

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
METALÚRGICA, MATERIAIS E DE MINAS

Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE
GRAFITA UTILIZANDO COLETOR DE BIODIESEL FORMADO
POR TRANSESTERIFICAÇÃO**

Aluna: Gabriela Lemos Lages
Orientadora: Profa. Dra. Andréia Bicalho Henriques

Julho/2021

Gabriela Lemos Lages

**AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE
GRAFITA UTILIZANDO COLETOR DE BIODIESEL FORMADO
POR TRANSESTERIFICAÇÃO**

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.

Área de concentração: Tecnologia Mineral
Orientadora: Profa. Andréia Bicalho Henriques

Belo Horizonte
Universidade Federal de Minas Gerais
Escola de Engenharia

Julho/2021

L174a	<p>Lages, Gabriela Lemos. Avaliação da eficiência da flotação de minério de grafita utilizando coletor de biodiesel formado por transesterificação [recurso eletrônico] / Gabriela Lemos Lages. – 2021. 1 recurso online (89 f.: il., color.): pdf.</p> <p>Orientadora: Andréia Bicalho Henriques.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.</p> <p>Anexos: f. 82-89. Bibliografia: f. 73-81. Exigências do sistema: Adobe Acrobat Reader.</p> <p>1. Engenharia de Minas - Teses. 2. Tecnologia mineral - Teses. 3. Grafita – Teses. 4. Biodiesel – Teses. 5. Flotação – Teses. 6. Transesterificação – Teses. I. Henriques, Andréia Bicalho. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 622(043)</p>
-------	--



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



Dissertação intitulada "Avaliação da Eficiência da Flotação de Minério de Grafita Utilizando Coletor de Biodiesel Formado por Transesterificação", área de concentração: Tecnologia Mineral, apresentada pela candidata Gabriela Lemos Lages, para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, aprovada pela comissão examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof.^ª Andréia Bicalho Henriques
Orientadora - Dr.^a (UFMG)

Prof. Antônio Eduardo Clark Peres
PhD (UFMG)

Prof. Gilberto Rodrigues da Silva
PhD (UFMG)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas/UFMG

Belo Horizonte, 23 de julho de 2021

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus pais, Gilton e Ilma, pelos incentivos e encorajamentos para aprimorar meu conhecimento, e por serem meu alicerce familiar. Às minhas irmãs, Priscila, Amanda e Lara, pelo apoio durante toda a trajetória da pós-graduação.

À minha orientadora Dra. Andréia Henriques pelos ensinamentos, paciência e dedicação durante todo o trabalho que enfrentamos e superamos para concluir essa pesquisa durante uma pandemia.

Agradecimentos aos professores Antônio Peres, Gilberto Silva, Roberto Gálery, Alexandra Mansur e Paulo Brandão pelas contribuições científicas e sugestões durante a execução da pesquisa.

Aos colegas da Universidade Federal de Minas Gerais, Igor, Leandro, Kewin, e Luciano, que dividiram seus conhecimentos e colaboração no laboratório de Tratamento Mineral da UFMG.

À equipe técnica dos laboratórios de Tratamento de Minérios e de Fenômenos de Interface, Leonardo, João Vítor e Samuel, que cederam seu tempo e conhecimento auxiliando-me na execução das análises necessárias para alcançar os resultados desse trabalho.

Agradecimentos à Universidade Federal de Minas Gerais por ceder todo o espaço, recursos e corpo técnico que tornaram possível construir essa pesquisa e à CAPES pelo amparo financeiro concedido.

