1</b>	<b>OBJETIVO GERAL</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2</b>	<b>OBJETIVO ESPECÍFICO</b> .....	<b>15</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1</b>	<b>GRAFITA</b> .....	<b>16</b>
3.1.1	Aspectos Gerais .....	16
3.1.2	Ocorrência de grafita natural.....	18
3.1.3	Fontes de carbono nos minérios de grafita.....	19
3.1.4	Principais reservas e produtores de grafita natural no mundo.....	20
3.1.5	Principais depósitos brasileiros de grafita.....	21
3.1.6	Principais usos e aplicações de grafita.....	22
<b>3.2</b>	<b>FLOTAÇÃO</b> .....	<b>24</b>
3.2.1	Aspectos gerais .....	24
3.2.2	Reagentes de flotação.....	25
3.2.3	Flotação de grafita.....	27
<b>3.3</b>	<b>EMULSÕES</b> .....	<b>29</b>
3.3.1	Aspectos Gerais .....	29
3.3.2	Agentes emulsificantes.....	31
3.3.3	A estabilidade das emulsões .....	32
3.3.4	Desestabilização das emulsões.....	34
3.3.5	Caracterização das emulsões.....	35
<b>3.4</b>	<b>ESTUDO DE EMULSIFICAÇÃO DE REAGENTE DE FLOTAÇÃO</b> .....	<b>39</b>
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>41</b>
<b>4.1</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	<b>41</b>
4.1.1	Minério Grafítico .....	41
4.1.2	Emulsões .....	42
4.1.3	Reagentes de flotação.....	42
<b>4.2</b>	<b>PROCEDIMENTOS</b> .....	<b>43</b>
4.2.1	Caracterização das amostras minerais .....	43
4.2.2	Preparação das emulsões .....	45

4.2.3	Caracterização da emulsão.....	47
4.2.4	Estudos de Concentração.....	49
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>54</b>
<b>5.1</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS.....</b>	<b>54</b>
5.1.1	Distribuição Granulométrica.....	54
5.1.2	Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX).....	55
5.1.3	Difração de Raios-X (DRX) .....	56
5.1.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS) .....	57
5.1.5	Determinação de carbono grafítico elementar.....	60
<b>5.2</b>	<b>EMULSÕES .....</b>	<b>61</b>
5.2.1	Formulações com variação de emulsificantes .....	61
5.2.2	Formulações com variação das concentrações nas fases dispersa e contínua.....	63
5.2.3	Formulações com variação das concentrações do emulsificante .....	63
<b>5.3</b>	<b>CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO.....</b>	<b>64</b>
5.3.1	Teste da Gota .....	64
5.3.2	Teste de estabilidade por estresse térmico. ....	64
5.3.3	Índice de desemulsificação .....	65
5.3.4	Microscopia Óptica .....	66
<b>5.4</b>	<b>ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO .....</b>	<b>66</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>71</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>72</b>
<b>8</b>	<b>ANEXO.....</b>	<b>78</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A grafita é considerada a forma alotrópica do carbono mais estável em condições normais de temperatura e pressão. Dentre suas propriedades químicas e físicas estão alta condutividade térmica e elétrica, inércia química, alta resistência térmica, baixa expansão térmica, excelente clivagem e lubrificidade. Tais propriedades a torna adequada e essencial para diversas aplicações industriais e de alta tecnologia.

O Brasil detém a segunda maior reserva de grafita do mundo, cerca de 70 milhões de toneladas. Além disso, o país é o terceiro maior produtor do mineral no mundo, conferindo ao minério grafítico um papel de destaque na economia brasileira. As principais reservas economicamente exploráveis do país estão localizadas no estado de Minas Gerais, nos municípios de Itaipoceria, Pedra Azul e Salto da Divisa e são compostas de grafita do tipo *flake*.

A grafita pura é um mineral naturalmente hidrofóbico, o que acarreta maior efetividade da sua concentração através da flotação. Os processos de flotação de grafita, em sua maioria, utilizam a querosene e o óleo diesel como reagentes coletores. A querosene e o óleo diesel são hidrocarbonetos, compostos essencialmente apolares, e com atuação coletora baseada na formação de uma película sobre a superfície mineral capaz de aumentar a sua hidrofobicidade e proporcionar uma maior adesão bolha-partícula.

Visto que esses compostos são reagentes coletores de caráter apolar pode se afirmar que estes possuem baixa solubilidade e dispersão no sistema aquoso de flotação. Dessa forma, suas aplicações são consideradas restritas, sendo possível o processo de “molhabilidade” seletiva apenas quando a gota de óleo se choca diretamente com a partícula. Em consequência, acarreta-se um maior consumo desses reagentes e, possivelmente, uma parcela desses reagentes é descartada através da espuma, possibilitando a contaminação dos efluentes aquosos no entorno (Pereira, 2004; SHI et al., 2015).

Diante esse cenário, estudos recentes apontam a necessidade de uma emulsão prévia dos óleos coletores com objetivo de aumentar a eficiência do reagente no processo de

flotação, a partir da dispersão e aumento das gotículas de óleo no sistema aquoso. Acredita-se que a partir da emulsificação dos coletores haverá colisões mais frequentes entre o mineral e o coletor durante a flotação e, conseqüentemente, poderá promover melhorias significativas na concentração e recuperação do mineral (SHI et al., 2015). Concomitantemente, existirá ainda a possibilidade de diminuição do uso e descarte do reagente coletor para o ambiente.

Nesse sentido, o presente trabalho se propôs a estudar a emulsificação do reagente coletor, querosene, para flotação de grafita. A partir da querosene e de emulsificantes selecionados, emulsões do tipo óleo em água (O/W) foram formuladas e caracterizadas. Para avaliar a eficiência dessas emulsões foram realizados estudos de concentração, por meio de ensaios de flotação com amostras de minério grafitico, provenientes de Itapecerica, previamente caracterizadas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O objetivo geral deste trabalho é estudar a emulsificação da querosene como reagente coletor para flotação de grafita.

### 2.2 OBJETIVO ESPECÍFICO

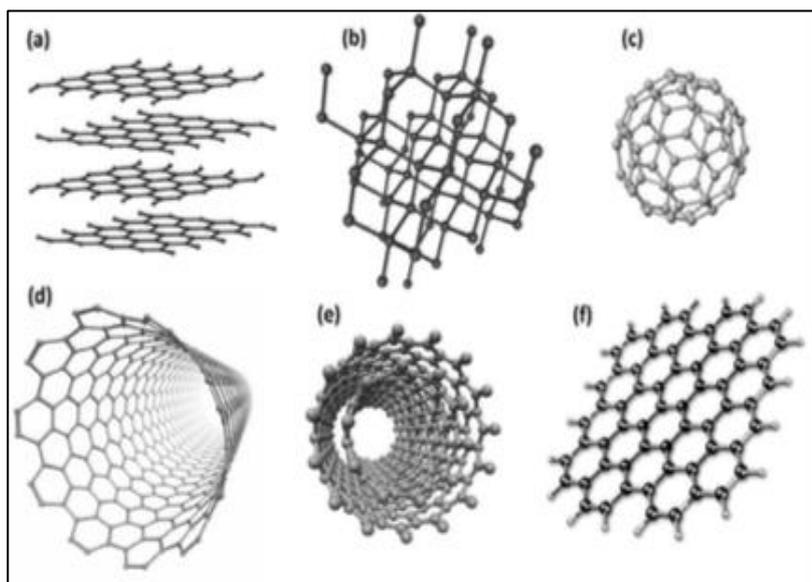
- Caracterização química, mineralógica e morfológica das amostras de minério grafítico.
- Preparação de emulsões óleo em água (O/W), a partir de querosene, e com variações nas formulações quanto ao tipo e concentração dos emulsificantes.
- Caracterização das emulsões formuladas quanto ao tamanho das gotículas e a estabilidade do sistema coloidal.
- Estudos de concentração para avaliação da eficiência dos coletores emulsificados, a partir de ensaios de flotação em bancada.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 GRAFITA

##### 3.1.1 Aspectos Gerais

O carbono é um dos elementos mais abundantes da biosfera, sendo conhecido desde a pré-história. Por muitos anos, o carbono era descrito nas suas formas de grafite e diamante. Entretanto, após aproximadamente 220 anos o carbono se mostrou em outras formas, tais como os fulerenos, nanotubos e, atualmente, os grafenos (Figura 3.1) (ZARBIN, 2013).

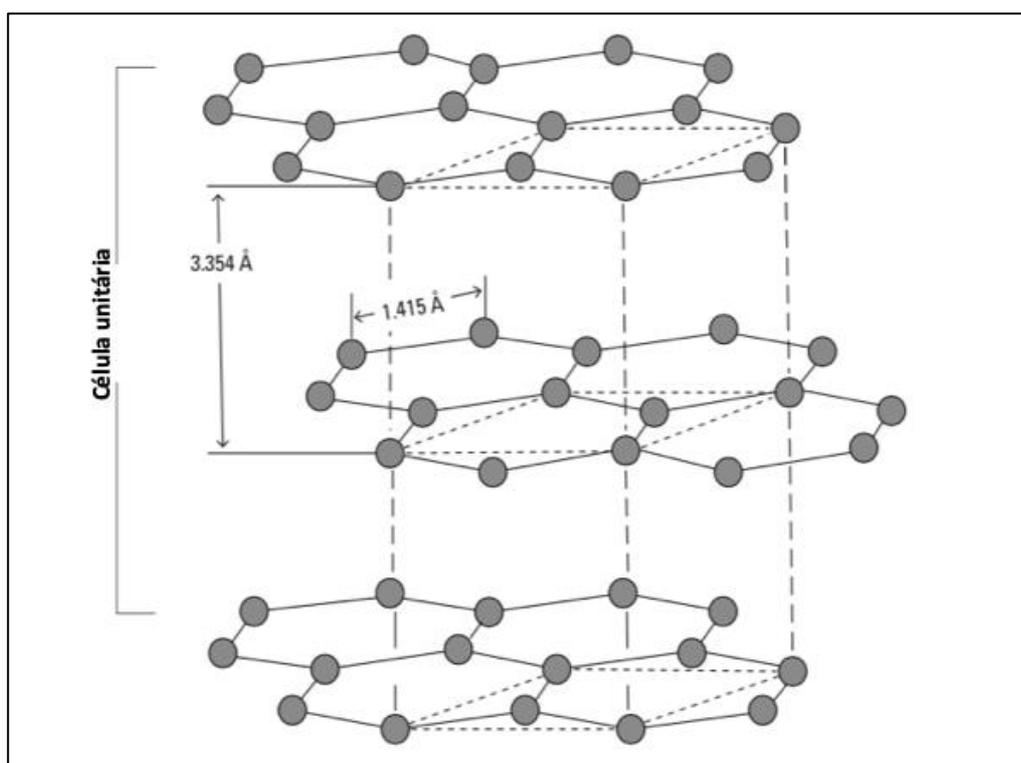


**Figura 3.1** Representação esquemática de diferentes alótropos de carbono: a) grafite; b) diamante; c) fulereo; d) nanotubo de carbono de parede simples; e) nanotubo de carbono de parede múltipla; f) grafeno (ZARBIN & OLIVEIRA, 2013).

Esses alótropos, apesar de possuírem mesma composição química, apresentam propriedades físicas, estruturais e cristal químicas distintas. A grafite, por exemplo, é a forma alotrópica mais estável do carbono em condições normais de temperatura e pressão. Trata-se de um mineral de peso específico entre  $2,1 \text{ g/cm}^3$  e  $2,3 \text{ g/cm}^3$ , dureza entre 1 e 2

na escala Mohs, com variação de coloração de negro a cinza e brilho semi-metálico (BELÉM, 2006; RIBEIRO, 2016).

A estrutura cristalina da grafita consiste em grupos hexagonais de átomos de carbono que formam estrutura em camadas (Figura 3.2). Os átomos de carbono estão ligados covalentemente, sendo que cada átomo se liga a outros três. Dessa forma, o quarto elétron de valência é livre para mover-se ao longo dos átomos, conferindo à grafita uma boa condutividade elétrica no sentido paralelo aos planos (LENTZ, 2016).



**Figura 3.2** Estrutura da grafita (Adaptada de ROBINSON; HAMMARSTROM; OLSON, 2017).

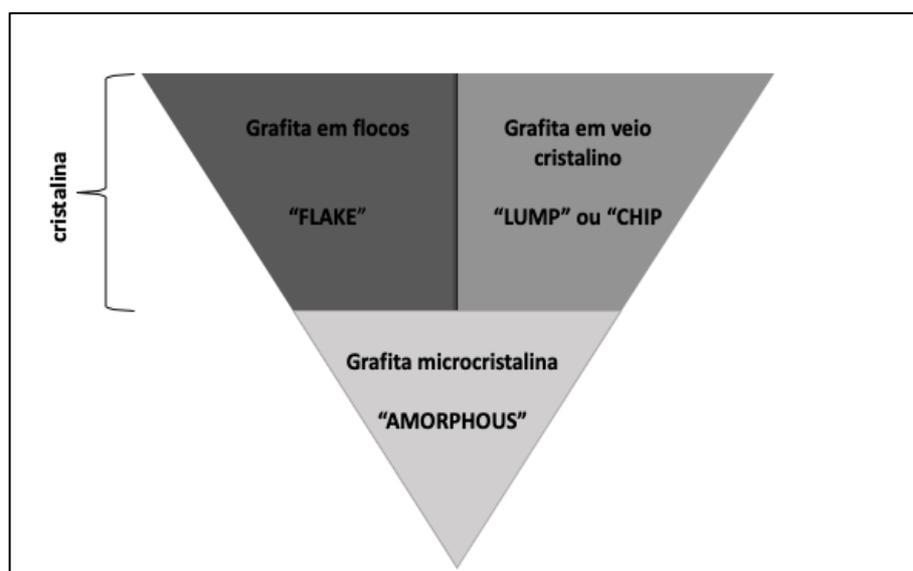
Diferentemente das ligações altamente covalentes entre os átomos de carbono da mesma camada, a ligação química entre as camadas hexagonais sucessivas da estrutura da grafita são fracas, sendo do tipo Van Der Waals. Tal fato permite que suas camadas deslizem uma sobre as outras, conferindo a grande capacidade de clivagem da grafita e, conseqüentemente, a propriedade lubrificante do mineral (BELÉM, 2006; VILLANUEVA, 2003).

Além disso, destacam-se também as propriedades refratárias do material (ponto de fusão em torno de 3650 °C), a resistência à oxidação, a maleabilidade, a ausência de toxicidade e sua hidrofobicidade natural.

### 3.1.2 Ocorrência de grafita natural

O mineral grafita pode ser encontrado em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas. Entretanto, a maioria dos minérios grafíticos é proveniente de rochas metamórficas derivadas de material carbonáceo de origem orgânica (BELÉM, 2006).

De acordo com a cristalinidade, tamanho de grão e morfologia, o mineral grafita pode ser classificado em três tipos: grafita em flocos (*flake*), microcristalina (*amorphous*) e em veio cristalino (*lump ou chip*). As principais classificações da grafita estão representadas na Figura 3.3.



**Figura 3.3** Principal classificação da grafita natural quanto a cristalinidade (Adaptada de SIMANDL; PARADIS; AKAM, 2016).

A grafita tipo *flake* ocorre normalmente em leitos ou pacotes de rochas metamórficas e geralmente está associada a minerais comuns de rochas metassedimentares, como quartzo, feldspato, mica, anfibólio, calcita, mica e ferro (SAMPAIO; BRAGA; DUTRA,

2008). O teor típico de carbono grafítico presente nessas grafitas varia de 5% a 30%, porém podem conter até 90% de carbono. A grafita do tipo *flake* é a mais lavrada do mundo e possui melhores desempenhos em relação a condutividade e resistência a corrosão quando comparado a grafita microcristalina. Comercialmente, a grafita tipo *flake* é subdividida em: *flake* grosso, apresentando granulometria entre 0,150 mm e 0,850 mm, e *flake* fino, com granulometria entre 0,045 mm e 0,150 mm (RIBEIRO, 2016).

A grafita microcristalina refere-se às grafitas com granulação muito fina cuja cristalinidade é verificável somente ao microscópio ótico e tal característica confere ao material uma aparência leve e terrosa (BELÉM, 2006). Esse tipo de grafita é originado, em sua maioria, do metamorfismo de sedimentos carbonáceos como o carvão. Seus depósitos podem consistir em várias camadas, cada uma com vários metros de espessura. Os minérios contêm de 30 a 95% de grafita e, em muitos casos, 80% (SIMANDL; PARADIS; AKAM, 2016).

A grafita em veio cristalino ocorre em rochas ígneas e metamórficas de alto grau e é encontrada em veios bem definidos ou acumulada em pacotes ao longo dos contatos intrusivos de pegmatitos e calcários. As impurezas comumente presentes incluem: quartzo, feldspato, pirita, piroxênio, apatita e calcita (SAMPAIO; BRAGA; DUTRA, 2008). Atualmente tal grafita é somente extraída por mineração subterrânea no Sri Lanka, usualmente a profundidades superiores a 600 metros e com teores de carbono grafita podendo chegar a 98% (RIBEIRO, 2016; SIMANDL; PARADIS; AKAM, 2016).

### **3.1.3 Fontes de carbono nos minérios de grafita**

O minério de grafita é composto principalmente por carbono, mas também apresenta impurezas dependendo de seu tipo, como citado anteriormente. Tal carbono presente nos minérios de grafita pode ter diferentes origens: orgânica, de carbonatos, grafítico (elementar) e o “carbono amorfo”.

As aplicações dos concentrados dos minérios grafíticos demandam apenas o carbono grafítico. Dessa forma, necessita-se de metodologias adequadas para diferenciar o

carbono grafítico dos demais. Segundo Ribeiro (2016), inúmeras técnicas de diferenciação dos carbonos presentes no minério podem ser utilizadas e, possivelmente, a determinação varia de acordo com a origem das espécies, isto é, com o tipo de minério em questão.

Por exemplo, pode-se diferenciar o “carbono amorfo” e o carbono grafítico tanto por difração de raios- X quanto por testes de separação densitária ou até mesmo utilizando agentes oxidantes fortes para formar ácido grafítico, os quais reagem somente com o grafítico. Além disso, a determinação do carbono orgânico pode ser feita pela oxidação do elemento em alta temperatura ou pela ação de agentes oxidantes. E, por fim, as quantificações dos carbonatos podem ser feitas por difração de raios-X, fluorescência de raios-X, espectroscopia de plasma, dentre outras técnicas (RIBEIRO, 2016).

### **3.1.4 Principais reservas e produtores de grafita natural no mundo**

De acordo com a U.S. Geological Survey (2018), os maiores produtores de grafita natural no mundo, em ordem decrescente, são China, Índia, Brasil e Canadá (Tabela 3.1). O Brasil produziu 95 mil toneladas de grafita natural, porém somente a China produziu cerca de 67% de toda produção de grafita do mundo, sendo que 70% é do tipo *amorphous* e 30% do tipo *flake*. Robinson, Hammarstrom e Oslon (2017) acreditam que a produção da China continuará crescendo e o país se manterá como maior exportador de grafita mundial para o futuro próximo, mesmo com os aumentos dos custos trabalhistas e problemas recorrentes na produção.

Em relação a reserva o cenário se altera. Em 2017, estimou-se que a Turquia possui a maior reserva de grafita no mundo, 90 milhões de toneladas. Em segundo lugar está o Brasil com aproximadamente 70 milhões de toneladas de grafita e em seguida a China. Outros países se destacam em relação a sua reserva de grafita, em ordem decrescente estão Moçambique, Tanzânia, Índia, México e Madagascar (U.S. Geological Survey, 2018).