RESUMO

A grafita é um dos minerais com propriedades especiais que se destacam em áreas da Ciência, como a Engenharia de Materiais. O seu carácter lubrificante, inércia química, resistência térmica, excelente clivagem evidenciam sua vasta aplicabilidade. No entanto, faz-se necessário adquirir alta pureza da grafita *flake* a fim de se explorar tais características do mineral. A flotação é uma técnica empregada para esse fim, e este trabalho se propôs estudar um reagente coletor alternativo com um viés mais sustentável em substituição ao coletor padrão empregado, a querosene. O estudo utilizou-se do minério de grafita obtido da região de Salto da Divisa/MG, da província Bahia-Minas. A partir da análise granulométrica e caracterização do minério de grafita por difratometria de raios-x (DRX), fluorescência de raios-x (FRX), análise morfológica e química pontual por microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS), determinação do teor de carbono grafítico (LECO-CSA05V), e do reagente coletor formulado de biodiesel por cromatografia gasosa (GC-FID) e espectroscopia infravermelha por Transformada de Furrier (FTIR), submeteu-se, então para a flotação as amostras em três grupos distintos: O concentrado obtido a partir da flotação sem reagente e com os coletores querosene e biodiesel por coletor de querosene ou padrão, sem reagente, e com coletor de biodiesel. A análise da eficiência da flotação envolveu ensaios que mediram o teor de carbono grafítico por LECO-CSA05V e por espectroscopia de fotoelétrons excitadas por raios-x (XPS), comparando-os de acordo com o seu teor e composição atômica pós-concentração. Concluiu-se que a recuperação metalúrgica do coletor de biodiesel para a flotação de grafita esteve 11% superior ao desempenho do coletor querosene. O XPS identificou a maior presença de ésteres e carboxilas no concentrado por biodiesel, favorecendo uma adsorção mais seletiva em sítios hidrofóbicos da superfície mineral, com menos interferência do filme de hidratação formado pelos grupos hidrofílicos da grafita oxidada, além de serem grupos mais eletronegativos influenciando interações mais fortes na interface. Além da maior presença de grupos C=C no biodiesel em relação à querosene, principal fator para o mecanismo de adsorção do coletor atuar, através de formação de ligações de hidrogênio nos sítios hidrofóbicos da interface sólido-líquido.

Palavras-chave: Grafita. Biodiesel. Transesterificação. Flotação.

ABSTRACT

Graphite is one of the minerals with special properties that stand out in areas of Science, such as Materials Engineering. Its lubricating character, chemical inertness, thermal resistance, excellent cleavage shows its wide applicability. However, it is necessary to acquire high purity of carbon's graphite flake in order to explore such characteristics for materials. Flotation is a technique used for this purpose and this work proposed to study an alternative collector reagent with a more sustainable bias to replace the standard hydrocarbon-base collector used, the kerosene. The study used graphite ore obtained from Salto da Divisa/MG region, in Bahia-Minas Province. From the granulometric analysis and characterization of the graphite ore by X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence (XRF), morphological e punctual chemical analysis by scanning electronic microscope (SEM-EDS), determination of the graphitic carbon content (LECO-CSA05V), and characterization of the biodiesel collector reagent formulated by gas chromatography (GC-FID) and Furrier Transform infrared spectroscopy (FTIR), it was possible to submit such samples in flotation tests, comparing them in three different groups: concentrate by kerosene collector, without reagent, and with a biodiesel collector. In addition, mass and metallurgical recoveries by group were compared to complete the concentration study. It was concluded that the graphite samples used were within the standard particle size for the ore found in Salto da Divisa/MG, in addition to the characteristic mineral phases present. Furthermore, the formulation of biodiesel from soybean oil through the transesterification reaction was analyzed through GC-FID and FTIR. The metallurgical recovery using biodiesel collector for graphite's flotation was 11% superior to the performance of the kerosene's. XPS identified a greater presence of esters and carboxyls in the biodiesel concentrate, with higher electronegative response and favoring a more selective adsorption in hydrophobic sites at the mineral surface, with less interference from the hydration film formed by the hydrophilic groups of the oxidized graphite. In addition, the biodiesel has a greater presence of C=C groups in relation to kerosene, which stills corresponds to the main adsorption's mechanism performed through the formation of hydrogen bonds at the hydrophobic sites of the solid-liquid interface.