**Tabela 3.1** - Produções e reservas mundiais de minério grafítico no mundo

País	Produção (10 <sup>3</sup> t)		Reserva (10 <sup>3</sup> t)
	2016	2017	
BRASIL	95	95	70000
China	780	780	55000
Canadá	30	30	-
Índia	149	150	8000
Madagascar	8	7	1600
México	4	4	3100
Moçambique	-	23	17000
Tanzânia	-	-	17000
Turquia	4	4	90000
Total Mundo	1150	1200	270000

Fonte: adaptado de ( U.S. Geological Survey, 2018).

### 3.1.5 Principais depósitos brasileiros de grafita

Há ocorrência de grafita em vários estados brasileiros, mas as reservas economicamente exploráveis estão localizadas nos estados de Minas Gerais, Bahia e Ceará. De acordo com o Departamento Nacional de Produção Mineral- atual Agência Nacional de Mineração (2014), 96% da produção brasileira de grafita natural beneficiada foi estabelecida no estado de Minas Gerais (municípios de Itapeçerica, Pedra Azul e Salto da Divisa).

Os diversos depósitos que caracterizam a Província de Grafita Minas-Bahia, que engloba as melhores ocorrências de grafita do país, são compostos de grafita do tipo *flake*. Faria (1997) distinguiu tais depósitos em dois tipos de mineralização os quais denominou de Tipo Pedra Azul (PAZ) e Tipo Salto da Divisa (SAI). A mineralização tipo PAZ possui granulação relativamente fina (grão médio inferior a 1 mm) e se encontram em pacotes de xisto pelítico com intercalações de quartzo. Diferentemente, a mineralização do tipo SAI encontra-se associada à Suíte Kinzigítica, possuindo granulações de tamanho maior

e acompanhada por um aumento da porcentagem de carbono contido quando comparada com a do tipo PAZ.

### **3.1.6 Principais usos e aplicações de grafita**

A grafita apresenta propriedades físicas e químicas de metais e não-metais, o que a torna ideal para diversas aplicações industriais e tecnológicas. As propriedades metálicas da grafita de maior destaque são alta condutividade térmica e elétrica. As não-metálicas de grande importância incluem inércia química, alta resistência térmica, baixa expansão térmica, excelente clivagem e lubrificidade (ROBINSON; HAMMARSTROM; OLSON, 2017).

De acordo com a Tabela 3.2, as aplicações da grafita estão relacionadas com o tipo de concentrado mineral utilizado, já que esses possuem diferenças, principalmente, quanto a granulometria e teores de carbono.

**Tabela 3.2** - Aplicações por tipo de minério de grafita, tamanho e teor de carbono

<b>PRODUTO</b>	<b>Tipo de grafita</b>	<b>Tamanho (mm)</b>	<b>Teor de carbono (%)</b>
Baterias - Alcalinas	<i>Flake</i>	0,053 - 0,075	Mínimo 98%
Baterias - Célula Seca	<i>Flake</i>	< 0,075	Mínimo 88%
Cadinhos de Carbetto de silício	<i>Flake</i>	> 0,150	80% - 89%
Cadinhos de Grafite-Argila	<i>Flake</i>	0,020 - 0,150	Mínimo 80%
Escovas de Carbono	<i>Flake</i>	< 0,053	95% - 99%
	<i>Amorphous</i>		
	<i>Lump</i>		
Explosivos	-	< 0,150	-
Folhas de grafite expandido e produtos	<i>Flake</i>	0,250 - 1,80	Desejável 99%
	<i>Lump</i>		
Fundição	<i>Flake</i>	0,053 - 0,075	40% - 70%
Grafita coloidal		Coloidal	99,80%
		<i>Flake</i>	<0,050
		<i>Amorphous</i>	
Lápis	<i>Amorphous</i>		
	<i>Lump</i>		
Lonas de freio	<i>Amorphous</i>	< 0,075	Mínimo de 98%
Lubrificantes	<i>Flake</i>	0,053 - 0,106	98% - 99%
	<i>Amorphous</i>		
	<i>Lump</i>		
Recarburização do aço	<i>Flake</i>	Micronizado	99%
Tintas	<i>Amorphous</i>	-	50% - 55%
	<i>Lump</i>		Mínimo de 75%

Fonte: adaptado de (RIBEIRO, 2016).

Simandl et al. (2015) acreditam que as aplicações refratárias e de alta tecnologia da grafita a torna um material crítico nos países industrializados. Exemplos de aplicações de alta

tecnologia incluem: baterias de íons de lítio para veículos elétricos, dispositivos de armazenamento de energia elétrica em larga escala e derivados de grafita, como a grafita expandida e o grafeno.

O grafeno, que possui a espessura de um átomo de carbono, é uma das grandes promessas da nanotecnologia. Tal concepção é devida às suas excelentes propriedades incluindo alta condutividade elétrica e térmica, inércia química, transmitância óptica e super hidrofobicidade em escala nanométrica.

As excepcionais propriedades elétricas do grafeno têm atraído inúmeras pesquisas eletrônicas, como transistores balísticos, emissor de campo, componentes de circuitos integrados, eletrodos e sensores de condução transparente. Por exemplo, o grafeno tem alta mobilidade eletrônica, bem como baixo ruído que o faz um excelente sensor. Já a alta condutividade elétrica e a alta transparência óptica promovem o grafeno como um possível eletrodo condutor transparente, necessário para aplicações em telas sensíveis ao toque, telas de cristal líquido, células fotovoltaicas orgânicas e diodos orgânicos emissores de luz (CHOI et al., 2010).

## 3.2 FLOTAÇÃO

### 3.2.1 Aspectos gerais

A flotação é um dos importantes processos de separação físico-químicos, amplamente utilizada nas operações de concentração e recuperação mineral. Além disso, é também usada no tratamento e purificação de água, reciclagem de materiais secundários, recuperação de materiais iônicos e coloidais de soluções aquosas (YARAR, 1988).

O processo de flotação ocorre por meio da separação de partículas sólidas a partir das diferenças nas características de superfície entre as espécies presentes. Especificamente, a seletividade do processo de flotação se baseia no fato de diferentes espécies apresentarem distintos graus de hidrofobicidade, conceito associado à “molhabilidade” pela água. Quando um sólido é completamente “molhado” por água é caracterizado como

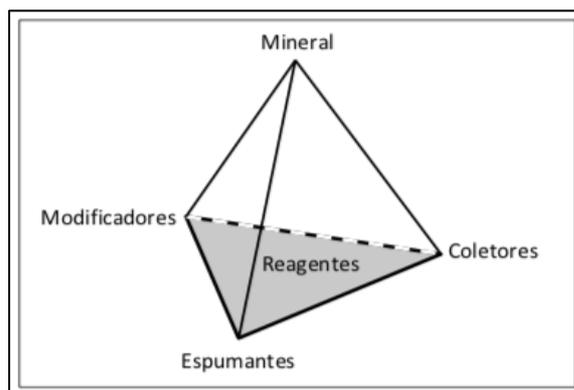
hidrofílico, enquanto as partículas hidrofóbicas são aquelas menos ávidas por água e que possuem afinidade por substâncias apolares e lipofílicas como o ar atmosférico e substâncias graxas (SILVA, 2018).

O processo de flotação por espumas (*froth flotation*) é o mais comumente utilizado e de maior destaque. Neste processo, os minerais hidrofóbicos dispersos, no meio aquoso, são coletados por bolhas de ar, e sofrem arraste até a superfície, sendo em seguida removidos na camada de espuma por transbordo ou mecanicamente, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na fase aquosa (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018) .

Entretanto, apenas pequeno número de partículas minerais são naturalmente hidrofóbicas. A maioria das partículas requer a adsorção de reagentes coletores para hidrofobizá-las. Em geral, o fluxo de ar também não é suficiente para carrear as partículas, sendo essencial o uso de espumantes capazes de formar uma espuma estável. Além disso, na maioria dos sistemas de flotação a seletividade do processo requer a participação de substâncias orgânicas ou inorgânicas, chamadas reguladores ou modificadores. As ações são diversas, tais como: ajustar pH, potencial eletroquímico, controlar dispersão, tornar mais seletiva a ação do coletor ou tornar partículas imunes a sua ação.

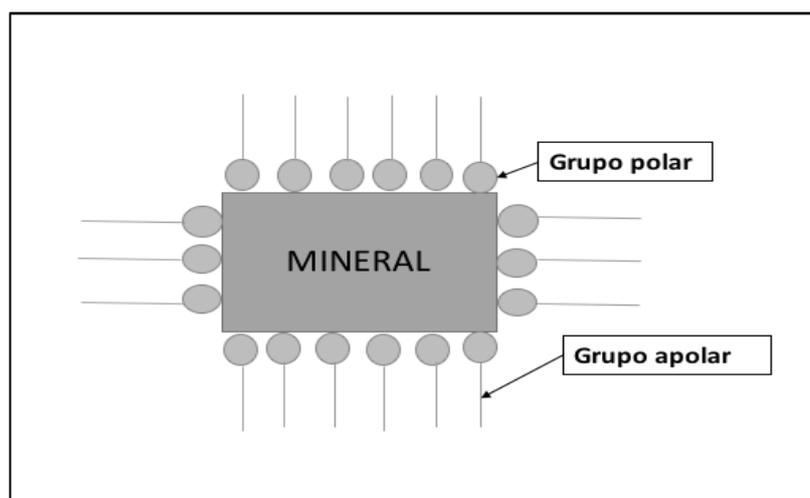
### **3.2.2 Reagentes de flotação**

Os reagentes de flotação são os principais agentes no processo. A seleção e o controle na adição de reagentes proporcionam uma separação mais eficaz e, conseqüentemente, uma melhor seletividade e recuperação dos minerais de interesse. A Figura 3.4 apresenta uma classificação dos reagentes de flotação, localizados na base do triângulo mostrando-se a grande importância desses reagentes para a recuperação mineral (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018).



**Figura 3.4** Triângulo dos reagentes de flotação interagindo com a mineralogia (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018).

Coletores são reagentes da flotação que atuam na interface sólido/líquido, alterando a superfície mineral, modificando o seu caráter hidrofílico para hidrofóbico. Esses reagentes são moléculas orgânicas que podem ou não se dissociar em água. Os coletores ionizáveis apresentam estruturas químicas complexas e são anfifílicas, contêm um grupo apolar e um grupo polar, adsorvendo na superfície mineral como representado na Figura 3.5. Os coletores não ionizáveis são, de maneira geral, insolúveis em água e tornam a superfície mineral hidrofóbica através da cobertura da mesma formando um filme fino (SILVA, 2018).



**Figura 3.5**-Adsorção de coletores ionizáveis

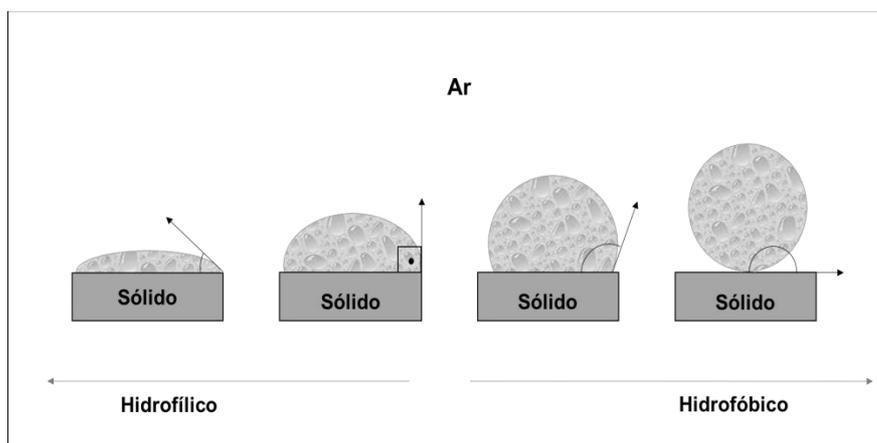
Espumantes são surfatantes, geralmente pertencentes à classe dos álcoois, dos éteres, seus derivados contendo grupos óxido de etileno e óxido de propileno, óleo de pinho e “ácidos cresílicos”. Tal reagente atua na interface líquido/ar, promovendo a redução da tensão superficial e retardando a coalescência das bolhas dando origem a espuma. A efetividade dos espumantes está associada com o pH da polpa, possuindo melhor desempenho nas faixas de pH em que o espumante se encontra na forma molecular (SILVA, 2018; GUPTA, YAN, 2006; WILLS, NAPIER-MUNN, 2006; BULATOVIC, 2007).

A utilização de modificadores é, em geral, necessária para melhorar a seletividade do processo de flotação. Esses reagentes, que podem ser orgânicos ou inorgânicos, apresentam diversas funções, tais como: modulação de pH, modulação de potencial eletroquímico do sistema, controle do estado de agregação da polpa, ativação de coletores e depressora, através da adição de reagentes capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado.

### **3.2.3 Flotação de grafita**

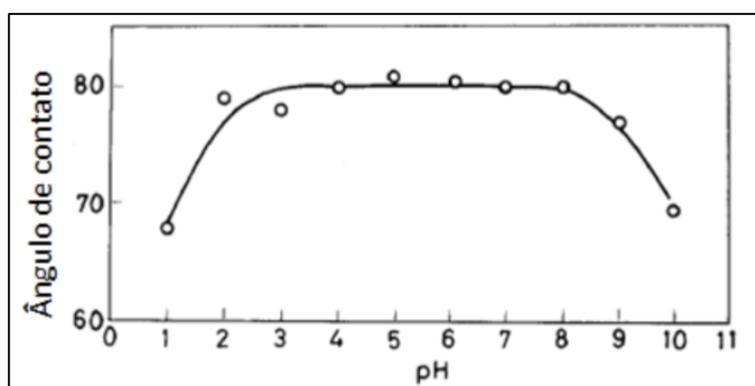
A grafita pura é um mineral naturalmente hidrofóbico, o que acarreta maior efetividade da sua concentração através da flotação. Sendo assim, a grafita foi o primeiro mineral a ser concentrado utilizando-se o processo de flotação. Em 1877, os irmãos Bessel patentearam na Alemanha a primeira flotação de grafita utilizando 1 a 10% de óleo, listando mais 16 fontes de óleo, e obtendo-se um concentrado de mais de 90% de grafita (CHEHREH CHELGANI et al., 2016).

As medidas do ângulo de contato ou ângulo de “molhabilidade”, formado na interface sólido/líquido ou líquido/gás, é uma grandeza utilizada para medir a hidrofobicidade de partículas minerais. Sabe-se que quanto maior o ângulo, mais hidrofóbica é a partícula (Figura 3.6).



**Figura 3.6** Medida de ângulo de contato e hidrofobicidade

Wakamatsu e Numata (1991) realizaram medidas de ângulos de contato da grafita variando-se o pH, como representado na Figura 3.7. Os resultados obtidos mostram que os ângulos de contato são relativamente grandes, principalmente entre os valores de pH de 3 a 8, o que possivelmente favorece o processo de flotação.



**Figura 3.7-** Ângulo de contato da grafita em função do pH ( WAKAMATSU; NUMATA, 1991).

Estudos relatam que o ponto isoelétrico da grafita está entre o pH 2,2 a 4,5 (CHELGANI et al., 2015). A presença de impurezas, como os minerais de ganga e/ou substituições de outros elementos na própria estrutura do mineral, pode ser a principal razão para a variação do ponto isoelétrico da grafita.

Comumente, os processos de flotação de grafita natural são realizados com o uso de espumantes, principalmente, MIBC (metil-isobutil-carbinol) e óleo de pinho. Além disso, o uso de coletores não polares, tais como óleo diesel, querosene e parafina, é amplamente utilizado e possui grande importância na seletividade do processo de flotação

(VASUMATHI et al., 2013). De acordo com Seitz e Kawatra (1986), esses coletores cobrem as partículas formando-se uma película capaz de aumentar a hidrofobicidade do mineral proporcionando uma maior adesão bolha-partícula.

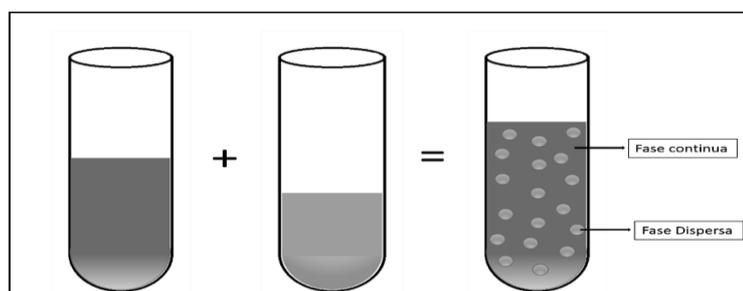
Visto que tais coletores apolares são hidrocarbonetos, compostos essencialmente apolares, pode-se afirmar que estes possuem baixa solubilidade e dispersão em água. Dessa forma, sua aplicação é considerada restrita, sendo possível o processo de “molhabilidade” seletiva apenas quando a gota de óleo choca-se diretamente com a partícula. Em consequência, há a necessidade de uma emulsão prévia dos óleos para elevar-se o número de gotículas de óleo.

Além dos coletores e depressores, na literatura encontram-se outros reagentes envolvidos na flotação de grafita natural. Silicatos de sódio e amido são usados como depressores/dispersantes e soda cáustica para correções de pH (KAYA; CANBAZOGLU, 2007).

### 3.3 EMULSÕES

#### 3.3.1 Aspectos Gerais

As emulsões têm sido amplamente estudadas devido à sua importante aplicabilidade em diversos setores industriais, tais como: alimentício, farmacêutico, cosmético, petrolífero e mineral. Basicamente, definem-se emulsões como sistemas coloidais em que pelo menos um líquido imiscível é disperso em outro na forma de gotas. As emulsões são compostas por uma fase dispersa e outra contínua (externa) como representada na Figura 3.8. De acordo com a lipofilia ou hidrofilia da fase dispersa, classificam-se as emulsões, respectivamente, como água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W).



**Figura 3.8** Emulsão de dois líquidos imiscíveis

Segundo o tamanho das gotículas geradas e o processo de formação utilizado, as emulsões também podem ser classificadas em microemulsões, nanoemulsões e macroemulsões (PASCOA, 2012). A Tabela 3.3 apresenta, resumidamente, as principais características desses três tipos de emulsões.

**Tabela 3.3** Características das microemulsões, nanoemulsões e macroemulsões

<b>Classificação</b>	<b>Microemulsão</b>	<b>Nanoemulsão</b>	<b>Macroemulsão</b>
Formação	Espontânea	Homogeneização ultrassônica ou de alta pressão	Agitação mecânica ou manual
Estável	Termodinamicamente	Cineticamente	Cineticamente
Tamanho das gotículas ( $\mu\text{m}$ )	0,01-0,1	0,05-0,5	0,5-50
Aparência	Transparente	Transparente ou opaco	Opaco
Área de superfície ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	Alta (200)	Moderada (50-100)	Baixa (15)
Tensão interfacial	Ultra baixa	Baixa	Baixa
Concentração de surfactante	Alta	Moderada	Baixa

Fonte: adaptado de (BURGUERA & BURGUERA, 2012).

A existência da interseção de valores dos tamanhos das gotículas das microemulsões e nanoemulsões e também suas similaridades visuais (baixa viscosidade, translucidez e aspecto azulado) acarretam certas inconsistências na literatura ao conceituá-las. Por exemplo, encontram-se equívocos relacionados ao uso dos termos devido à dimensão das microemulsões estarem inseridas na escala nanométrica e não na micrométrica (PASCOA, 2012).

Entretanto, há diferenças significativas relacionadas às propriedades físico-químicas entre as microemulsões e nanoemulsões. As microemulsões apresentam estabilidade termodinâmica, enquanto as nanoemulsões são cineticamente estáveis. Além disso, estes sistemas apresentam comportamentos distintos frente à diluição e variação de temperatura. Nas microemulsões, esses fatores são mais expressivos sendo necessário relevá-los de acordo com a aplicação desejada (da SILVA et al., 2015).

### **3.3.2 Agentes emulsificantes**

Os agentes emulsificantes, sendo tensoativos ou surfatantes, são substâncias anfifílicas que contêm grupos moleculares antagônicos, polar e apolar. De modo geral, esses emulsificantes atuam na formação das emulsões por meio de diversas maneiras, tais como: redução da tensão interfacial, favorecendo a estabilidade do sistema; formação de um filme rígido interfacial, prevenindo ou retardando a coalescência das gotículas; e a formação de dupla camada elétrica na superfície das gotículas, criando-se uma barreira elétrica evitando a aproximação das gotículas (ROSEN, M; KUNJAPPU, 2012.; MORAIS, 2006).

De acordo com suas estruturas, os emulsificantes podem ser classificados em: aniônicos, catiônicos e não iônicos. Os emulsificantes aniônicos são aqueles em que a porção hidrofílica é carregada negativamente. Além disso, são os de maior volume de produção e são amplamente utilizados nas formulações de sabões. Opostamente, os emulsificantes catiônicos possuem carga positiva na sua parte hidrofílica, sendo os mais empregados derivados de sais quaternários de amônio e de amina. Os emulsificantes não iônicos são aqueles que não se dissociam em solução aquosa e, por isso, são, em sua maioria,

utilizados em formulações complexas atuando como co-emulsificantes (FRANZOL; REZENDE, 2015).

A escolha do agente emulsificante no preparo das emulsões é baseada no sistema, criado por Griffin em 1949, chamado balanço hidrofílico-lipofílico (HLB-*Hydrophilic Lipophilic Balance*) que descreve as propriedades hidrofílicas e lipofílicas de um composto anfótero em uma escala de valores de 0 (totalmente lipofílico) a 20 (totalmente hidrofílico). Em geral utilizam-se emulsificantes para emulsões W/O com valores de HLB entre 3 a 8, e para O/W entre 8,5 e 12 (SCHMIDTS et al., 2010).

### 3.3.3 A estabilidade das emulsões

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis devido à alta energia livre na interface. A energia livre de formação das gotículas a partir de um líquido (Energia livre de Gibbs- $\Delta G$ ), isto é, de uma dispersão coloidal, é descrita na Equação (3.1). Embora a formação de emulsão resulte na produção de um grande número de gotículas, o aumento da área interfacial é muito mais significativo do que o aumento da entropia. Dessa maneira, a tendência natural desse sistema coloidal é se separar, minimizando a área de contato e, conseqüentemente, reduzindo sua energia livre. (ALMEIDA, 2012).

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad (3.1)$$

Sendo:

$\Delta A$  = diferença na área interfacial;

$\gamma$  = tensão interfacial entre dois líquidos;

T = temperatura;

$\Delta S$  = variação de entropia antes e após a emulsão;

Para alcançar a estabilidade desses sistemas coloidais, isto é, a capacidade de se manter a homogeneidade em certo período de tempo, é necessária, principalmente, a adição de agentes emulsificantes. Estes agentes possuem a capacidade de diminuir a tensão

interfacial do sistema e formar um filme interfacial com propriedades estéricas e eletrostáticas em torno das gotículas da fase interna, favorecendo a dispersão e estabilização das emulsões (SANTANA, 2012; MORAIS, 2008).

A estabilidade de uma emulsão, denominada estabilidade cinética, é afetada por diversos fatores, tais como (MANNING; THOMPSON; THOMPSON, 1995; CHEN; TAO, 2005; MIRHOSSEIN et al., 2007; ALMEIDA, 2012; LIN, 2009) :

- Tamanho e distribuição das gotículas geradas: de maneira geral, emulsões possuindo uma distribuição de tamanho uniforme e pequenas gotículas mostram-se estáveis por maior período de tempo. Acredita-se que gotas maiores crescem em função da coalescência das gotas menores, devido à maior probabilidade de ocorrer envelhecimento de Ostwald.

- Volume da fase dispersa: a estabilidade da emulsão diminui à medida que o volume da fase dispersa diminui, já que o aumento de gotículas acarreta maior probabilidade de colisão e coalescência entre elas.

- Viscosidade da fase contínua: O aumento da viscosidade da fase contínua dificulta a mobilidade das gotículas e, conseqüentemente, reduz a taxa de colisão.

- Temperatura: o aumento da temperatura acarreta a diminuição da viscosidade da fase contínua e afeta a solubilidade dos emulsificantes, contribuindo para a desestabilização da emulsão.

- Emulsificantes: a natureza e concentração dos agentes emulsificantes afetam significativamente a estabilidade da emulsão. De maneira geral, quanto maior a concentração mais eficaz é a dispersão das gotículas e mais difícil sua remoção da interface.

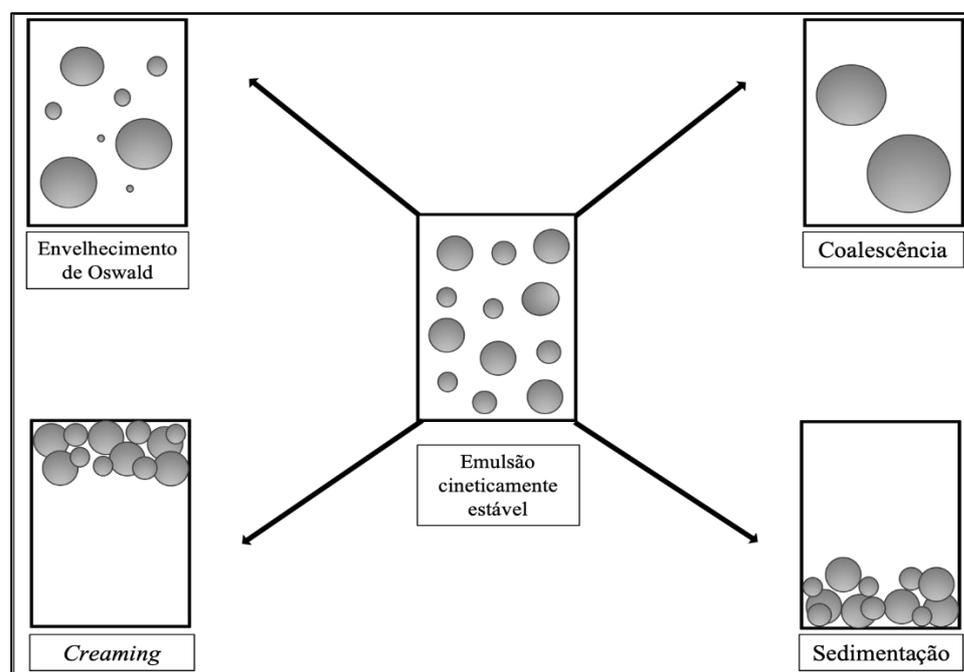
- Forças iônicas e pH: um dos mecanismos de estabilização das emulsões é a repulsão elétrica entre as gotículas. A determinação da magnitude da carga superficial de cada

gotícula está relacionada com o tipo e a concentração do emulsificante e também as condições aquosas do sistema coloidal, isto é, pH do meio, tipos de sais e forças iônicas.

### 3.3.4 Desestabilização das emulsões

Como as emulsões tendem naturalmente a instabilidade, é importante identificar quais mecanismos físicos ou químicos são responsáveis por desestabilizá-las, uma vez que sua identificação irá ajudar a promover soluções para prolongar sua estabilidade. Entretanto, existe um escasso conhecimento a cerca dos processos de desestabilização em nível molecular (ALMEIDA, 2012).

O processo de desestabilização de uma emulsão pode ocorrer através de diferentes mecanismos, tais como: *creaming*, coalescência, envelhecimento de Oswald e sedimentação (Figura 3.9).



**Figura 3.9** Mecanismos envolvidos no processo de desestabilização das emulsões

Os mecanismos denominados *creaming* e a sedimentação resultam da diferença de densidade entre a fase contínua e a fase dispersa. A sedimentação consiste na migração das gotículas para “baixo” da emulsão, e no *creaming* as gotículas se movimentam para

o topo. Apesar de ocorrer uma separação gravitacional nestes mecanismos, não há perda de identidade individual de cada gotícula. Além disto, estes não retratam necessariamente uma variação de estado de dispersão do sistema coloidal, podendo ser revertido (FRANZOL; REZENDE, 2015; ALMEIDA, 2012).

Por sua vez, a coalescência é um mecanismo em que as gotículas se aproximam umas das outras em prol da formação de uma única gota, em virtude da ruptura e enfraquecimento do filme líquido entre as gotas. Portanto, esse fenômeno é irreversível e acarreta a redução de área interfacial total e, conseqüentemente, alteram-se as propriedades físico-químicas das emulsões. Apesar de resultar em mudanças microscópicas, em muitos casos a coalescência não promove alterações imediatas no âmbito macroscópico (ALMEIDA, 2012).

De maneira semelhante à coalescência, o envelhecimento de Oswald consiste no crescimento contínuo do raio das gotículas maiores às custas das gotículas menores da fase dispersa por meio de difusão. Tal fato pode promover a desestabilização das emulsões por *creaming* (MCCLEMENTS, 2005).

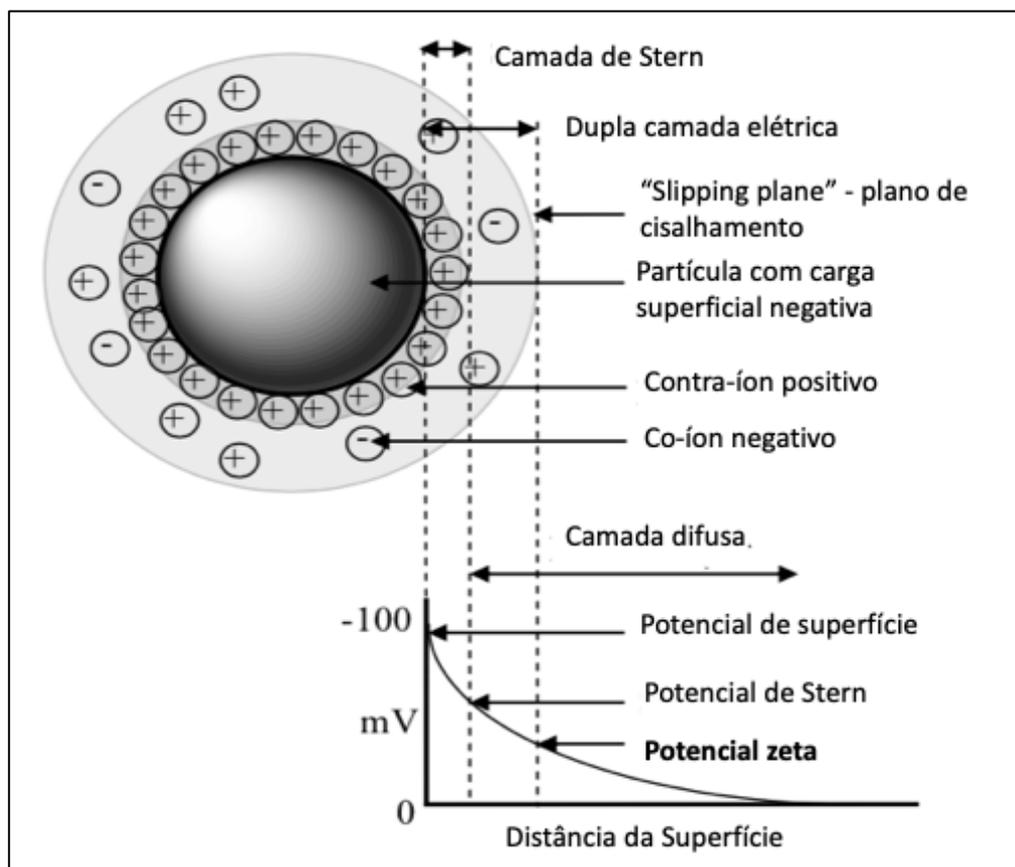
### **3.3.5 Caracterização das emulsões**

#### **3.3.5.1 Potencial Zeta**

As gotículas de uma emulsão possuem cargas elétricas que são, por muitas vezes, adquiridas dos emulsificantes adsorvidos nas interfaces. A característica elétrica na superfície das gotículas está associada com o tipo e concentração dessas espécies adsorvidas, bem como a composição iônica e as propriedades físico-químicas da fase contínua (LIN, 2009; ALMEIDA, 2012).

As cargas elétricas presentes em uma emulsão são importantes para prever e controlar a sua estabilidade e o método frequentemente utilizado para caracterizá-las é o potencial zeta. Potencial zeta é o potencial elétrico no “plano de cisalhamento”, indicado na Figura 3.10, plano cuja localização exata não é conhecida, porém sabe-se que está muito próximo

da camada de Stern. Apesar da inexatidão do método, a importância do potencial zeta se reside no fato de ser simples de medir experimentalmente e ser adequado para uma boa aproximação do potencial de Stern (BRAGANÇA, 2008).



**Figura 3.10** Variação do potencial eletrostático com a distância da superfície da partícula (Adaptada de MEI, 2013).

A magnitude do potencial zeta indica estabilidade e dispersão do sistema coloidal. Geralmente, quando o potencial zeta é, em módulo, igual ou maior que 30mV, a força repulsiva da dupla camada é maior que a força atrativa de Van Der Waals e esta supera a tendência natural a agregação (MEI, 2013).

Existem inúmeros instrumentos que mensuram o potencial zeta das partículas em um sistema coloidal. Os mais comumente utilizados são aqueles baseados na microeletroforese e eletroacústica.

### 3.3.5.2 Viscosidade

A reologia é o estudo da maneira com que os materiais se deformam e fluem quando submetidos a tensões, sob determinadas condições termodinâmicas ao longo de um intervalo de tempo. Nesse estudo incluem-se as seguintes propriedades: elasticidade, plasticidade e viscosidade (SCHRAMM, 1994).

Pode-se definir a viscosidade como a medida de resistência interna de uma substância ao fluxo, resultante da aplicação de tensão capaz de deformá-la temporariamente ou permanentemente. Dessa forma, quanto maior a viscosidade do material, maior sua resistência ao fluxo (CHORILLI, 2007).

De acordo com Gonçalves (2000), a viscosidade das emulsões está, em muitos casos, relacionada com a viscosidade da fase contínua, proporções entre fase dispersa e contínua, tamanho das gotículas, temperatura, escolha e concentração do emulsificante. De maneira geral, a viscosidade da emulsão aumenta com o aumento do número de gotículas, da fração volumétrica da fase dispersa e também da viscosidade da fase contínua. Diferentemente, o aumento da temperatura promove uma queda da viscosidade.

Sendo assim, a viscosidade das emulsões também pode ser considerada um importante parâmetro de estabilidade do sistema coloidal. De acordo com MORAIS (2012), uma maneira simples de associar estabilidade das emulsões e viscosidade é por meio da Lei de Stokes (Equação 1.2), na qual se descreve a velocidade de sedimentação das gotículas e consequente desestabilização desse sistema coloidal.

$$v = |\rho_c - \rho_d| \cdot d^2 \cdot g \cdot (18\mu)^{-1} \quad (3.2)$$

Sendo:

$v$  = velocidade de sedimentação das gotas;

$|\rho_c - \rho_d|$  = valor absoluto da diferença entre as massas específicas da fase contínua e dispersa;

$\mu$  = viscosidade da fase contínua;

$d$  = diâmetro das gotículas;

A viscosidade não pode ser diretamente medida, entretanto seu valor é calculado por meio de grandezas mensuráveis e equações apropriadas. Os instrumentos de medição são chamados de viscosímetros e podem ser de diversos tipos, sendo classificados de acordo com os métodos para a determinação de viscosidade, tais como: rotacional e de reflexão ultrassônica (BUIOCHI et al., 2003).

### 3.3.5.3 Tamanho e distribuição das gotículas

O tamanho de partículas presentes nas emulsões é geralmente definido como o diâmetro das gotículas da fase dispersa. Como visto anteriormente, esse tamanho e a distribuição das gotículas são fatores importantes na análise de estabilidade das emulsões, sendo diretamente afetados pelo tipo e concentração de emulsificante, temperatura, método de homogeneização e também pelas propriedades físico-químicas da fase contínua. Dessa forma, torna-se essencial identificar precisamente o tamanho e a distribuição das gotículas que compõem o sistema coloidal (LIN, 2009).

Há inúmeros métodos para a determinação do tamanho em uma emulsão. Os instrumentos analíticos de medição se diferem de acordo com os princípios físicos de operação, tais como: dispersão de luz estática, espalhamento de luz dinâmico, absorção ou dispersão de luz ultrassônicas, espectroscopia de onda de difusão e contagem de pulsos elétricos (LIN, 2009; ALMEIDA, 2012).

Exemplos de equipamentos utilizados para esse intuito são: Malvern, modelo Mastersize2000, que tem como princípio de medida a difração a laser; Dynamic Light Scattering Particle Size Analyser (DLS), que utiliza técnicas dinâmicas de espalhamento de luz.

A distribuição do tamanho das gotículas é gerada por softwares integrados nos próprios instrumentos que contêm modelos matemáticos. Ao final são relatados os dados em forma de tabela ou gráficos de concentração de partícula em função do tamanho.

### 3.4 ESTUDO DE EMULSIFICAÇÃO DE REAGENTE DE FLOTAÇÃO

Sabe-se que a eficácia dos reagentes de flotação, principalmente os apolares, é dependente da preparação prévia dos mesmos. Estudos sugerem que a adição direta de reagentes oleosos na polpa, sem emulsificação, é pouco efetiva. O motivo para esta afirmação é que os óleos apolares possuem restrição quanto à dispersão nas máquinas de flotação. Esse cenário acarreta um excessivo consumo do reagente, conseqüente contaminação de efluentes aquosos, uma vez que estes óleos irão flotar para a superfície e passar através da espuma (PEREIRA, 2004).

O processo de emulsificação de reagentes é feito a partir das condições de cada processo de flotação, variando-se de acordo com a característica do minério envolvido, bem como as diferentes propriedades físico-químicas do reagente. Dessa forma, é importante vasto conhecimento sobre as propriedades das emulsões, sua preparação e utilizações.

Em estudo feito por SHI et al. (2015), mostra-se a emulsificação de coletor para a flotação de minério grafítico. A partir de amostras de minério de grafita proveniente da província de Hunan na China, e a emulsificação do óleo diesel, utilizado como coletor para flotação de grafita, investigou-se também a relação da estabilidade da emulsão com a flotação de grafita.

Inicialmente, foram feitas emulsificações do coletor utilizando-se diferentes agentes emulsificantes e co-emulsificantes, em diversas concentrações e proporções entre eles. Na preparação das emulsões foi utilizado um agitador magnético na velocidade de 600 rpm. Após a obtenção de tais emulsões, foi feita a análise de cada uma delas quanto sua estabilidade e também sua efetividade frente ao processo de flotação de grafita.