Keywords: Graphite. Biodiesel. Transesterification. Flotation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 – Modelo do arranjo atômico da grafita em anéis hexagonais de carbono e configuração estrutural do seu alótropo – o grafeno (TIWARI <i>et al.</i> , 2020)	18
Figura 3.2 – Delimitações da Província Grafítica Bahia-Minas no mapa geotectônico do Orógeno Araçuaí (BRITO <i>et al.</i> , 2017)	23
Figura 3.3 – Porção NE da Província Grafítica Bahia-Minas; em verde (CJ) gnaisses do Complexo Jequitinhonha (BRITO <i>et al.</i> , 2017).....	24
Figura 3.4 – (a, b, c) O aspecto fundamental do grafeno: átomo de carbono, orbitais, ligações químicas; (d) imagens de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da única camada de grafeno (TIWARI <i>et al.</i> , 2020)	26
Figura 3.5 – Circuito geral do beneficiamento de grafita	28
Figura 3.6 – Representação da reação de transesterificação.....	45
Figura 4.7 – Fluxograma da planta de beneficiamento de grafita com o local de coleta das amostras cedidas pela empresa Nacional de Grafite Ltda.	50
Figura 4.8 – Resultado da reação de transesterificação: formação do biodiesel (fase menos densa) e da glicerina como subproduto (fase mais densa)	52
Figura 4.9 – Distribuição e função do ensaio LECO-CSA05V para as amostras de minério de grafita.....	56
Figura 4.10 – Fluxograma padrão da etapa de concentração da grafita	59
Figura 5.11 – Análise GC-FID da amostra de biodiesel.....	61
Figura 5.12 – Representação esquemática da solidificação da monocamada entre hidrocarbonetos por meio de ligações van der Waals.....	63
Figura 5.13 – Espectro FTIR da amostra de biodiesel produzida	64
Figura 5.14 – Curva granulométrica da amostra de grafita	68

Figura 5.15 – Difratoograma de raios-x da amostra global de minério grafítico da região de Salto da Divisa-MG	69
Figura 5.16 – Espectros em <i>High-Za</i> do FRX dos elementos da amostra de grafita.....	70
Figura 5.17 – Espectros em <i>Medium-Za</i> do FRX dos elementos da amostra de grafita	71
Figura 5.18 – Espectros em <i>Low-Za</i> do FRX dos elementos da amostra de grafita.....	71
Figura 5.19 – Distribuição dos teores das alíquotas que serão utilizadas no estudo de concentração em comparação com o teor da amostra global.....	74
Figura 5.20 – (a) Imagem de elétrons secundários (500µm): Amostra global de minério grafítico: área 1 – morfologia típica da grafita tipo “flake”. Área 2 – mineral com óxido de ferro. Área 3 – mineral com a presença de óxido de silício. (b) Imagem de elétrons secundários (300µ): área 4 – mineral moscovita	75
Figura 5.21 – Espectro da composição química da amostra de grafita por MEV-EDS..	75
Figura 5.22 – <i>Boxplot</i> da %Recuperação Metalúrgica e %Teor de carbono do flotado	79
Figura 5.23 – Representação da concentração atômica por grupo amostral da análise XPS	81
Figura 5.24 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita não-concentrada	82
Figura 5.25 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita concentrada por coletor de biodiesel.....	83
Figura 5.26 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita concentrada por coletor de querosene	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Produções e reservas mundiais de grafita	21
Tabela 3.2 – Tipos de produtos derivados do petróleo	38
Tabela 3.3 – Grau de insaturação, composição de óleos vegetais mais comuns	41
Tabela 3.4 – Ácidos graxos mais comuns na composição de óleos vegetais	42
Tabela 3.5 – Produção mundial de soja	47
Tabela 3.6 – Composição de ácidos graxos no óleo da semente de soja	48
Tabela 4.7 – Informações da embalagem do óleo comercial de soja.....	51
Tabela 4.8 – Parâmetros operacionais para os ensaios LECO-CSA05V para as amostras de minério de grafita	58
Tabela 5.9 – Composição química da amostra de biodiesel produzida (GC-FID)	62
Tabela 5.10 – Distribuição granulométrica das amostras de grafita	67
Tabela 5.11 – Análise FRX semi-quantitativa (grafita).....	72
Tabela 5.12 – Determinação do percentual de carbono grafítico elementar para as alíquotas por meio do analisador de carbono por combustão infravermelho (LECO-CSA05V)	73
Tabela 5.13 – Resultados das análises dos teores do flotado e do afundado nos testes de flotação pelo ensaio LECO-CSA05V	76
Tabela 5.14 – Recuperações mássica e metalúrgica para cada ensaio de flotação do minério grafítico	77
Tabela 5.15 – Análise ANOVA para o ensaio do teor de carbono grafítico (flotado) e da recuperação metalúrgica	78
Tabela 5.16 – Análise por método Tukey para recuperação metalúrgica	78
Tabela 5.17 – Análise por método Tukey para teor de carbono grafítico do flotado ...	79
Tabela 5.18 – Composição atômica em porcentagem das amostras de grafita concentrada e não concentrada por meio da análise XPS	81

LISTA DE SIGLAS

ANOVA	Análise de Variância
ANP	Agência Nacional do Petróleo
ASTM	<i>American Standard Test Method</i>
CMC	Concentração Micelar Crítica
DRX	Difratometria de Raios-X
EDS	<i>Energy Disperse Spectroscopy</i> (Espectroscopia por Dispersão de Energia)
FRX	Fluorescência de Raios-X
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i> (Espectroscopia de Transformada de Fourier)
GC-FID	<i>Gas Chromatography Flame Ionization Detector</i> (Cromatografia Gasosa com Detector por Ionização de Chamas)
ICDD	<i>Center of Diffraction Data</i> (Centro de Dados Difratométricos)
KOH	<i>Potassium Hydroxide</i> (Hidróxido de Potássio)
LECO-CSA5V	Determinação do Carbono Grafítico Elementar por Espectroscopia
LEC-UFGM	Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais
LTDA	Limitada
LTM	Laboratório de Tratamento de Minérios
MD	<i>Molecular Dynamic</i> (Dinâmica Molecular)
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MIBIC	Metil Isobutil Carbinol
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PUC	Pontifícia Universidade Católica
UFGM	Universidade Federal de Minas Gerais
XPS	<i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Fotoelétrons)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS	17
2.1 OBJETIVO GERAL	17
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
3.1 GRAFITA	18
3.1.1 Aspectos Gerais.....	18
3.1.2 Ocorrência da grafita natural	19
3.1.3 Fonte de carbono nos minérios grafíticos.....	20
3.1.4 Principais reservas e produtores de grafita natural no mundo	20
3.1.5 Principais usos e aplicações da grafita	25
3.2 O BENEFICIAMENTO DA GRAFITA	27
3.3 FLOTAÇÃO	29
3.3.1 Aspectos gerais.....	29
3.3.2 Atuação dos reagentes na flotação mineral.....	29
3.3.3 Principais fatores influentes na flotação de grafita	32
3.4 REAGENTES TENSOATIVOS	33
3.4.1 Aspectos gerais.....	33
3.4.2 Propriedades físico-químicas dos coletores apolares como reagentes da flotação	35
3.4.2.1 Óleos minerais.....	35
3.4.2.2 Óleos vegetais e seus subprodutos: Perspectivas nas aplicações como reagentes coletores na flotação	39

3.4.3	Formação e utilização de coletores a partir da transesterificação de óleos vegetais ..	45
3.5	ÓLEO DE SOJA	46
3.5.1	Aspectos gerais.....	46
3.5.2	Composição química da semente de soja	47
4	METODOLOGIA	50
4.1	MATERIAIS	50
4.1.1	Minério de grafita	50
4.1.2	Óleo de soja vegetal	50
4.1.3	Biodiesel	51
4.1.4	Outros reagentes	53
4.2	PROCEDIMENTOS	53
4.2.1	Caracterização do biodiesel.....	53
4.2.1.1	Cromatografia gasosa por ionização de chama (GC-FID)	53
4.2.1.2	Espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)	53
4.2.1.3	Índice de acidez do biodiesel	54
4.2.2	Caracterização das amostras minerais	54
4.2.2.1	Distribuição granulométrica	54
4.2.2.2	Difração de raios-x (DRX)	55
4.2.2.3	Espectroscopia de fluorescência de raios-x (FRX)	55
4.2.2.4	Determinação de carbono grafítico elementar (LECO-CSA05V).....	55
4.2.2.5	Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)	57
4.2.3	Estudo da concentração mineral e da eficiência dos reagentes coletores	57
4.2.3.1	Flotação	57