Ao final, o estudo conclui que o óleo diesel emulsificado apresentou maiores valores de recuperação na flotação do minério grafítico, quando comparado com uso do óleo diesel comum. Além disso, a emulsão que apresentou melhor estabilidade também foi aquela que apresentou maior recuperação no processo de flotação. SHI et al. (2015) sugeriram que o aumento da estabilidade da emulsão do coletor promove uma melhor dispersão do

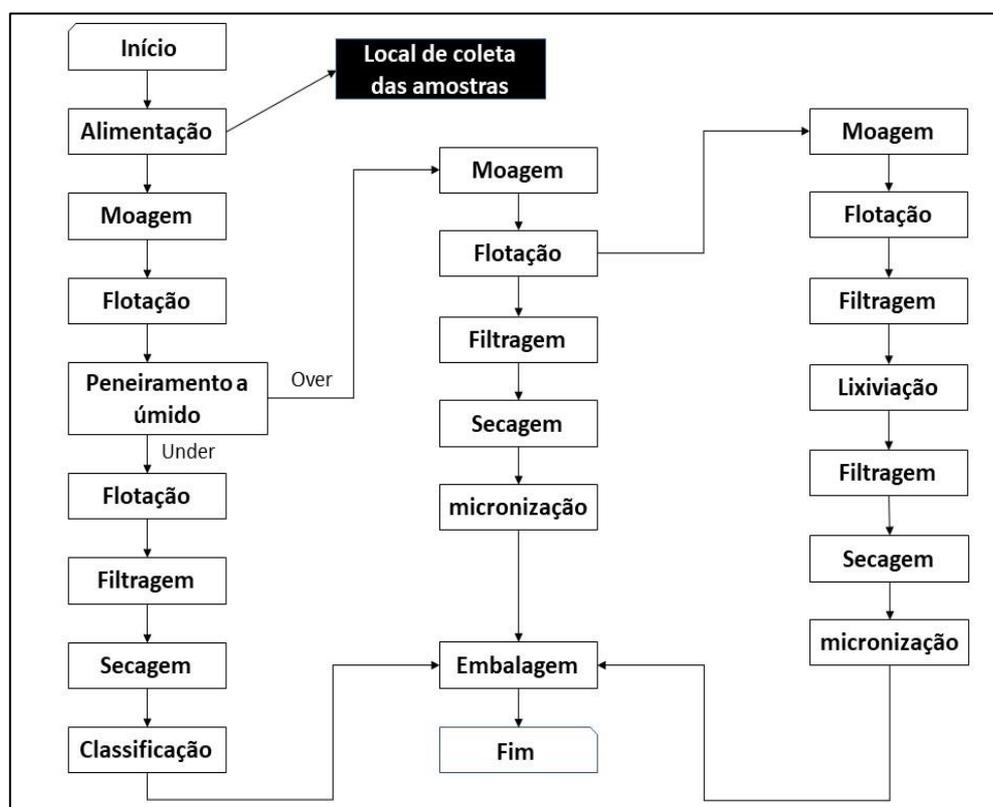
óleo diesel em água, formando menores gotículas de óleo e tal fato contribui para ocorrência de colisões mais frequentes entre a grafita e o coletor durante a flotação, e, conseqüentemente, o aumento da recuperação de grafita.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 Minério Grafítico

As amostras de minério grafítico são provenientes da região de Itapeçerica no estado de Minas, local onde se concentra uma das maiores reservas de grafita no Brasil (DNPM, 2014). As amostras foram coletadas da alimentação da primeira moagem de uma planta de beneficiamento (Figura 4.1), contendo um teor de 13,3% de carbono grafítico e umidade de 7,94%. A amostra global (60 kg) será quarteeda e homogeneizada para preparação de alíquotas de 1,5 kg de minério que serão utilizadas nas etapas de caracterização e estudo de concentração.



**Figura 4.1** Fluxograma da planta de beneficiamento de grafita com o local de coleta das amostras

### 4.1.2 Emulsões

As emulsões preparadas foram do tipo óleo em água (O/W) e compostas por: querosene, coletor comumente usado na flotação de grafita, disponível comercialmente; água; emulsificantes para emulsões O/W.

A querosene utilizada foi adquirida da empresa, *Natrielli Química Ltda.* De acordo com a ficha técnica do produto, essa substância possui em sua composição hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, densidade de 0,77 g/cm<sup>3</sup> a 0.8 g/cm<sup>3</sup>, com teor máximo de 1% e com faixa de concentração de querosene de 60 a 80 %.

Foram testados alguns tipos de emulsificantes para emulsões óleo em água da empresa *Praid Especialidades Químicas Ltda.*, com o objetivo de selecionar aquele que produza a emulsão mais estável. A lista de com cada emulsificante testado individualmente para a formulação das emulsões está contida na Tabela 4.1 e os certificados de análise está no Anexo I.

**Tabela 4.1** Lista de emulsificantes utilizados para a formulação das emulsões e suas composições química, pH e HLB

NOME COMERCIAL	COMPOSIÇÃO QUÍMICA	pH a 100%	HLB
PRAIDMUL DOS 75	Diocetil sulfosuccinato de sódio	5 a 8	7
PRAIDMUL PEG 400 DO	Dioleato de polietileno glicol	5 a 8	8,5
PRAIDMIL PEG 400 MO	Monooleato de polietileno glicol	5 a 9	11

### 4.1.3 Reagentes de flotação

Além da querosene emulsificada e não emulsificada, como coletor, foi também utilizado no processo de flotação o óleo de pinho do fabricantes *Quimidrol Ltda.*, como agente

espumante. Esse reagente é comumente utilizado nos processos de flotação de grafita industrial.

## 4.2 PROCEDIMENTOS

### 4.2.1 Caracterização das amostras minerais

#### 4.2.1.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica das amostras de grafita foi determinada por meio do peneiramento a seco e suspenso a úmido. As peneiras utilizadas para classificação granulométrica possuem as seguintes aberturas: 6# (3,36 mm), 8# (2,36 mm), 12# (1,7 mm), 16# (1,18 mm), 20# (0,85 mm), 35# (0,5 mm), 50# (0,3 mm), 70# (0,212 mm), 100# (0,15 mm), 140# (0,106), 200# (0,075 mm), 270# (0,053 mm), 325# (0,045 mm) e 400# (0,038 mm). Previamente ao peneiramento a úmido, foi feito o peneiramento a seco para separar as partículas mais grosseiras, utilizando as peneiras de 6#, 8#, 12# e 16#. As demais foram utilizadas no peneiramento a úmido, com corte em 0,038 mm.

#### 4.2.1.2 Espectrometria de Florescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas das amostras de grafite foram realizadas nas seguintes granulometrias, utilizando-se a malha ASTM: 2,36 mm, 0,5 mm, 0,3 mm, 0,212 mm, 0,150 mm, 0,105 mm, 0,075 mm, 0,045 mm e 0,038mm. Para cada composições granulométricas foram feitas análises químicas através da espectrometria de fluorescência de raios-X, de modo semiquantitativo. O equipamento utilizado será o espectrômetro da marca Philips-PANalytical, modelo PW 2400, com tubo de ródio ( $Z=45$ ).

Previamente ao ensaio, as amostras foram colocadas em um porta amostras juntamente com ácido bórico e prensadas para assumir um aspecto de pastilha. Tal preparação é feita para se adequarem ao equipamento de análise.

#### 4.2.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de minério de grafita foram caracterizadas mineralogicamente através da técnica de difratometria de raios X, de maneira qualitativa e pelo método do pó. Foram realizados testes nas seguintes granulometrias: 2,36 mm, 0,5 mm, 0,3 mm, 0,212 mm, 0,150 mm, 0,105 mm, 0,075 mm, 0,045 mm, 0,038mm. Além disso, realizou-se análise semi quantitativa para a amostra global através do método de Rietvelt. O difratômetro utilizado será o Philips-PANalytical, modelo Empryean, com os detectores tipo proporcional de Xe selado e feixe monocromático a partir de ânodo de cobre ( $K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$ ).

Os picos identificados para cada fase mineral presente na amostra estudada foram comparados a padrões difratométricos de fases individuais disponíveis no banco de dados de *Center of Difraccion Data* (ICDD).

#### 4.2.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

As análises morfológicas das amostras de grafita foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para caracterizar as amostras quanto a composição das partículas e a distribuição de elementos traços, análise químicas pontuais e globais foram executadas por espectroscopia dispersiva em energia (EDS).

O equipamento utilizado foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JXA 8900RL WD/ED *Combined Microanalyser* que possui acoplado um espectrômetro de raios-x dispersivo em energia (EDS), com detector capaz de produzir imagens por elétrons retroespalhados, modos composição e topografia, e imagens por elétrons secundários. Podem ser utilizados em tensões entre 0,2 e 40kV, e possui magnificação entre 40 e 300.000X.

Foram realizados testes para as amostras de minério de grafita nas seguintes granulometrias: 0,5 mm, 0,3 mm, 0,212 mm, 0,150 mm, 0,105 mm, 0,075 mm, 0,045 mm, 0,038mm. Todas as amostras de minério grafítico utilizadas para os ensaios de MEV e EDS foram previamente polidas embutidas em seções e também em pó.

#### 4.2.1.5 Determinação de carbono grafítico elementar

A determinação de carbono grafítico das amostras de minério de grafita foi realizada por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho chamado LECO CSA20V, pertencente à empresa GEOSOL Laboratório LTDA. O método utilizado se baseia no princípio de eliminação de uma fase para determinar a outra. Inicialmente, quantifica-se o teor de carbono total, em seguida elimina-se o carbono carbonático por meio da lixiviação com ácido clorídrico. Posteriormente, elimina-se o carbono orgânico através de uma calcinação prévia a 400 °C e ao final do processo, o carbono residual é o carbono grafítico.

#### 4.2.2 Preparação das emulsões

As emulsões foram preparadas por método que envolve alta energia de emulsificação. Os métodos chamados de alta energia são aqueles que fazem uso de equipamentos ultrassônicos ou mecânicos e que geram cisalhamento ou diferença de pressão, particionando as estruturas emulsionadas, isto é, as gotículas dispersas são deformadas e quebradas formando-se glóbulos de menor diâmetro (TADROS et al., 2004)

O equipamento utilizado para a formação das emulsões foi o sonificador ultrassônico, marca *Unique* DES500, com potência e frequência ultrassônica de 500 Watts de 20 kHz, respectivamente. Esse equipamento, Figura 4.2, pertence ao CDTN (Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear) da UFMG.



**Figura 4.2** Sonificador Ultrassônico da Unique DES500

Para a preparação das emulsões em estudo utilizou-se 90% da potência, durante um período total de 6 minutos.

#### 4.2.2.1 Formulações com variação de emulsificantes

Inicialmente, formulou-se emulsões com cada emulsificante adicionados em uma concentração fixa de 1,0 % e com 50% v/v querosene e 50% v/v água. Tais formulações foram realizadas a fim de fazer uma seleção prévia dos emulsificantes de melhor desempenho, isto é, para a formação das emulsões.

#### 4.2.2.2 Formulações com variação das concentrações nas fases dispersa e contínua

Devido à ausência de referências na produção de emulsões de querosene, isto é, por se tratar de uma inovação tecnológica, se faz necessário, previamente, testar a melhor

concentração das fases dispersa (óleo) e contínua (água) para formulação das emulsões. Após a seleção dos emulsificantes, foi variada a concentração das fases dispersas (v/v) e contínua (v/v), em, respectivamente, 50/50, 60/40 e 70/30, mantendo-se a concentração de 1% dos emulsificantes.

#### 4.2.2.3 Formulações com variação na concentração dos emulsificantes

As emulsões com os emulsificantes de melhor desempenho, previamente testados, foram reformuladas utilizando-se a melhor concentração de fase dispersa e contínua testadas na etapa anterior (4.3.3.2)

Em adição, variou-se a concentração dos emulsificantes de melhor desempenho a fim de otimizar a utilização dos mesmos. Reformulou-se emulsões com variação de 0,5 a 2 % dos emulsificantes. Posteriormente selecionou-se aquela com a menor concentração de emulsificante a fim de garantir a viabilidade do processo.

### 4.2.3 Caracterização da emulsão

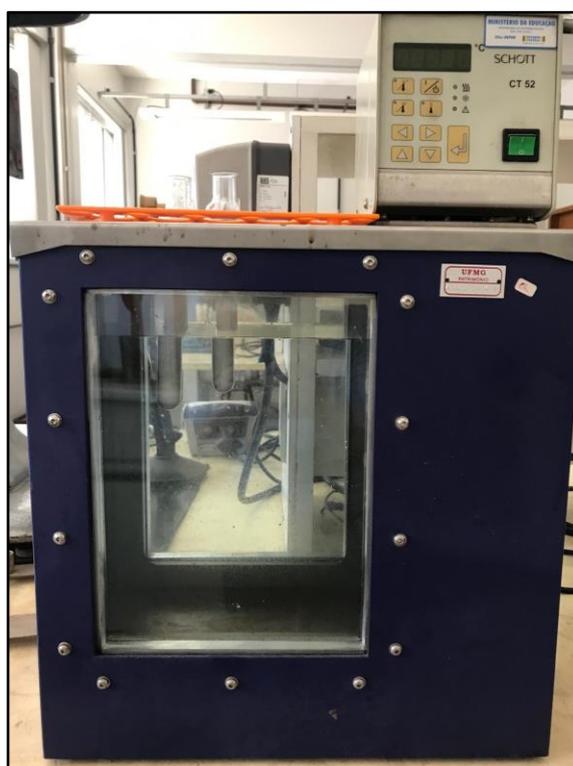
#### 4.2.3.1 Teste da gota

Para cada emulsão formulada realizou-se os teste da gota. Esse teste permite verificar se as emulsões formuladas são realmente do tipo óleo em água, como objetiva-se no presente estudo.

O teste da gota consiste basicamente em gotejar um pouco da formulação em um béquer com água e observa-se o comportamento da gota. Caso a gota se disperse rapidamente, é um indicativo de que a fase externa é aquosa. Além disso, para melhor confirmação também se goteja um pouco da formulação em um béquer com o óleo e, caso a gota mantenha sua forma é outro indicativo de que a formulação é O/W. Para todas as formulações foram realizados ambos procedimentos descritos para o teste da gota.

#### 4.2.3.2 Teste de estabilidade por estresse térmico

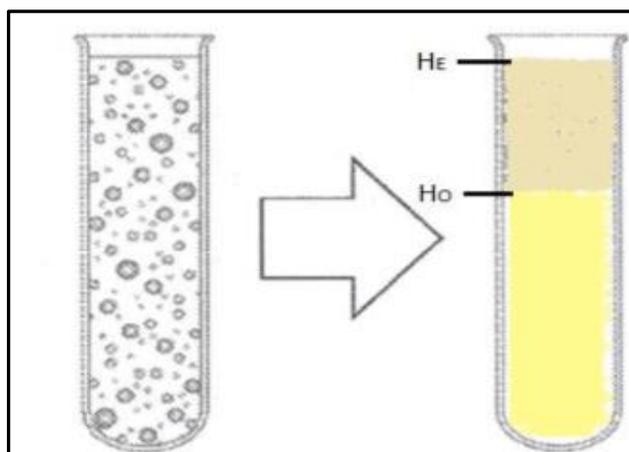
As emulsões preparadas foram submetidas a aquecimento em banho maria termostatzado (Figura 4.3) na faixa de 25 a 90 °C, com incremento de temperatura de 1 °C a cada minuto. Após o término do teste, as emulsões foram analisadas quanto ao aspecto macroscópico, verificando se ocorreu separação parcial ou total das fases.



**Figura 4.3** - Montagem para teste de estabilidade por estresse térmico

#### 4.2.3.3 Índice de desemulsificação

É uma análise de estabilidade da emulsão, somente por observação visual, medindo-se a altura da camada oleosa em relação a emulsão (Figura 4.4).



**Figura 4.4** - Quantidade de óleo liberado da emulsão (ALMEIDA, 2012). Ho: altura da camada oleosa. He: a altura da emulsão

Dessa forma, as emulsões preparadas foram colocadas em um tubo de propileno de 50 mL, seladas e observadas durante 21 dias. A análise de estabilidade também foi feita por medição da altura da camada oleosa em relação à emulsão em 7, 15 e 21 dias após o preparo da emulsão.

#### 4.2.3.4 Microscopia óptica

Amostras das emulsões formuladas foram analisadas no microscópio óptico de luz transmitida, marca *Leitz Wetzlar*, para determinar o tamanho e distribuição das gotículas de querosene. Com o uso do *ImageJ*, software de edição de imagens, estimou-se o tamanho das gotículas nas emulsões preparadas.

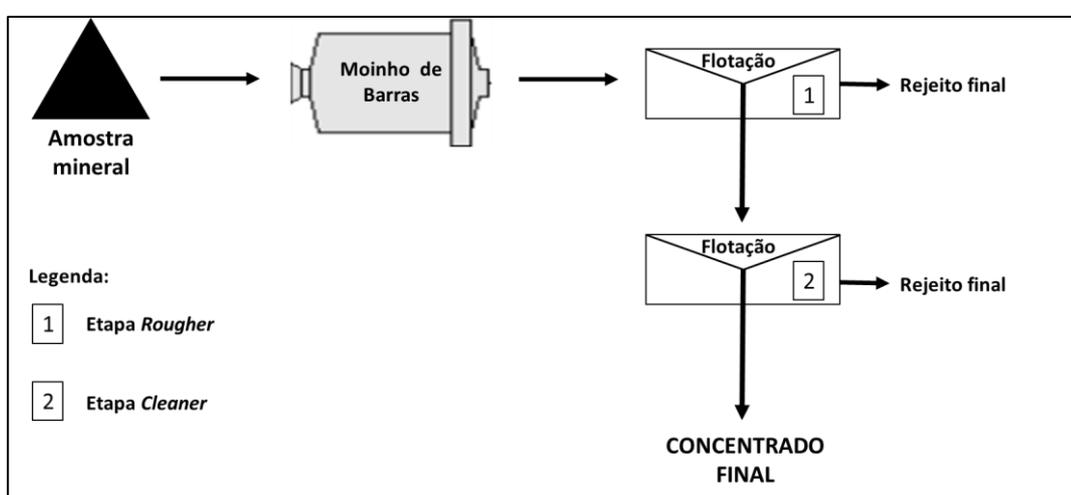
### 4.2.4 Estudos de Concentração

#### 4.2.4.1 Flotação

Os ensaios de flotação convencionais em bancada foram realizados com o objetivo de analisar comparativamente a eficiência na utilização da querosene emulsificada

selecionada e a querosene não emulsificada, amplamente utilizada nos processos industriais, como coletores para flotação de grafita. Além disso, foram analisados os efeitos da variação da dosagem dos coletores emulsificados.

Foram adotados procedimentos de concentração de minério grafítico simplificados. Os procedimentos foram baseados na primeira etapa de concentração fluxograma de uma planta de beneficiamento grafite (Figura 4.1), fase em que ocorre maior recuperação metalúrgica do processo. Todas as etapas do estudo de concentração estão ilustradas na Figura 4.5.



**Figura 4.5** - Fluxograma padrão concentração de minério grafítico

Inicialmente, para cada alíquota de aproximadamente 1,5 kg da amostra de grafita, realizou-se ensaios de moagem utilizando o moinho de barras de 5L disponível no Laboratório de Tratamento de Minério da UFMG. Para cada ensaio foram colocadas 23 barras, e 1,5 L de água juntamente com as alíquotas de 1,5 kg de minério grafítico.

Em seguida, os ensaios de flotação foram realizados em célula Denver de bancada. Para as etapas *rougher* foram utilizadas cubas de 4L, e para etapas *cleaner*, utilizou-se cubas de 2 L, ambas em temperatura ambiente e pH igual a 7. Os parâmetros de flotação estão descritos na Tabela 4.2.

**Tabela 4.2** – Parâmetros operacionais para os ensaios de flotação em bancada

Parâmetros	Valor
<b>Vazão de ar (NL/ min)</b>	2
<b>Tempo de condicionamento do coletor na etapa <i>Rougher/Cleaner</i> (min)</b>	3
<b>Tempo de condicionamento do espumante <i>Rougher/ Cleaner</i> (min)</b>	1,5
<b>% sólidos no condicionamento</b>	50
<b>% sólidos na flotação</b>	25
<b>Agitação</b>	1000

Os ensaios de flotação foram realizados em triplicata em condição padrão (querosene não emulsificada) e com três dosagens diferentes de querosene emulsificada na etapa *rougher* (Tabela 4.3). Previamente, para cada ensaio de flotação utilizando emulsão como reagente coletor, o volume final de querosene presente na emulsão durante a etapa *rougher* foi ajustado para que fosse igual ao volume utilizado no teste padrão (EQP), 70% do volume padrão (EQ70) ou 50% do volume padrão (EQ50). Nas etapas *cleaner*, foram mantidas as mesmas dosagens de querosene. Além disso, para todos os testes foram utilizadas as mesmas dosagens de óleo de pinho como reagente espumante: 0,6 L na etapa *rougher* e 0,25 L na *cleaner*.