4.2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)	59
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	61
5.1.1 Perfil graxo por cromatografia gasosa (GC-FID) e Índice de Acidez.....	61
5.1.2 Espectroscopia infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR).....	64
5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS	66
5.2.1 Distribuição granulométrica da grafita	66
5.2.2 Difração de raios-x (DRX).....	69
5.2.3 Fluorescência de raios-x (FRX).....	70
5.2.4 Determinação do carbono grafítico elementar (LECO-CSA05V).....	73
5.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)	74
5.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO MINERAL E DA EFICIÊNCIA DOS REAGENTES COLETORES	76
5.3.1 Flotação	76
5.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-x (XPS)	81
6 CONCLUSÃO	86
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
8 ANEXOS	96

1 INTRODUÇÃO

A grafita é conhecida como um dos minerais não-metálicos com maior diversidade de aplicação no mundo. A partir desse mineral, é possível fabricar produtos que estão presentes desde a área da Medicina, por exemplo, à área de alta tecnologia da Engenharia de Materiais.

O grafeno é um exemplo de material obtido através da lixiviação química da grafita natural. A utilização do grafeno e subprodutos deste material, auxiliam, por exemplo, a medicina regenerativa, por meio da sua capacidade de biosensibilidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade, reportados por estudos *in vitro* (PRABHAKAR e ARUN, 2019). Além da área médica, o grafeno é utilizado como base para a fabricação de nanomateriais hibridizados, supermateriais com propriedades como a alta condutividade elétrica, resistência térmica, leveza, impermeabilidade, entre outras características (YE *et al.*, 2019).

As características multidisciplinares do grafeno impulsionam pesquisas científicas sobre esse material desde o ano de 2004, especialmente no segmento da nanotecnologia. Entre os materiais com estrutura bidimensional, o grafeno destaca-se como um dos mais versáteis, permitindo sua modificação superficial; além dos diversos tipos morfológicos que esse material pode ser obtido, como por exemplo, o grafeno 3D, nanofolhas, nanoplacas. Dessa forma, amplia-se a sua aplicação e utilização do grafeno em diferentes áreas, a Engenharia, Aeroespacial, Medicina, entre outras (TIWARI *et al.*, 2020).

A demanda global pela grafita comercial do tipo *flake* para ser aproveitada com sucesso na obtenção do grafeno exige uma alta pureza mineral, ou seja, alto teor de carbono grafítico. Nesse sentido, a técnica da flotação encontra-se como o principal meio industrial para a concentração da grafita. As características mineralógicas, os tipos de minerais de ganga, além das condições operacionais do próprio beneficiamento interferem na eficiência da concentração da grafita.

As reservas de grafita natural podem ser classificadas de acordo com algumas propriedades, além do próprio teor de carbono grafítico. O nível de cristalinidade, a granulometria e o formato das partículas minerais (em floco/*flake*, em veio/*lump* ou

amorfa) também podem ser adotados como critérios de classificação da grafita. O maior mercado para os concentrados de grafita entre os anos de 2013 e 2018 foi a China, representando cerca de 45% da demanda desse mineral em relação ao consumo global (TIWARI *et al.*, 2020).

O Brasil é um dos principais países detentores de reservas de grafita, e encontra-se também na terceira posição do *ranking* de nações que mais produzem concentrados desse minério, com cerca de noventa e cinco mil toneladas anuais produzidas. As principais reservas de grafita brasileira do tipo *flake* encontram-se nos municípios de Itapeçerica, Salto da Divisa e Pedra Azul, no estado de Minas Gerais.

A flotação é um dos métodos de concentração da indústria mineral, e tal técnica utiliza-se das partículas minerais em polpa aquosa, permitindo-as se ligarem de forma seletiva às bolhas de ar, formando então, agregados partícula-bolha, que são posteriormente transportados em uma fase de espuma. Os processos intermediários da flotação ocorrem segundo condições hidrodinâmicas adequadas. As diferentes interações entre bolhas de ar e partículas com diferentes níveis de hidrofobicidade influenciam na flotação do minério (WILLS, 2016; SILVA, 2018). Desta maneira, a seletividade do processo de flotação é potencializada pela hidrofobização da superfície das partículas de uma espécie por adsorção de reagentes coletores, e/ou pela hidrofilização de partículas de outra espécie por adsorção de reagentes depressores. A grafita por ser um exemplo de mineral naturalmente hidrofóbico, apresenta facilidade em ser concentrada através do método por flotação, por exemplo, apenas com a adição de coletores ou extensores de cadeia e reagentes espumantes.

A flotação de grafita vem sendo realizada tradicionalmente com o uso dos coletores hidrocarbonetos líquidos derivados do petróleo, como a querosene e o óleo diesel, com alto fator poluente e de impacto ambiental. Os reagentes depressores mais utilizados nesse processo de concentração são o silicato de sódio, o quebracho, o ácido tânico e o amido; além da atuação de espumantes como o óleo de pinho e o metil isobutil carbinol (MIBC). Os compostos hidrocarbonetos mencionados possuem baixa solubilidade e, conseqüentemente, baixa dispersão na polpa de minério, dificultando o carácter da “molhabilidade” seletiva, um fator determinante para a eficiência da flotação.

De forma paralela à utilização de reagentes com elevado carácter poluente na flotação, novas alternativas de coletores vêm sendo estudadas e testadas, como as fontes oleaginosas vegetais, de menor impacto ambiental e advindas de fontes reaproveitáveis e limpas, apresentando níveis de eficiência semelhantes, e idealmente, com preços comerciais equiparáveis. Além disso, novos métodos permitem o aumento da seletividade dos óleos coletores quando há o contato bem-sucedido entre partícula-bolha, por meio da micro e nanoemulsificação prévia desses reagentes (MOURA *et al.*, 2019; NEITZKE, 2020). Tais reagentes alternativos já são realidade no beneficiamento mineral, sendo empregados, por exemplo, de forma conjunta ou não com os coletores já tradicionalmente utilizados, buscando reduzir o consumo de fontes poluentes e custos. Além disso, existem maneiras de utilização integral desses compostos na flotação, demonstradas em pesquisas com o carvão e o minério de ferro, como exemplos principais.

Nesse sentido, explorando as condições de flotação mencionadas para o minério grafítico e a relevância de se obter métodos alternativos e eficientes na concentração desse mineral, este trabalho se propôs empregar sistemas em três situações distintas: com a utilização dos coletores biodiesel (formado a partir de óleo vegetal de soja) e querosene (reagente padrão) e sem a presença de reagente coletor. A fim de se verificar a eficiência desse processo, após a caracterização mineral, foram realizados estudos de concentração através de testes em bancada, com amostras de minério grafítico da região de Salto da Divisa (MG). A eficiência dos coletores padrão e alternativo foram avaliados pelos seguintes parâmetros: teor de grafita no concentrado e no rejeito final, recuperações mássicas e metalúrgicas e composição química dos concentrados de cada grupo.

Esta pesquisa visa contribuir para uma nova estratégia no beneficiamento da grafita por meio da flotação, verificando a eficiência de um novo coletor alternativo advindo de uma fonte oleaginosa transesterificada, abundante, sustentável e economicamente viável no Brasil, a soja.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Verificar a eficiência do biocombustível produzido a partir do óleo vegetal de soja, atuando como reagente coletor alternativo na flotação de minério grafítico da região de Salto da Divisa/MG.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterização química e mineralógica das amostras de minério grafítico.
- Caracterização química do biodiesel formado a partir do óleo de soja, a ser empregado como coletor na flotação de grafita.
- Estudos de concentração em flotação de bancada para verificar a eficiência do coletor alternativo, comparando-o com os ensaios utilizados com o coletor padrão de grafita, a querosene, e ensaios sem reagente coletor.
- Avaliação química do concentrado e do rejeito da flotação, verificando-se a eficiência do coletor alternativo proposto em relação ao reagente padrão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 GRAFITA