**Tabela 4.3** – Testes de flotação de bancada realizados e o detalhamento dos reagentes utilizados nas etapas *rougher* e *cleaner*

Etapas de Flotação		Rougher			Cleaner		
Grupos	Testes	Coletor	Querosene (%v/v)	Coletor (mL)	Coletor	Querosene (%v/v)	Coletor (mL)
Padrão	1						
	2	Querosene	100	1,8	Querosene	100	0,75
	3						
4							
EQP	5	Emulsão	50	3,6	Emulsão	50	1,5
	6						
	7						
EQ70	8	Emulsão	50	2,4	Emulsão	50	1,5
	9						
	10						
EQ50	11	Emulsão	50	1,8	Emulsão	50	1,5
	12						

#### 4.2.4.2 Avaliação da eficiência dos coletores emulsificados

Após os procedimentos de concentração os materiais flotados e afundados foram analisados, segundo a metodologia de determinação de carbono grafítico na caracterização das amostras minerais. Tais análises se fazem necessárias para determinação dos seguintes parâmetros de avaliação da eficiência dos coletores emulsificados: teor de grafita no concentrado final, recuperações em massa e metalúrgica e teor de grafita no rejeito.

Todos os resultados obtidos no estudo de concentração foram analisados estatisticamente com uso do *software* R.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS

#### 5.1.1 Distribuição Granulométrica

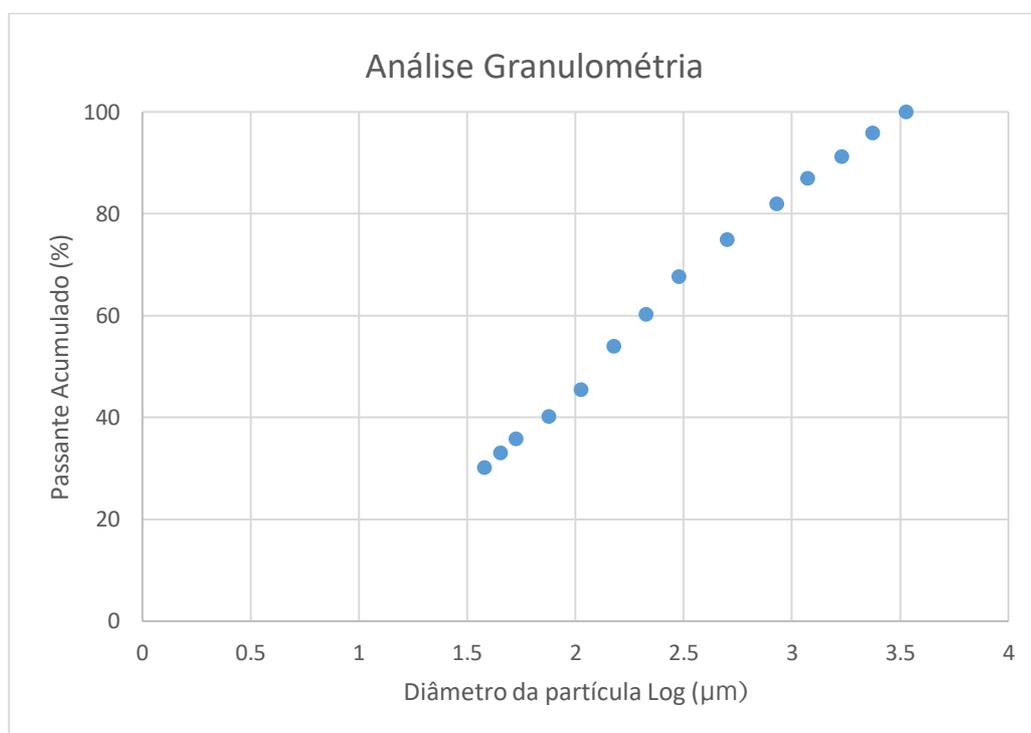
Após a preparação das amostras, utilizou-se uma alíquota de grafita de 370g para os ensaios de peneiramento. Os resultados dos ensaios de peneiramento a seco e a úmido estão representados na Tabela 5.1.

**Tabela 5.1** - Distribuição granulométrica das amostras de minério gráfico

<b>Abertura (mm)</b>	<b>Abertura (Mesh)</b>	<b>Retida (g)</b>	<b>Retida (%)</b>	<b>Retida acumulado (%)</b>	<b>Passante acumulada (%)</b>
<b>3,36</b>	6	0	0,00	0,00	100
<b>2,36</b>	8	15,3	4,16	4,16	95,84
<b>1,7</b>	12	17	4,62	8,77	91,23
<b>1,18</b>	16	15,4	4,18	12,95	87,05
<b>0,85</b>	20	18,6	5,05	18,01	81,99
<b>0,5</b>	35	25,9	7,03	25,04	74,96
<b>0,3</b>	50	26,9	7,31	32,35	67,65
<b>0,212</b>	70	27,1	7,36	39,71	60,29
<b>0,150</b>	100	23	6,25	45,95	54,05
<b>0,106</b>	140	31,3	8,50	54,45	45,55
<b>0,075</b>	200	19,4	5,27	59,72	40,28
<b>0,053</b>	270	16,4	4,45	64,18	35,82
<b>0,045</b>	325	9,9	2,69	66,87	33,13
<b>0,038</b>	400	11	2,99	69,85	30,15
<b>Abaixo &lt;0,038</b>	- 400#	111	30,15	100,00	0,00

A partir dos dados da Tabela 5.1, construiu-se a curva granulométrica (Figura 5.1). Observa-se que o  $d_{50}$  é aproximadamente 0,129 mm (50% das partículas possuem diâmetro abaixo de 0,129) e  $d_{75}$  igual a 0,5 mm (75% das partículas possuem diâmetro abaixo de 0,5 mm). Pode-se afirmar que as amostras gráficas possuem uma

granulometria relativamente fina como era esperado pois se originam de um depósito do tipo “flake” fino da região de Itapeçerica (BELÉM, 2006)



**Figura 5.1** - Curva Granulométrica para amostra de minério grafítico

### 5.1.2 Espectrometria de Fluorescência de Raios-X (FRX)

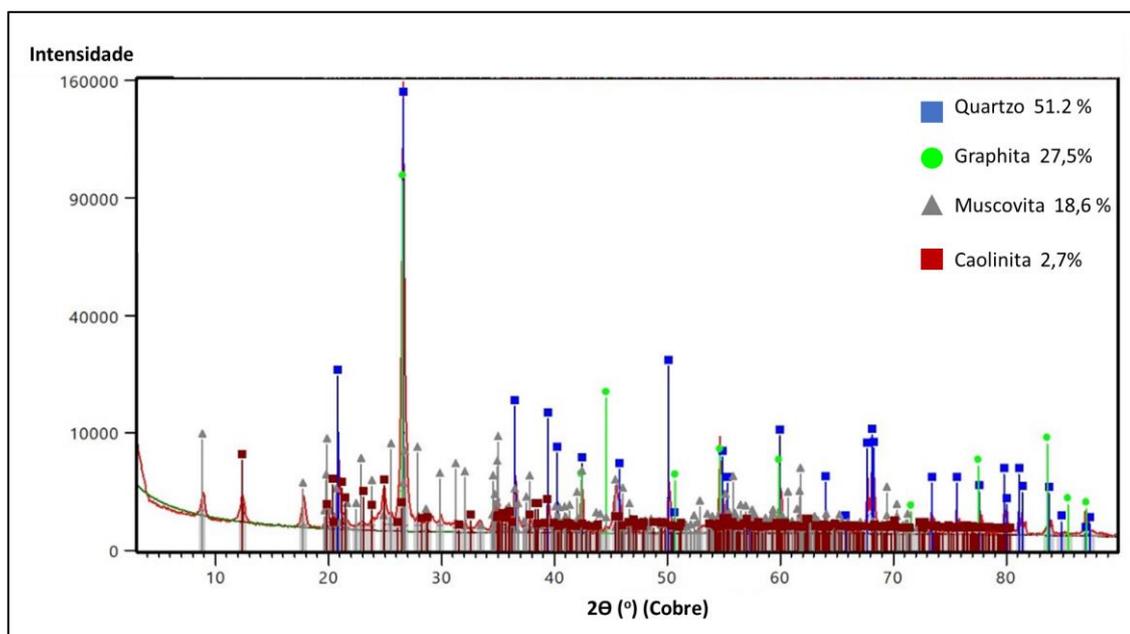
Os resultados da análise química das composições granulométricas das amostras de minério grafítico estão descritos na Tabela 5.2. Todas frações indicaram alta ocorrência do silício, destacando-se também a presença de ferro e alumínio como médias ocorrências. Tal composição é coerente já que comumente as jazidas de grafita xisto, do tipo “flake” da província Minas-Bahia, possuem em sua constituição os minerais quartzo, sillimanita, biotita, moscovita, feldspato potássico, pirrotita entre outros (BELÉM, 2006). Na análise química por FRX não foi detectada presença de carbono pois é uma técnica limitada para detecção de elementos com número atômico baixo.

**Tabela 5.2** - Relação de ocorrência de elementos presentes por meio da análise química das composições granulométricas das amostras de minério grafitico por espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX)

Ocorrência	Granulometria (mm)								
	2,36	0,5	0,3	0,212	0,15	0,105	0,075	0,045	0,038
<b>Alta</b>	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si	Si
<b>Média</b>	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe	Al, Fe
<b>Baixa</b>	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K	O, Mg, P, K
<b>Traço</b>	Na, Ni, Mn, V, Ti, Ba	Ni, Mn, Cr, Ti, V, Ba, Ca	Na, Mn, Cr, Ba, Ti, S	Na, Ni, Ba, Mn, Cr, Ti					

### 5.1.3 Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas obtidos na análise das alíquotas das composições granulométricas das amostras de grafita (Anexo II) apresentam-se semelhantes, assim como a amostra global, (Figura 5.2). De acordo com a interpretação dos difratogramas obtidos comparando-se padrões difratométricos de fases individuais disponíveis no banco de dados foram identificadas as seguintes fases: quartzo, grafita, caulinita e moscovita. A Figura 5.2 mostra os picos para identificação de cada fase na amostra global e a semi-quantificação através do método de Rietveld.

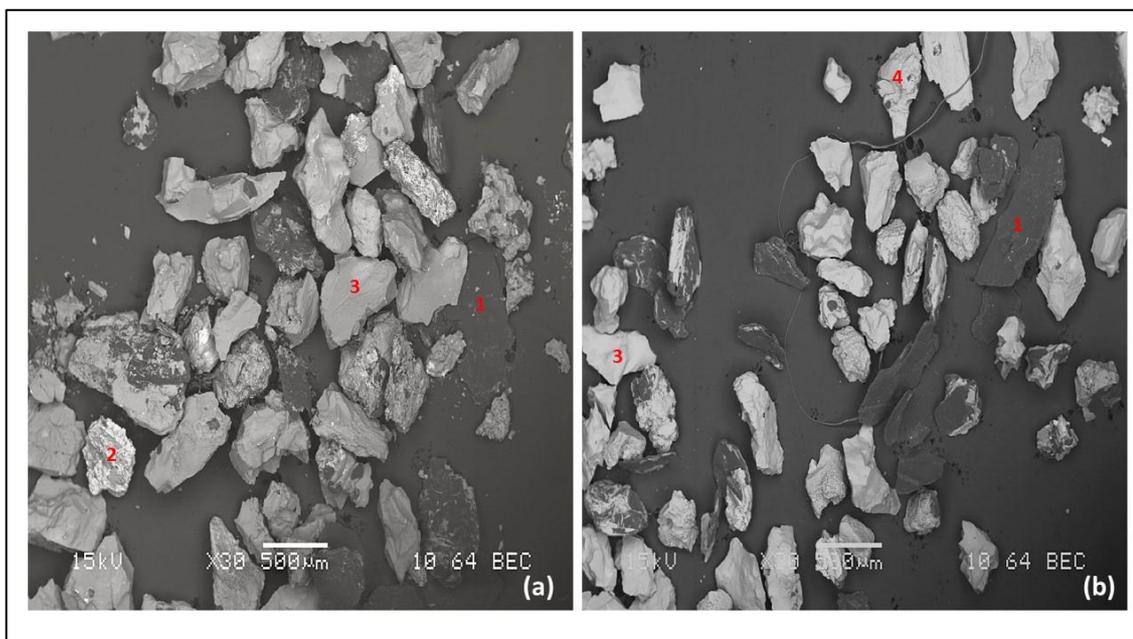


**Figura 5.2** - Difratograma de raio x da amostra de minério gráfitico da região de Itaipericica

Pode-se dizer que tais fases estão de acordo com os elementos identificados no método FRX. Alguns elementos anteriormente identificados em baixa ocorrência não apareceram na composição das fases determinadas, tais como Mg, P e K, provavelmente porque estão associadas a fases cristalinas minoritárias que podem não ser determinadas pelo método DRX. É sabido que o método DRX é bastante eficiente para identificação das fases majoritárias, diferentemente das fases minoritárias, pois podem ocorrer problemas decorrentes, por exemplo, do efeito de diluição, isto é, a intensidade das raias cai muito e as raias menores desaparecem no background ou podem ser cobertas e ocultadas por raias majoritárias.

#### **5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)**

Utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura, JEOL JXA 8900RL, do Centro de Microscopia da UFMG, foram obtidas as seguintes imagens ilustradas nas Figuras 5.3.



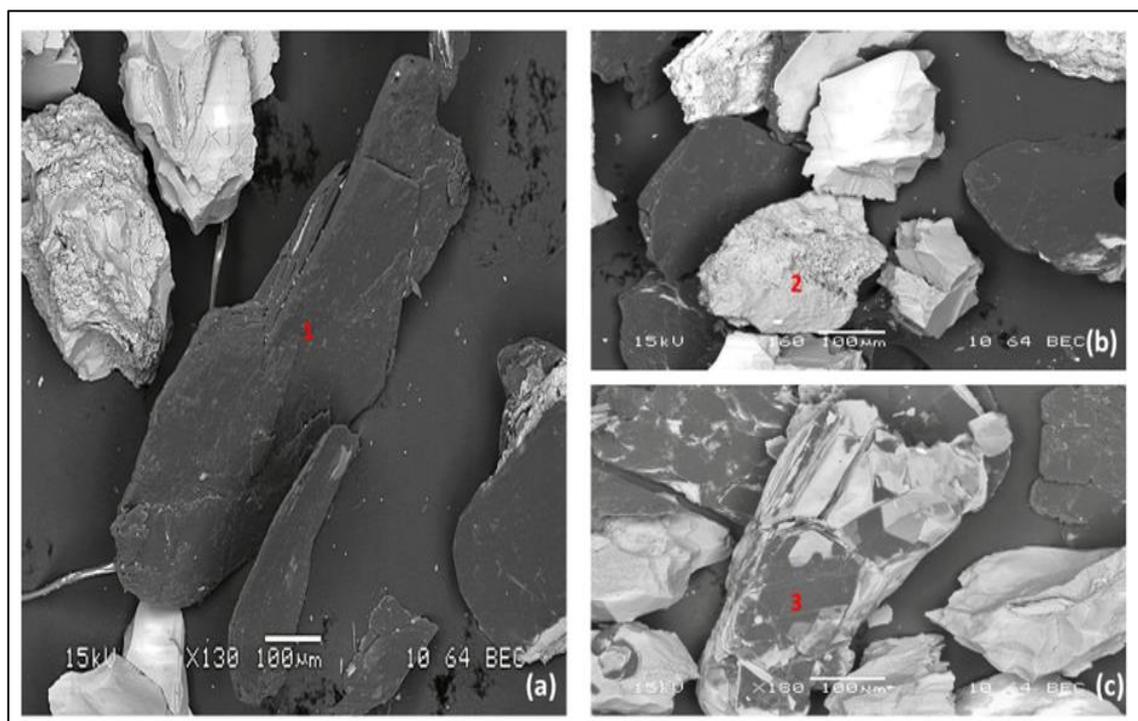
**Figura 5.3** - Imagens de elétrons retroespalhados. a. amostra de minério grafítico com granulometria 0,3 mm. b. amostra de minério grafítico na granulometria 0,212 mm. Área 1: mineral grafita do tipo “flake”. Área 2: mineral com óxido de ferro. Área 3: mineral quartzo. Área 4: mineral moscovita.

A partir das imagens da Figura 5.3.a e da Figura 5.3b e também das análises de EDS foi possível identificar a presença de alguns minerais. Nas áreas de número 1 está presente a fase mineral grafita, já na área de número 2, a porção mais esbranquiçada, indicou a presença de óxido ferro devido a alta incidência de Fe e O. Nas áreas de número 3 identificou-se a fase mineral quartzo, corroborando assim com os resultados de FRX e DRX. Utilizando-se também os resultados prévios de DRX e FRX assim como as análises de EDS, as quais identificaram a presença dos elementos de Al, Si, Fe, K e O, pode-se concluir que na área de número 4 está presente o mineral moscovita.

Comparando-se as imagens na Figura 5.3a e na Figura 5.3.b, percebe-se que na amostra de granulometria 0,212 mm as partículas de grafita encontram-se mais liberadas, e possui também uma porção mais baixa de partículas mistas. Tal fato é um indicativo da necessidade de cominuição do minério grafítico em sua rota de processamento.

Na Figura 5.4 representa algumas fases minerais presentes nas amostras, identificadas por meio das análises morfológicas através do MEV. Na Figura 5.4a e área 1 está representada o mineral grafita, do tipo “flake”. Na Figura 5.4.b, na área 2 observa-se uma partícula com aspecto arenoso com a presença dos elementos Al, Si, O, obtidos por análises pontuais por meio do EDS. Esse resultado permite inferir que essa fase pode se tratar de caulinita, um argilo mineral. É possível observar também na Figura 5.4.c. e área 3 o mineral moscovita, do grupo das micas, caracterizada pela clivagem basal muito marcante.

Em todas análises para diferentes granulometrias identificaram-se, por meio da técnica de EDS, os elementos C, Si, Al, O, K e Fe corroborando os resultados obtidos pelas análises de DRX e FRX.



**Figura 5.4** - Imagens de elétrons retrospalhados da amostra de minério grafítico. a. Área 1: mineral grafita do tipo “flake”. b. Área 2: argilo mineral caulinita. c. Área 3: mineral mosvita

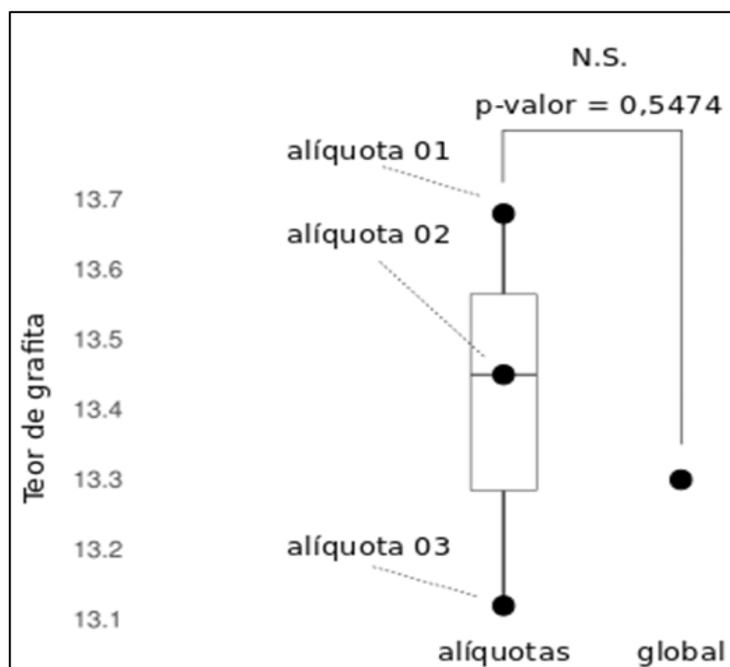
### 5.1.5 Determinação de carbono grafítico elementar

Após a preparação das alíquotas de 1,5 kg para os testes de concentração e caracterização oriundos de uma amostra de 120 kg de grafita, foram enviadas 3 alíquotas para determinação de carbono grafítico por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho chamado LECO CSA05V, pertencente à empresa *SGS GEOSOL Laboratório LTDA*. A quantidade de carbono grafítico dessas amostras está representada na Tabela 5.3.