3.1.1 Aspectos Gerais

A grafita é um dos alótropos cristalinos do carbono e seu carácter estrutural em camadas bidimensionais com anéis hexagonais de carbono, confere a esse mineral propriedades singulares e atrativas para diversos segmentos industriais (Figura 3.1) (TIWARI *et al.*, 2020). A grafita possui características metálicas e não-metálicas, tornando-a bastante versátil quanto à sua aplicação (YE *et al.*, 2019). As propriedades metálicas, por exemplo, oferecem alta resistência térmica, e condutividade elétrica; e as características não-metálicas, conferem à grafita propriedades lubrificantes, de maleabilidade, dentre outras (MUKHERJEE; REN; SINGH, 2018; WANG *et al.*, 2019). Dessa maneira, a grafita está presente na formulação de materiais refratários, baterias, células de combustível, componentes elétricos, cadinhos, lubrificantes, revestimentos, eletrodos, tintas, agentes dessulfurantes, entre outros exemplos (WANG *et al.*, 2019).

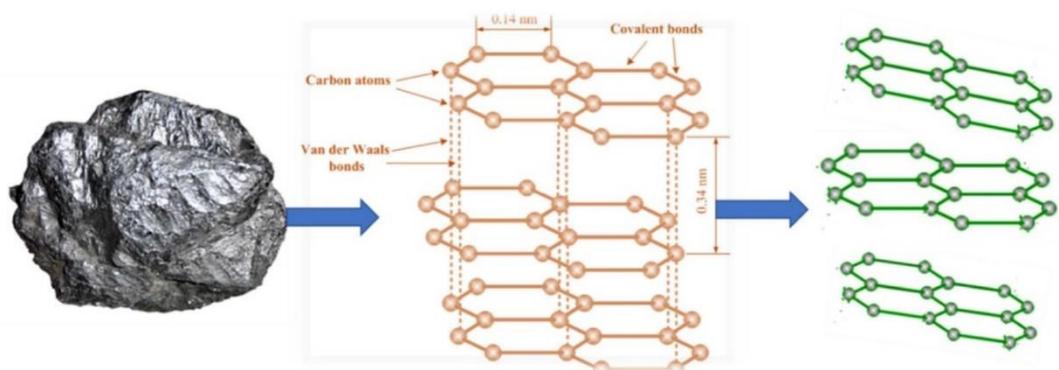


Figura 3.1 - Modelo do arranjo atômico da grafita em anéis hexagonais de carbono e configuração estrutural do seu alótropo – o grafeno (TIWARI *et al.*, 2020).

O arranjo cristalino do minério gráfitico configurado em folhas bidimensionais amplamente espaçadas e ligadas fracamente de forma covalente são úteis para aplicações

lubrificantes, de maleabilidade, por exemplo, além do carácter natural da hidrofobicidade da grafita. Ainda, as ligações covalentes entre os átomos de carbono permitem que o seu quarto elétron de valência fique livre para mover-se sob os átomos, contribuindo para a sua propriedade de condutividade; por outro lado, as ligações de van der Waals, conferem à grafita a propriedade de resistência (BARMA *et al.*, 2019).

3.1.2 Ocorrência da grafita natural

A ocorrência da grafita natural é devida à metamorfose de sedimentos carbonáceos orgânicos, como resultado da reação entre os compostos de carbono e fluidos hidrotermais ou magmáticos na crosta terrestre (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016). A grafita natural pode ser encontrada em diferentes escalas, em grandes massas ou em veios, distribuídas uniformemente sobre rochas metamórficas, compostas principalmente por quartzitos, calcários, gnaisses, xistos, pegmatitos, entre outros (WANG, HAO *et al.*, 2016).