**Tabela 5.3** – Determinação de carbono grafítico para as alíquotas de minério de grafita por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO CSA05V)

<b>Determinação de carbono grafítico</b>	
<b>Amostras</b>	<b>C (grafítico)</b>
Branco (preparação)	<0,05
Alíquota 01 de minério grafítico	13,68%
Alíquota 02 de minério grafítico	13,45%
Alíquota 03 de minério grafítico	13,12%
*Limite de detecção 0,05%	

Para determinar se as alíquotas que foram utilizadas para flotação constituíram uma amostragem representativa da amostra global, foi feito um teste t de uma amostra para avaliar se a distribuição do teor de carbono grafítico das três alíquotas diferiu do teor da amostra global (13,30%) (Fig. 5.5). A partir da análise estatística foram obtidos ( $t=0,72$ ,  $p=0,54$ ), sendo  $p>0,05$  o indicativo que não existe diferença, o que significa que as alíquotas obtidas são representativas da amostra global. Sendo assim, foi utilizado o teor de carbono grafita da amostra global de 13,3% como referência para todas as alíquotas utilizadas no estudo de concentração.



**Figura 5.5** - Distribuição dos teores das alíquotas que serão utilizadas no estudo de concentração em comparação com o teor da amostra global

## 5.2 EMULSÕES

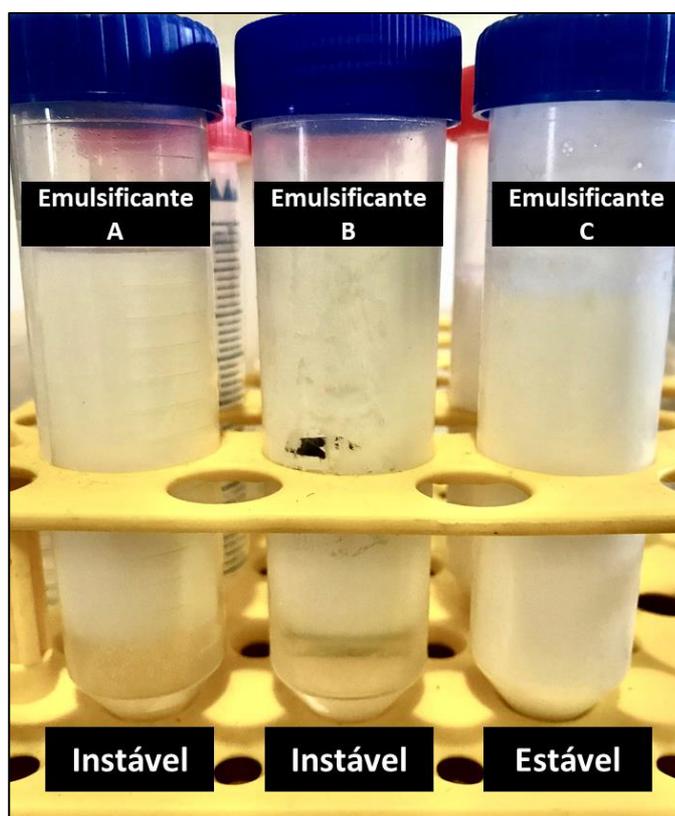
### 5.2.1 Formulações com variação de emulsificantes

Foram testados três diferentes emulsificantes para formação de emulsões, concentração fixa de 1,0 % e com 50% v/v querosene e 50% v/v água, como descrito na Tabela 5.4. No entanto, apenas a formulação C gerou emulsões estáveis. As formulações do tipo A, B se quebraram logo após a retirada do ultrassom (Figura 5.6). Dessa forma, selecionou-se previamente apenas o emulsificante C.

**Tabela 5.4** – Formulações de emulsões com diferentes emulsificantes e análise de estabilidade

Formulações	Emulsificante	HLB	Concentração emulsificante	óleo/água (%v/v)	Estabilidade
A	Diocetil sulfosuccinato de sódio	7	1%	50/50	Instável
B	Dioleato de polietileno glicol	8,5	1%	50/50	Instável
C	Monooleato de polietileno glicol	11	1%	50/50	Estável

O resultado de estabilidade das formulações testadas era esperado, pois as emulsões C possuem HLB 11. Geralmente, utiliza-se emulsificantes com HLB acima de 8, isto é, com carácter mais hidrofílico, para produzir emulsões do tipo óleo em água.



**Figura 5.6** - Formulações com variação de emulsificantes: A - Diocetil sulfosuccinato de sódio, B- Dioleato de polietileno glicol e C- Monooleato de polietileno glicol

### 5.2.2 Formulações com variação das concentrações nas fases dispersa e contínua

A partir da seleção prévia do emulsificante foram testadas, utilizando 1% de monooleato de polietileno glicol, formulações variando-se a concentração da fase dispersa e da contínua. Os resultados estão representados na Tabela 5.5. A formulação utilizando-se 70% de querosene e 30 % água, respectivamente, apresentou-se instável após o processo de preparação. As de 60/40 e 50/50 de concentração das fases dispersas e contínua querosene e água apresentaram-se estáveis após a preparação das formulações. Passadas 48 horas a formulação 60/40 apresentou aspecto de quebra. Dessa forma, selecionou-se as concentrações 50% de querosene e 50% de água para avançar o estudo.

**Tabela 5.5** - Formulações de emulsões com variação das concentrações das fases dispersa e contínua e análise de estabilidade

<b>Emulsificante</b>	<b>Concentração emulsificante</b>	<b>óleo/água (%v/v)</b>	<b>Estabilidade (Após preparação)</b>	<b>Estabilidade (Após 48 horas)</b>
Monooleato de polietileno glicol	1%	70/30	Instável	Instável
Monooleato de polietileno glicol	1%	60/40	Estável	Instável
Monooleato de polietileno glicol	1%	50/50	Estável	Estável

### 5.2.3 Formulações com variação das concentrações do emulsificante

Foram reformuladas emulsões variando-se a concentração do monooleato de polietileno glicol de 0,5 a 2 %, acrescentando 0,1 % a partir da concentração de 0,5%. A partir da concentração de 0,7% até 2% todas as formulações apresentaram-se estáveis após a preparação. No entanto, após 48 horas apenas as formulações de 0,9 % a 2% apresentaram-se estáveis. Dessa forma, selecionou-se a concentração de 0,9 % pois é a menor concentração do reagente emulsificante necessária para formar uma emulsão

estável com tempo mínimo de 48 horas, garantindo-se a exequibilidade do processo pensando-se em um processo industrial. A Tabela 5.6 apresenta a formulação da emulsão de querosene selecionada para o estudo.

**Tabela 5.6** - Formulação da emulsão de querosene selecionada para o estudo

<b>Emulsificante</b>	<b>HBL</b>	<b>Concentração emulsificante</b>	<b>Querosene/ água (%v/v)</b>
Monooleato de polietileno glicol	11	0,9 %	50/50

### 5.3 CARACTERIZAÇÃO DA EMULSÃO

#### 5.3.1 Teste da Gota

O teste da gota foi realizado com a formulação escolhida. Gotejou-se um pouco da formulação em um béquer com água e a gota se dispersou rapidamente, indicando que a fase externa é aquosa. Além disso, gotejou-se um pouco da formulação em um béquer com o óleo e a gota manteve sua forma, confirmando que a emulsão é do tipo O/W, óleo em água.

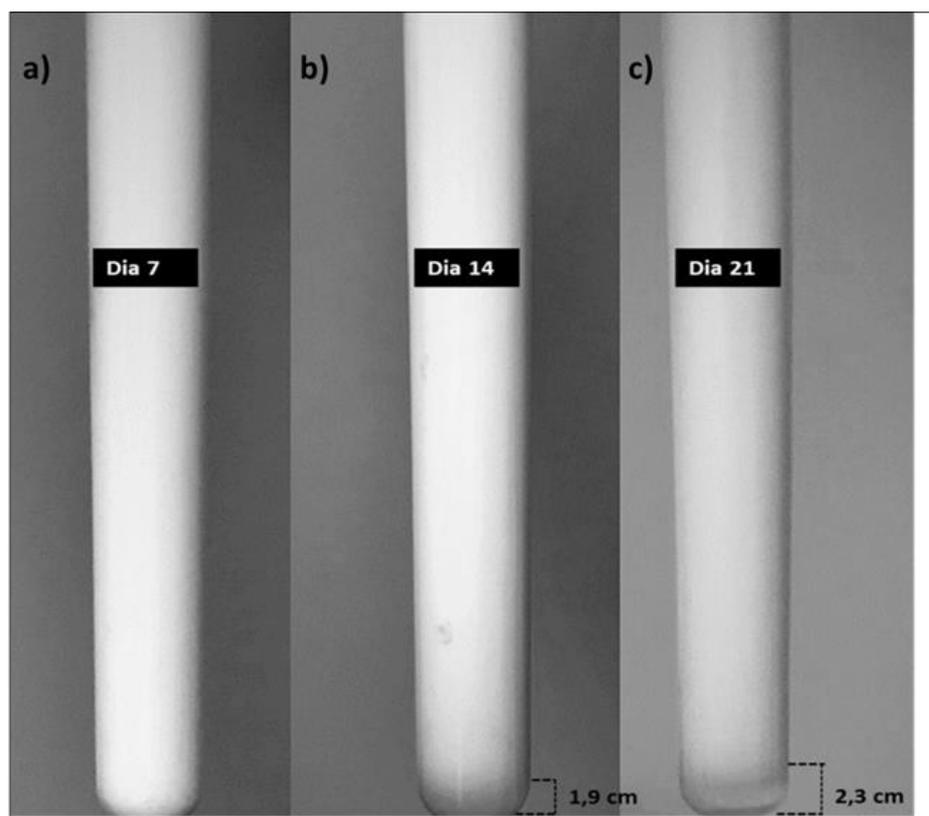
#### 5.3.2 Teste de estabilidade por estresse térmico.

Foram preparadas duas alíquotas da emulsão com a formulação selecionada e essas foram submetidas a aquecimento em banho maria termostaticado na faixa de 25° (temperatura ambiente) a 90 °C, com incremento de temperatura de 1 °C a cada minuto. Após o término do teste a 90°C, ambas alíquotas não apresentaram aspectos de quebra, isto é, não ocorreu separação parcial ou total das fases. Portanto, a emulsão formulada é estável mesmo quando ocorrem variações de temperatura.

### 5.3.3 Índice de desemulsificação

O índice de desemulsificação consistiu em uma análise de estabilidade da emulsão feita por observação visual com o passar do tempo. A Figura 5.7 mostra as medidas da altura da camada oleosa em relação a emulsão após 7, 15 e 21 dias. Observa-se que no sétimo dia a emulsão não apresentou indícios de quebra (Figura 5.7a). Nos dias 15 e 21 ocorreu separação parcial das fases e o sistema coloidal tornou-se instável.

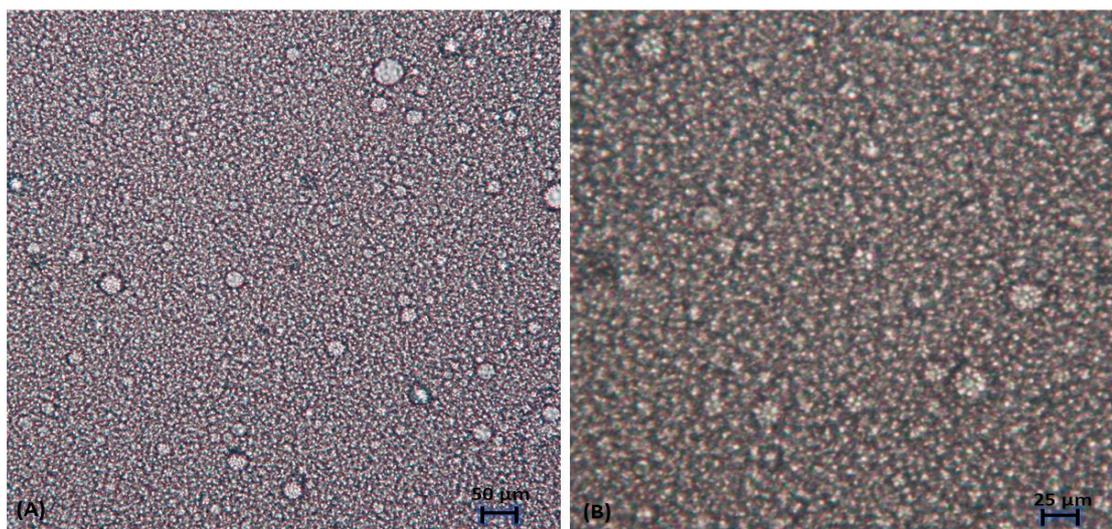
Concluiu-se, portanto, que a emulsão é cineticamente estável durante um período de tempo suficiente para uso na indústria minerária, podendo ser preparada até em frequências semanais.



**Figura 5.7** - Medidas da altura da camada oleosa em relação à emulsão durante o teste de estabilidade. a. emulsão após 7 dias. b. emulsão após 15. c. emulsão após 21 dias

### 5.3.4 Microscopia Óptica

Utilizando-se o microscópio óptico *Leitz Wetzlar*, binocular de luz transmitida foram obtidas as seguintes imagens das emulsões formuladas contidas na Figura 5.7.



**Figura 5.8** - Imagens da emulsão por meio da microscopia Óptica de luz transmitida: (A) com objetiva de aumento em 25x (B) com objetiva de aumento em 50x

Com o uso do *ImageJ*, as imagens de microscopia de luz transmitida das emulsões preparadas (Figura 5.8) foram analisadas e o tamanho das gotículas estimado em aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Essa análise não foi suficiente para classificar em nanoemulsão ou microemulsão pois necessita-se de técnicas mais robustas não realizadas, pois há limite de resolução do microscópio óptico. Observou-se também que a distribuição de tamanho das gotículas é relativamente homogênea (Figura 5.8). As gotas maiores presentes na imagem são gotículas produzidas pela coalescência das gotículas menores.

## 5.4 ESTUDOS DE CONCENTRAÇÃO

Na Tabela 5.7 estão descritos os resultados dos testes de flotação. As análises dos teores de carbono gráfico do flotado e do afundado foram realizadas por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho chamado LECO CSA20V.

**Tabela 5.7** – Resultados das análises de teor do flotado e afundados dos testes de flotação, realizados por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO CSA20V)

Etapa		Rougher			Resultado após as etapas Rougher e Cleaner		
Grupos	Testes	Coletor	Concentração Querosene (%v/v)	Dosagem Coletor (mL)	Flotado (g)	Flotado Teor C(Grafita) %	Afundado Teor C(Grafita) %
<b>Padrão</b>	1	Querosene	100	1,8	327,5	35,39	5,41
	2				336,7	38,62	
	3				325,3	38,93	
<b>EQP</b>	4	Emulsão	50	3,6	328,4	40,22	4,43
	5				324,1	40,36	
	6				319,5	39,37	
<b>EQ70</b>	7	Emulsão	50	2,4	327,3	44,39	4,12
	8				283,5	44,47	
	9				331,2	45,18	
<b>EQ50</b>	10	Emulsão	50	1,8	302,5	42,91	4,57
	11				321,3	40,8	
	12				308,7	41,3	

A partir dos resultados da Tabela 5.7 foram também calculadas as recuperações mássicas e metalúrgicas de cada ensaio de flotação representados na Tabela 5.8. Os dados detalhados para base de dados para os cálculos estão contidos no Anexo III.

**Tabela 5.8** - Recuperações mássica e metalúrgica para cada teste de flotação de minério de grafita

Grupos	Testes	Recuperação mássica	Recuperação metalúrgica
<b>Padrão</b>	1	20,67%	55,01%
	2	20,64%	59,94%
	3	20,72%	60,64%
<b>EQP</b>	4	21,32%	64,48%
	5	20,40%	61,91%
	6	20,52%	60,74%
<b>EQ70</b>	7	20,53%	68,52%
	8	20,31%	67,90%
	9	19,67%	66,82%
<b>EQ50</b>	10	19,46%	62,78%
	11	20,06%	61,55%
	12	20,11%	62,46%

Em seguida, as distribuições dos resultados do teor de carbono grafítico flotado e recuperação metalúrgica foram comparadas entre os grupos de coletor emulsificado (EQP, EQ70 e EQ50) e o grupo de coletor não emulsificado amplamente aplicado na indústria de grafita (Padrão) utilizando a análise estatística ANOVA de uma via com o teste *post hoc* de Tukey, representados na Tabela 5.9 e 5.10, respectivamente.

**Tabela 5.9** - Análise ANOVA para teor de C (grafítico) e recuperação metalúrgica

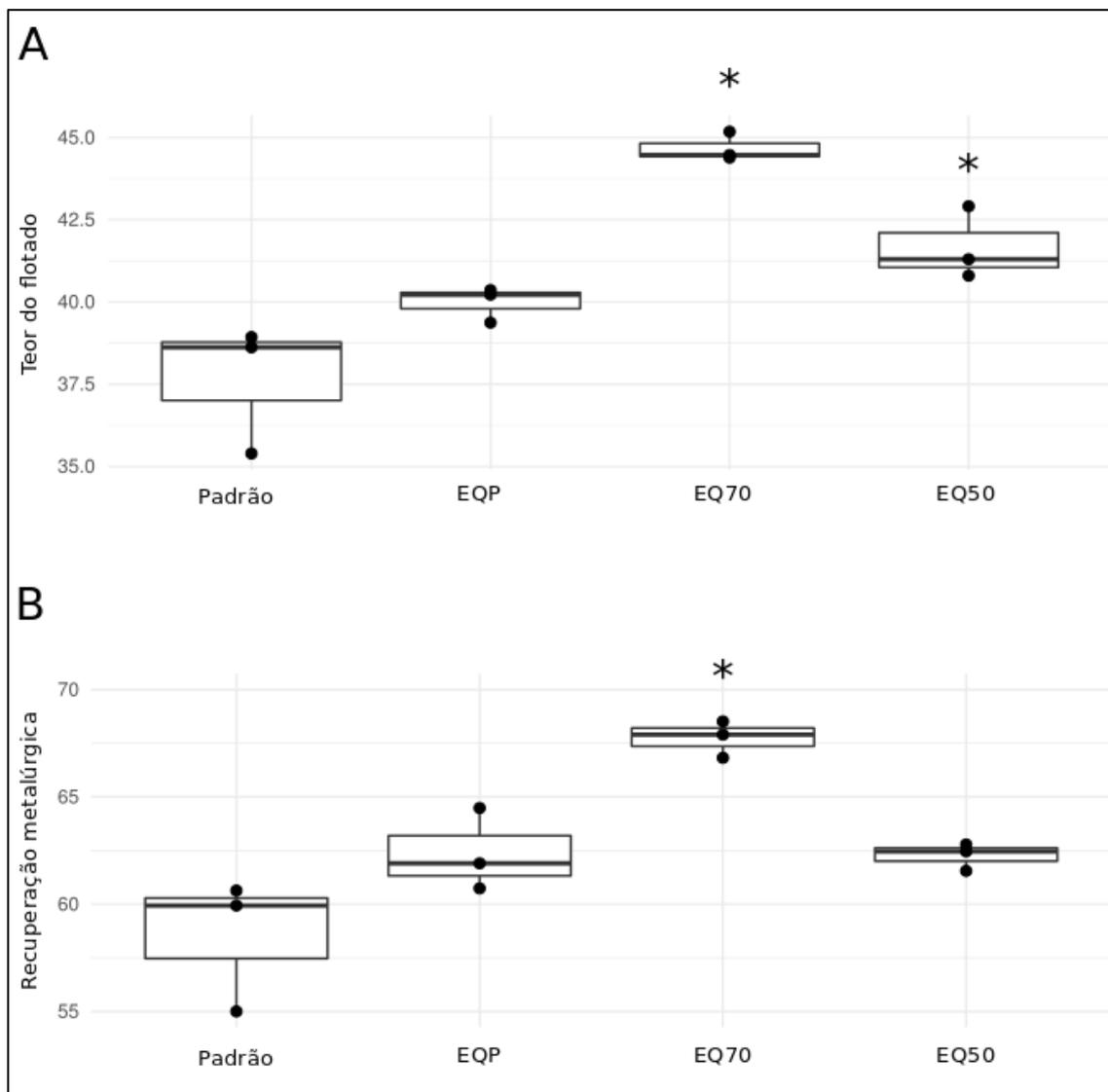
ANOVA		
Análise	F value	Pr(>F)
<b>Teor de C (grafítico) do flotado</b>	18,98347967	<b>*0,000537749</b>
<b>Recuperação Metalúrgica</b>	12,13557622	<b>*0,002397774</b>
<b>* Valores considerados significativos</b>		

**Tabela 5.10** - Análise por método Tukey para teor de C (grafítico) e recuperação metalúrgica

Análise	Tukey	
	Teor de C (grafítico) do flotado	Recuperação Metalúrgica
	<b>p adj</b>	
<b>EQP-Padrão</b>	0,147558648	0,134523982
<b>EQ70-Padrão</b>	<b>*0,000375849</b>	<b>*0,001475714</b>
<b>EQ50-Padrao</b>	<b>*0,012954399</b>	0,148607804
<b>* Valores considerados significativos</b>		

Para a análise estatística realizada, os valores de p menores que 0,05 foram considerados significativos. Dessa forma, para ANOVA foram encontradas diferenças tanto para o teor de C (grafítico) do flotado quanto para a recuperação metalúrgica. No teste *post hoc* de Tukey observou-se que os teores de carbono grafítico do flotado foram significativamente maiores que o grupo Padrão nos grupos de EQ70 e EQ50, isto é, nos processos de flotação em que se utilizaram coletores emulsificados utilizando-se 70% e 50% da dosagem de querosene padrão, respectivamente (Fig. 5.9A). Diferentemente, para a recuperação

metalúrgica, apenas o grupo EQ70 apresentou valores considerados significativamente maiores que o Padrão (Fig. 5.9B).



**Figura 5.9 - Resultados dos testes de flotação utilizando diferentes concentrações de coletor emulsificado. A.** teor de carbono gráfico do flotado. **B.** recuperação metalúrgica obtida. Padrão: coletor não emulsificado, dosagem de querosene padrão. EQP: coletor emulsificado mais dosagem de querosene padrão. EQ70: coletor emulsificado mais dosagem querosene em 70% do padrão. EQ50: coletor emulsificado mais querosene em concentração 50% do padrão. \*: Valores considerados significativamente maiores.

Por meio das análises estatísticas e resultados obtidos é possível afirmar que a emulsificação da querosene para flotação de grafita resulta em maior eficiência do processo comparando-se com a querosene comum como é utilizado amplamente na

concentração da grafita. Ao emulsificar o coletor, acarreta-se a dispersão e aumento das gotículas de óleo no sistema aquoso provocando-se colisões mais frequentes entre o mineral de grafita e o óleo coletor (Pereira, 2004; Shi et al., 2015).

Além disso, observou-se que os ensaios de flotação que apresentaram maior eficiência são aqueles cuja dosagem de querosene da emulsão era 70% e 50% da dosagem padrão. O fato do coletor emulsificado com a mesma dosagem de querosene (EQS) não apresentar diferenças comparando-se com o coletor não emulsificado deve-se possivelmente ao excesso de gotículas de óleo no sistema. Com maior dosagem de querosene, possivelmente houve um número excessivo dessas gotículas possibilitando colisões do coletor com outros minerais presentes e ocasionando a flotação dos mesmos.

Dessa forma, o uso do coletor emulsificado com dosagem menores de querosene, de 70% e 50% da querosene, é promissor não somente por melhorar a eficiência do processo como também para promover a diminuição do uso de óleos (hidrocarbonetos) na flotação e seu descarte para o ambiente, garantindo-se, portanto, maior sustentabilidade para o processo.

## 6 CONCLUSÃO

As análises de difração de raios-x (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-x (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram que as amostras de minério grafítico possuem características químicas, mineralógicas e morfológicas semelhantes às observadas nas jazidas de grafita xisto, do tipo “flake”, da província Minas-Bahia. As amostras possuem majoritariamente em sua constituição os minerais quartzo, grafita, caulinita e moscovita.

A formulação do coletor emulsificado selecionada após as variações das concentrações de água, querosene e do tipo de agente emulsificante é composta de: 50% v/v de querosene comum encontrada comercialmente e 50% v/v de água, e concentração de 0,9% de monooleato de polietileno glicol. Essa formulação não apresentou aspectos de quebra durante o teste de estabilidade por estresse térmico concluindo-se que a emulsão é estável a significativas variações de temperatura. Além disso, a emulsão é cineticamente estável durante um período suficiente para uso na indústria minerária, podendo ser preparada até em frequências semanais.

Os estudos de concentração indicaram que a emulsificação da querosene para flotação de grafita resulta em maior eficiência do processo de flotação comparando-se com a querosene não emulsificada utilizada amplamente na indústria de grafite. Além disso, observou-se que os ensaios de flotação que apresentaram maior eficiência são aqueles cuja dosagem de querosene da emulsão era 70% e 50% da dosagem padrão. Dessa forma, é possível concluir que uso do coletor emulsificado com dosagem menor de querosene em relação ao padrão industrial tem aplicabilidade promissora para indústria de minério grafítico em virtude do aumento da eficiência do processo de flotação e também por promover a diminuição do uso de óleos (hidrocarbonetos) como reagente coletor e em seus descartes para o ambiente, garantindo-se maior sustentabilidade para o processo.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALMEIDA, T. C. A. **Avaliação da estabilidade de emulsões concentradas em bebidas**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

BELÉM, J. **Caracterização Mineralógica, Física e Termobarométrica de Minérios de Grafita da Província Grafítica Bahia-Minas**. Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.(Dissertação, Mestrado em Geologia).

BRAGANÇA, A. C. C. R. **Avaliação de reagentes alternativos para substituição da cal em sistema de bombeamento de longa distância de polpa de minério de ferro**. Universidade Federal de Minas Gerais. 2008. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

BUIOCHI, F.; FURUKAWA, C.; HIGUTI, R.; SILVA, E.; ADAMOWSKI, J. Medição de viscosidade de líquidos pelo método de múltiplas reflexões acústicas com conversão de modo. **Sba Controle & Automação**, Campinas , v. 14, n. 3, p. 278-284, 2003.

BULATOVIC, S.M. **Handbook of flotation reagents – Chemistry, Theoru and Practice: Flotation of Sulfide Ores**. Elsevier Science & Tecnology Books, 448 p., 2007.

BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. **Analytical applications of emulsions and microemulsions**. *Talanta*, v. 96, p. 11–20, 2012.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. DE S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: **Tratamento de Minérios**. 6 edição. CETEM/MCTIC, 2018. p. 405–459.

CHELGANI, S. C. et al. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 37, n. 1, p. 58–68, 2016.

CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil–water emulsion. **Fuel Processing Technology**, v. 86, n. 5, p. 499-508. 2005.

CHOI, W. et al. Synthesis of Graphene and Its Applications: A Review. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences**, v. 35, n. 1, p. 52–71, 11 fev. 2010.

CHORILLI, M. **Desenvolvimento e caracterização físico-química de sistema nanoestruturados contendo palmitato de retinol: controle microbiológico, avaliação da segurança e eficácia no tratamento do envelhecimento cutâneo.** Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. 2007 (Tese, Doutorado em Ciências Farmacêuticas).

DNPM (Departamento Nacional de Produção Mineral). **Grafita Natural**. Sumário Mineral. 2 p. 2014.

FRANZOL, A; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, São Carlos, v. 25, n. spe, p. 1-9, Dec. 2015

GONÇALVES, R. A. Desenvolvimento e avaliação in vitro e in vivo de emulsões contendo óleo de canola e ácidos carboxílicos. 2000. Universidade de São Paulo. (Dissertação, Mestrado em Ciências Farmacêuticas).

GUPTA, A. & YAN, D. **Mineral Processing Design and Operation: An introduction**. Elsevier Science, 1<sup>st</sup> edition, 718 p., 2006.

KAYA, O. e CANBAZOGLU M. A study on the floatability of graphite ore from Yozgat Akdağmadeni (Turkey). *The Journal of Ore Dressing*. Turquia, v.9, n.17, p40-44, 2007.

LENTZ, A. M. **Óxido de grafite e polianilina como carga em nanocompósitos poliolefínicos**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016. (Dissertação, Mestrado em Ciências dos Materiais).

LIN, L. **Characterizations of oil-in-water (O/W) emulsions containing different types of milk fats prepared using rhamnolipids as emulsifiers**. Massey University. 2009. (Thesis, Master of Technology in Food Technology).

MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing of Petroleum: Crude oil**. PennWell Books, 1995.

MCCLEMENTS, D. J. 2005. *Food Emulsions: Principles, Practices and Techniques*. Boca Raton, FL: CRC Press.

MEI, S. M. **Stability and rheological behaviour of functional essential oils in glycolipid cream emulsion**. University of Malaya. 2013. (Thesis, Master of Science).

MORAIS, G. G. **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidas de xantina para tratamento da hidrolipodistrofia ginóide (celulite)**. Universidade de São Paulo. 2006. (Dissertação, Mestrado em Ciências Farmacêuticas).

PASCOA, H. **Desenvolvimento e caracterização de microemulsão à base de óleo de sucupira (*P. emarginatus* Vog. *Fabaceae*) e avaliação da atividade anti-inflamatória tópica**. Universidade Federal de Goiás. 2012. (Dissertação, Mestrado em Ciências Farmacêuticas).

PEREIRA, S. R. N. **O uso de óleos apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro.** Universidade Federal de Minas Gerais. 2004. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

RIBEIRO, T. M. G. **Caracterização de minério de grafita de Almenara – MG.** Universidade Federal de Minas Gerais, 2016.(Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

ROBINSON, G.R., Jr., HAMMARSTROM, J.M., and OLSON, D.W., 2017. **Graphite.** chap. J of Schulz, K.J., DeYoung, J.H., Jr., Seal, R.R., II, and Bradley, D.C., eds., *Critical mineral resources of the United States—Economic and environmental geology and prospects for future supply: U.S. Geological Survey Professional Paper 1802*, p. J1–J24.

ROSEN, M.; KUNJAPPU, J. **Surfactants and interfacial phenomena.** 4. ed. Nova Jersey: Wiley, 2012.

SAMPAIO, J. A.; BRAGA, P. F. A.; DUTRA, A. J. B. Grafita. In: **Rochas e Minerais Industriais - CETEM.** 2 ed. Rio de Janeiro. p. 528–548.2018.

SANTANA, A. V. M. de. **Otimização do processo de flotação de emulsão óleo/água através do planejamento fatorial completo.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2012. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Química).

SEITZ, R.A., KAWATRA, S.K. 1986. **The role of nonpolar oils as flotation reagents.** In: Malhotra D, Riggs, W.F., eds. *Chemical reagents in the mineral processing industry; 1986; Littleton, Colo.: Society of Mining Engineers, Inc.* p 171-180.

SCHMIDTS, T.; DOBLER, D.; GULDAN, A. C.; PAULUS, N.; RUNKEL, F. Multiple W/O/W emulsions-Using the required HLB for emulsifier evaluation.

**Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 372, n. 1–3, p. 48–54, 2010

SCHRAMM G.: A Practical Approach to Rheology and Rheometry, Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, 1994.

SHI, Q.; LING, X.; FENG, Q.; CHEN, Y.; WU, B. The relationship between the stability of emulsified diesel and flotation of graphite. **Minerals Engineering**, v. 78, p. 89–91, 2015.

SILVA, E. M. S. **Utilização de amido de sorgo como depressor na flotação de minérios**. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 336p., 2018. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas).

SILVA, J. D. F. da et al. MICROEMULSÕES: COMPONENTES, CARACTERÍSTICAS, POTENCIALIDADES EM QUÍMICA DE ALIMENTOS E OUTRAS APLICAÇÕES. **Quím. Nova**, São Paulo , v. 38, n. 9, p. 1196-1206, 2015.

SIMANDL, G. J.; PARADIS, S.; AKAM, C. **Graphite deposit types , their origin , and economic significance**. Symposium on critical and strategic materials. British Columbia Geological Survey.163-171-2015.

TADROS, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science** , 227-25.

U.S. Geological Survey, 2018. **Mineral commodity summaries 2018: U.S. Geological Survey**, 200 p. Reston. Virginia.

VASUMATHI, N., KUMAR, T. V. V., RATCHAMBIGAI, S., RAO, S. S., PRABHAKAR, S., RAJU, G. B., NAYAK, B. R., KUMAR, S., S., and RAMAN, U. **Single reagent for graphite flotation**. In XIII International Seminar on Mineral Processing Technology (MPT 2013), Bhubaneswar, India, pp. 145–153, 2013.

VILLANUEVA, A. E. L. **Produção de novos materiais carbonáceos por altas pressões**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), 2003. (Dissertação, Mestrado em Física).

WAKAMATSU, T.; NUMATA, Y. Flotation of graphite. **Minerals Engineering**, v. 4, p. 975–982, 1991.

WILLS, B. A. & NAPIER-MUNN, T. **Wills' Mineral Processing Technology: An introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. Elsevier Science & Technology Books, 450 p., 2006.

YARAR, B. **Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Weinheim, v.15, pp. 237-267, 1988.

ZARBIN, A. J. G.; OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno). **Química Nova**, v. 36, n. 10, p. 1533–1539, 2013.

## 8 ANEXO

### Anexo I: Certificado de análise dos reagentes emulsificantes testados



#### CERTIFICADO DE ANÁLISES

Cliente: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Produto: PRAIDMUL PEG 400 MO

Nota Fiscal: 007601 Quantidade: 0,250 KG Lote: 9943 Fabricação: 06/11/18 Validade: 06/11/19

Para informações sobre manuseio, armazenamento e segurança, consultar a FISPQ do produto.

Análise	Resultado do Lote	Especificação	Método Analítico
Aparência	Líquido	Líquido	Visual
Cor Gardner (Gardner)	4	Máx. 6	Praid PA-027
pH (@ 20/4°C, @ 5%)	6,8	5,0 - 9,0	Praid PA-005
Índice de Acidez (mg KOH/g)	1,57	Máx. 3,00	Praid PA-004
Índice de Hidroxila (mg KOH/g)	87,17	77,00 - 103,00	Praid PA-012
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	83,55	80,00 - 95,00	Praid PA-010

Certificamos que o produto desta nota fiscal foi analisado e apresentou os resultados acima descritos.

Certificado emitido eletronicamente, dispensa assinatura.

Assistente Laboratório: Sandra Barros dos Santos

CRQ: 04467569 - 4ª Região

qualidade2@praid.com.br

Resp. Técnico: Roque Henrique de Oliveira

CRQ: 04466719 - 4ª Região

fabrica@praid.com.br

Rua Alan Kardec, 00259 - CEP 18.132-360 - Sao Roque/SP - CNPJ: 49.209.877/0001-86 - I.E.: 653.123.575.117 - Brasil - Industria Brasileira

www.praid.com.br - Fone : 55 11 4784 1100

Reagente PRAIDMUL PEG 400 MO correspondente a Tabela 4.1



## CERTIFICADO DE ANÁLISES

Cliente: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Produto: PRAIDMUL PEG 400 DO

Nota Fiscal: 007601 Quantidade: 0,250 KG Lote: 9971 Fabricação: 13/11/18 Validade: 13/11/19

Para informações sobre manuseio, armazenamento e segurança, consultar a FISPQ do produto.

Análise	Resultado do Lote	Especificação	Método Analítico
Aparência	Líquido	Líquido	Visual
Cor Gardner (Gardner)	5	Máx. 9	Praid PA-027
Densidade (@ 20°C, g/cm <sup>3</sup> )	1,001	0,979 - 1,003	Praid PA-011
Índice de Acidez (mg KOH/g)	7,64	Máx. 10,00	Praid PA-004
Índice de Iodo (gI <sub>2</sub> /100g)	56,23	40,00 - 60,00	Praid PA-023
Índice de Saponificação (mg KOH/g)	112,26	105,00 - 125,00	Praid PA-010

Certificamos que o produto desta nota fiscal foi analisado e apresentou os resultados acima descritos.

Certificado emitido eletronicamente, dispensa assinatura.

Assistente Laboratório: Sandra Barros dos Santos

CRQ: 04467569 - 4ª Região

qualidade2@praid.com.br

Resp. Técnico: Roque Henrique de Oliveira

CRQ: 04466719 - 4ª Região

fabrica@praid.com.br

Rua Alan Kardec, 00259 - CEP 18.132-360 - Sao Roque/SP - CNPJ: 49.209.877/0001-86 - I.E.: 653.123.575.117 - Brasil - Indústria Brasileira

www.praid.com.br - Fone : 55 11 4784 1100

Reagente PRAIDMUL PEG 400 DO correspondente a Tabela 4.1



### CERTIFICADO DE ANÁLISES

Ciente: UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS Produto: PRAIDMUL DOS 75

Nota Fiscal: 007601 Quantidade: 0,250 KG Lote: 9890 Fabricação: 23/10/18 Validade: 23/10/19

Para informações sobre manuseio, armazenamento e segurança, consultar a FISPQ do produto.

Análise	Resultado do Lote	Especificação	Método Analítico
Aparência	Líquido	Líquido	Visual
Cor Gardner (Gardner)	2	Máx. 2	Praid PA-027
pH (@ 20/4°C, @ 100%)	7,1	5,0 - 8,0	Praid PA-005
Solubilidade (%)	1,5	Aprox. 1,5	Praid PA-082
Teor de Sólidos (%)	75,75	Min. 75,00	Praid PA-025

Certificamos que o produto desta nota fiscal foi analisado e apresentou os resultados acima descritos.

Certificado emitido eletronicamente, dispensa assinatura.

Assistente Laboratório: Sandra Barros dos Santos

CRQ: 04467569 - 4ª Região

qualidade2@praid.com.br

Resp. Técnico: Roque Henrique de Oliveira

CRQ: 04466719 - 4ª Região

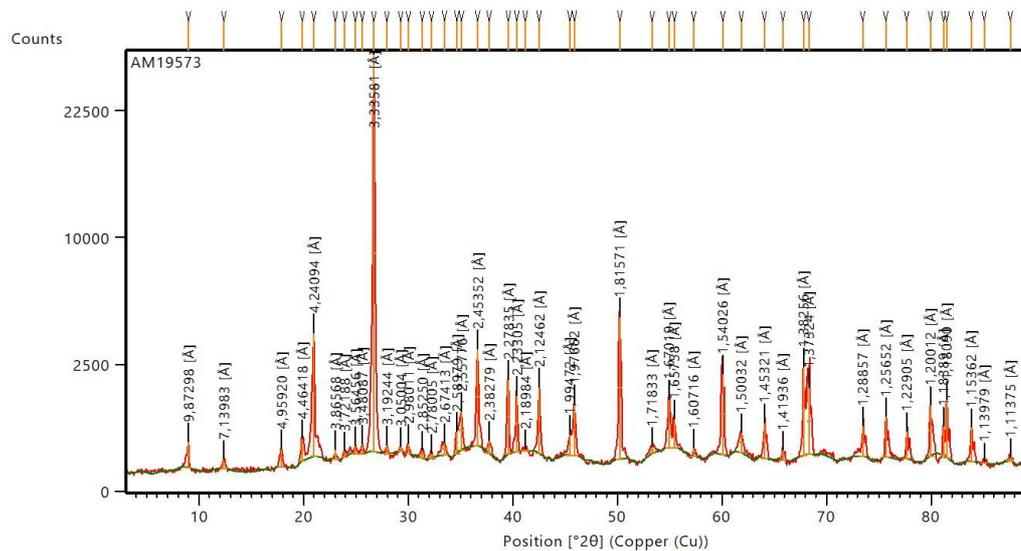
fabrica@praid.com.br

Rua Alan Kardec, 00259 - CEP 18.132-360 - Sao Roque/SP - CNPJ: 49.209.877/0001-86 - I.E.: 653.123.575.117 - Brasil - Indústria Brasileira

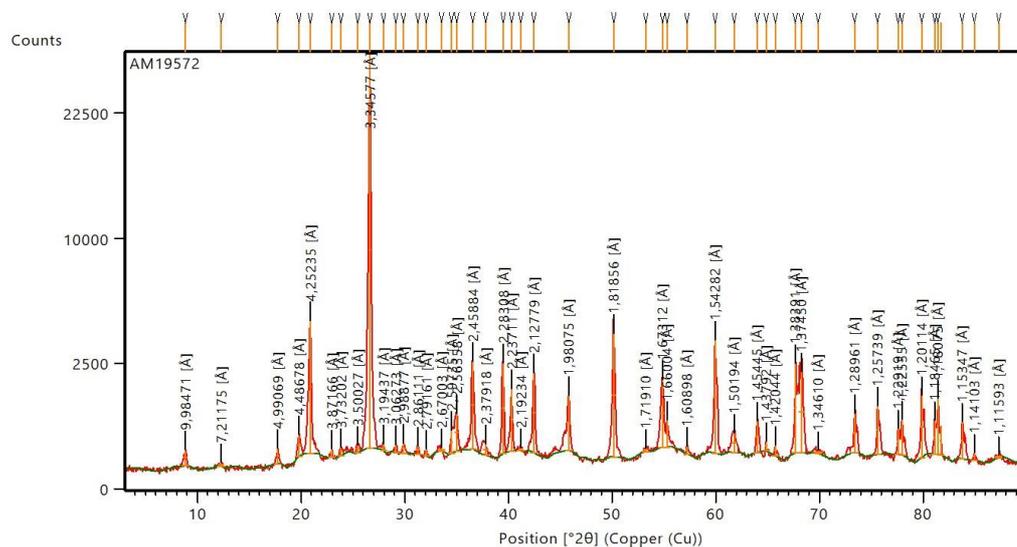
www.praid.com.br - Fone : 55 11 4784 1100

Reagente PRAIDMUL DOS 75 correspondente a Tabela 4.1

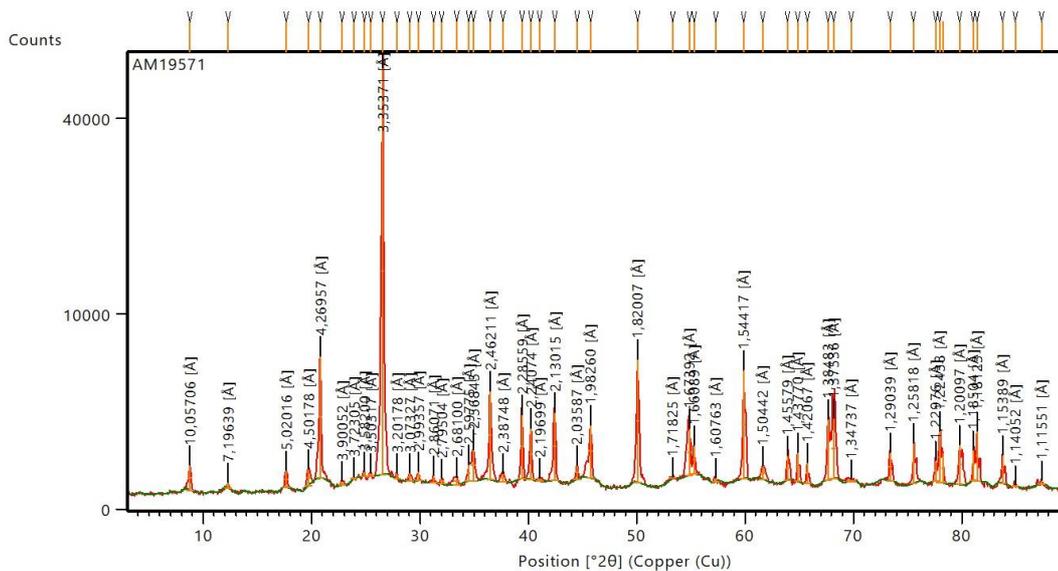
## Anexo II: Resultados de DRX para as amostras de minério gráfico



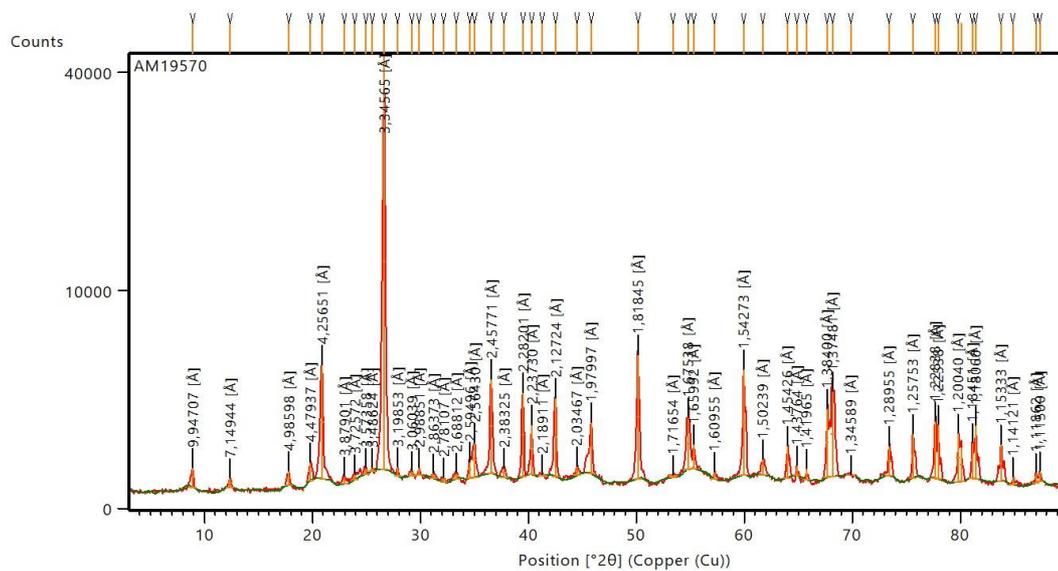
Espectro amostra de grafita de granulometria 2,36 mm



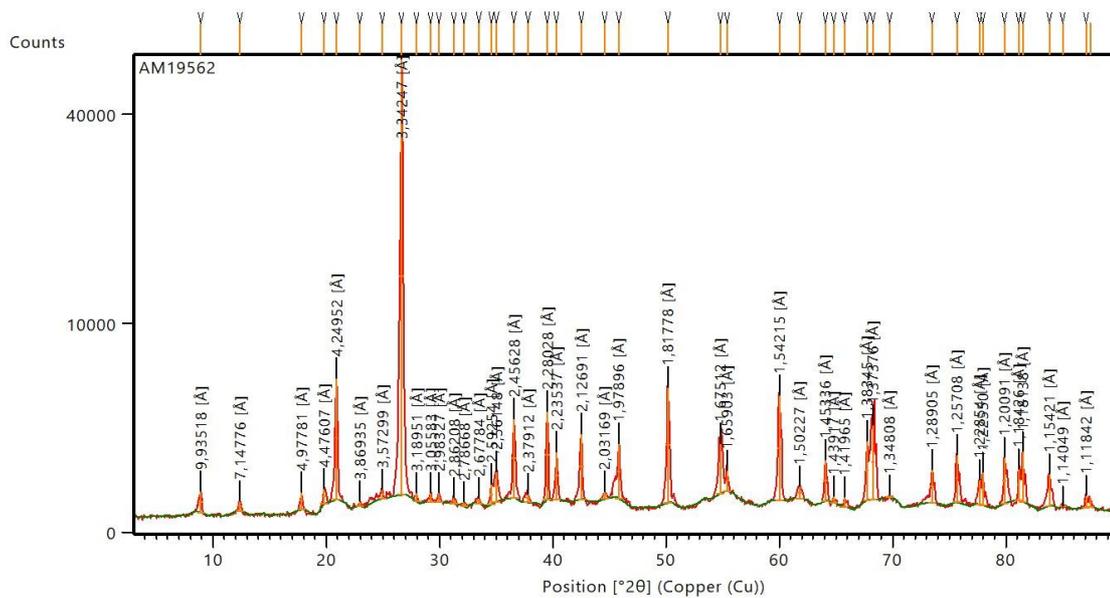
Espectro amostra de grafita de granulometria 0,5 mm



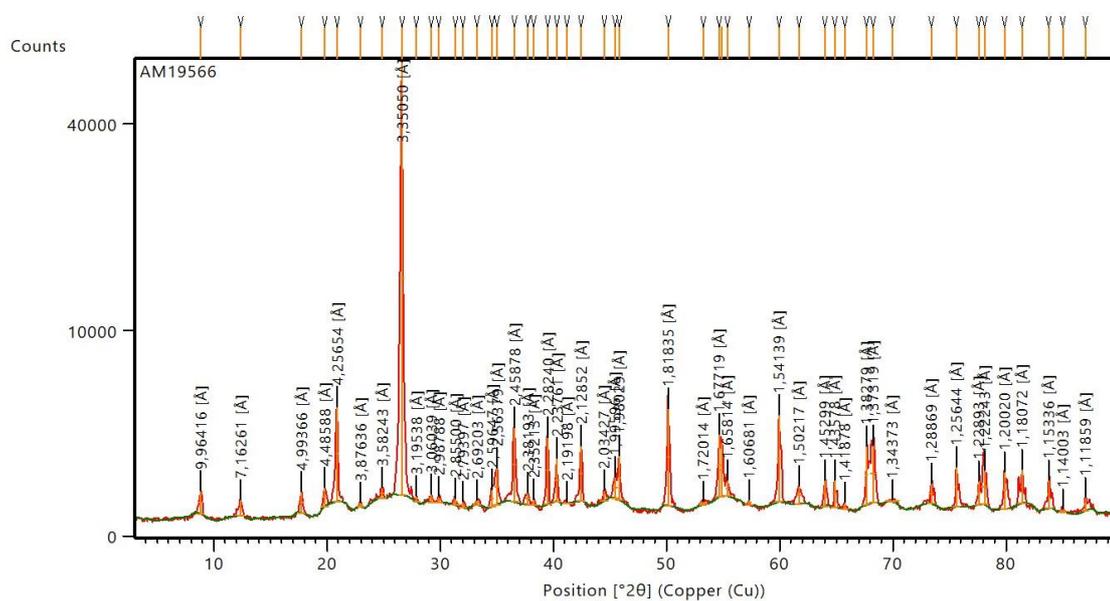
Espectro amostra de grafita de granulometria 0,3 mm



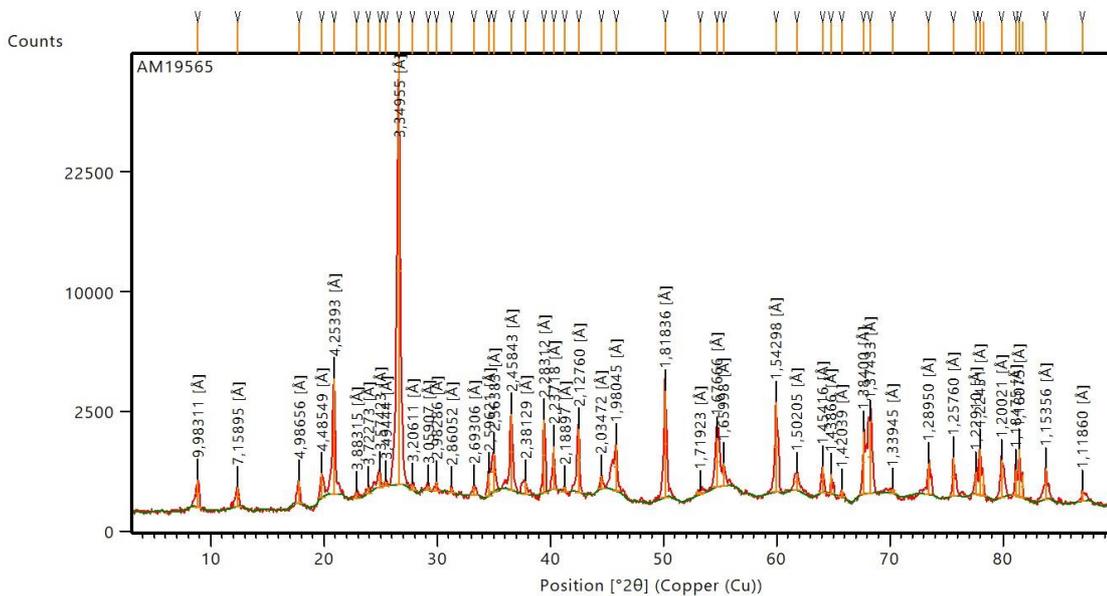
Espectro amostra de grafita de granulometria 0,212 mm



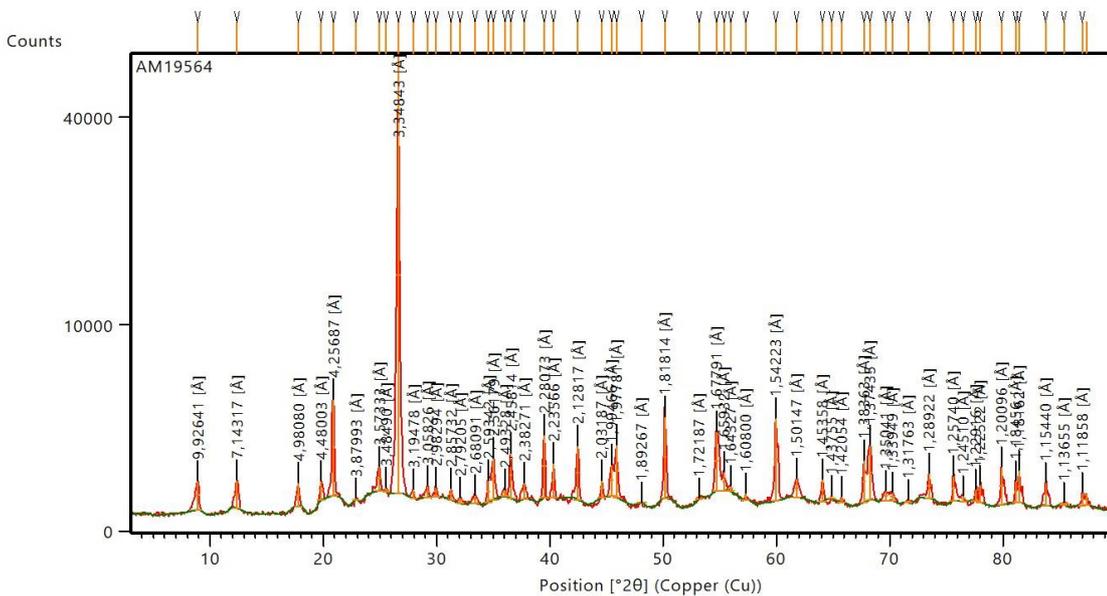
Espectro amostra de grafita de granulometria 0,150 mm



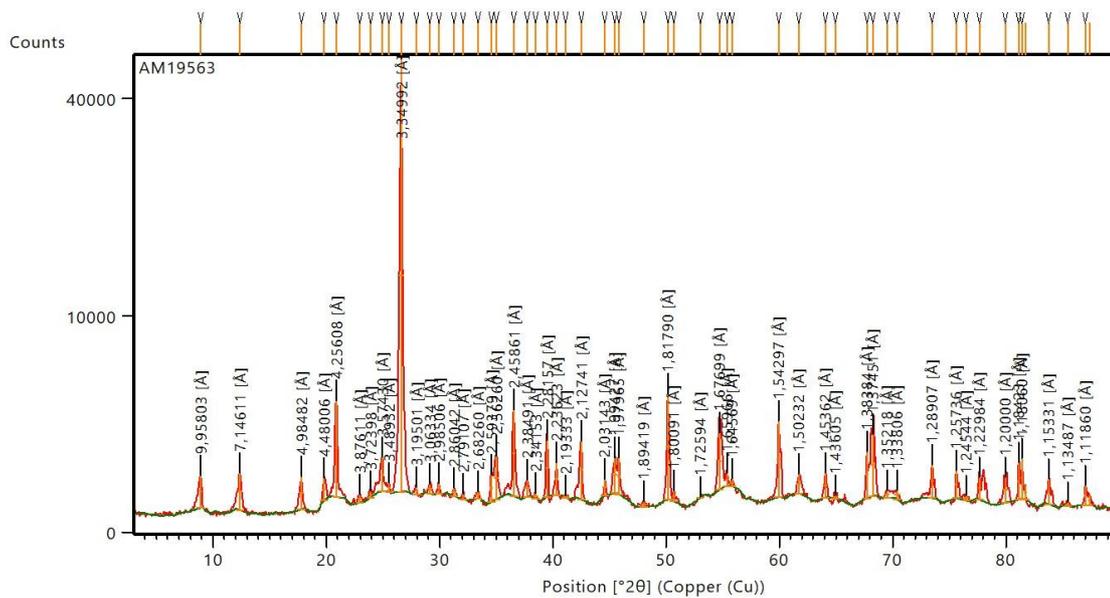
Espectro amostra de grafita de granulometria 0,105 mm



Espectro amostra de grafita de granulometria 0,075 mm



Espectro amostra de grafita de granulometria 0,045 mm



Espectro amostra de grafita de granulometria 0,038 mm

## Anexo III: Base de dados para os cálculos de recuperação mássica e metalúrgica

Flotação - Etapas:		Rougher						Cleaner									
Testes	Amostra (g)	Teor de C da Amostra (%)	Coletor	Concentração Querosene (v/v)	Dosagem Coletor (mL)	Espumante (mL)	Dosagem Espumante (mL)	Coletor	Concentração Querosene (v/v)	Dosagem Coletor (mL)	Espumante (mL)	Dosagem Espumante (mL)	Flotado (g)	Recuperação Massica	% teor de C (flotado)	% teor de C (afundado)	Recuperação Metalúrgica
1	1584,3	13,3	Querosene	100	1,8	Óleo de pinho	0,6	Querosene	100	0,75	Óleo de pinho	0,25	327,5	20,67%	35,39	5,41	55%
2	1631,2	13,3	Querosene	100	1,8	Óleo de pinho	0,6	Querosene	100	0,75	Óleo de pinho	0,25	336,7	20,64%	38,62		60%
3	1570,3	13,3	Querosene	100	1,8	Óleo de pinho	0,6	Querosene	100	0,75	Óleo de pinho	0,25	325,3	20,72%	38,93		61%
4	1540,1	13,3	Emulsão	50	3,6	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	328,4	21,32%	40,22	4,43	64%
5	1588,7	13,3	Emulsão	50	3,6	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	324,1	20,40%	40,36		62%
6	1557,1	13,3	Emulsão	50	3,6	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	319,5	20,52%	39,37		61%
7	1594,3	13,3	Emulsão	50	2,4	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	327,3	20,53%	44,39	4,12	69%
8	1396	13,3	Emulsão	50	2,4	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	283,5	20,31%	44,47		68%
9	1683,7	13,3	Emulsão	50	2,4	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	331,2	19,67%	45,18		67%
10	1554,5	13,3	Emulsão	50	1,8	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	302,5	19,46%	42,91	4,57	63%
11	1601,3	13,3	Emulsão	50	1,8	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	321,3	20,06%	40,8		62%
12	1534,7	13,3	Emulsão	50	1,8	Óleo de pinho	0,6	Emulsão	50	1,5	Óleo de pinho	0,25	308,7	20,11%	41,3		62%