A grafita natural pode ser classificada, comercialmente, em três tipos: grafita em flocos ou *flake*, grafita em veio ou *lump*, e grafita microcristalina ou amorfa. De acordo com a morfologia, têm-se diferentes graus de hidrofobicidade natural desse mineral, que irão variar principalmente a partir do nível de cristalinidade e propriedades de cada uma. A grafita em flocos ou *flake* possui o maior grau de cristalinidade dentre todas. Os produtos ou materiais derivados da grafita natural podem variar em aplicabilidade ou função, de acordo com o tipo morfológico da grafita derivada (BARMA *et al.*, 2019).

A flotabilidade da grafita em floco ou *flake* é superior às demais, devido ao seu alto grau de cristalinidade e também ao maior tamanho dos cristais em sua constituição. A grafita *flake* ocorre como partículas planas, isoladas ou tipo-prato, e podem ser classificadas com base no tamanho dos flocos e no seu teor de carbono grafítico, que pode variar em média entre 5% a 30%. Geralmente, a grafita em floco com tamanho médio de partícula de $+150\mu\text{m}$ é considerado grossa, enquanto àqueles com tamanho de partícula $-0.150\mu\text{m}$ é considerada fina. A demanda industrial pela grafita *flake* de tamanho grande é significativamente maior do que a de menor tamanho, devido a suas propriedades

específicas, como excelente lubrificação e boa condutividade térmica (BARMA *et al.*, 2019).

3.1.3 Fontes de carbono nos minérios grafíticos

A grafita mineral é encontrada na natureza carregada com diferentes impurezas, que vão variar de acordo com o seu tipo, formação ou origem, sendo as principais: o carbono orgânico, os carbonatos, grafítico ou elementar, e o carbono amorfo.

O uso industrial e comercial da grafita requer apenas o carbono grafítico ou carbono elementar. Nesse sentido, Ribeiro (2016) expõe algumas metodologias que tornam possíveis delimitar de forma adequada o tipo de carbono presente na amostra mineral, de acordo com a sua origem.

A diferenciação do “carbono amorfo” para o carbono grafítico pode ser feita através da técnica de difratometria por raios- X, por exemplo, ou por testes de separação densitária, ou com o uso de agentes oxidantes fortes para formar o ácido grafítico, os quais reagem somente com o carbono elementar. Em contrapartida, a determinação do carbono orgânico pode ser feita pela oxidação do elemento em alta temperatura ou pela ação de agentes oxidantes. Ainda, as quantificações dos carbonatos podem ser medidas pelas técnicas de caracterização, como a difração de raios-X, a fluorescência de raios-X, a espectroscopia de plasma, por exemplo (RIBEIRO, 2016).

3.1.4 Principais reservas e produtores de grafita natural no mundo

Segundo os dados do *U.S. Geological Survey* (2020), a demanda pela grafita natural vêm crescendo consideravelmente desde 2013, sofrendo flutuações no consumo mundial. A China é o país que se destaca na lista dos maiores produtores e fornecedores do mundo, detentora de cerca de 60% da produção de grafita, sendo que deste total, aproximadamente 60% corresponde à grafita do tipo *flake* (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 – Produções e reservas mundiais de grafita.

	Produção Mineral		Reservas
	2018	2019	
Estados Unidos	-	-	-
Áustria	1.000	1.000	-
Brasil	95.000	96.000	72.000.000
Canadá	40.000	40.000	-
China	693.000	700.000	73.000.000
Alemanha	800	800	-
Índia	35.000	35.000	8.000.000
Coréia do Norte	6.000	6.000	2.000.000
Madagascar	46.900	47.000	1.600.000
México	9.000	9.000	3.100.000
Moçambique	104.000	100.000	25.000.000
Namíbia	3.460	3.500	-
Suécia	16.000	16.000	600.000
Paquistão	14.000	14.000	-
Rússia	25.200	25.000	-
Sri Lanka	4.000	4.000	-
Tanzânia	150	150	18.000.000
Turquia	2.000	2.000	90.000.000
Ucrânia	20.000	20.000	-
Vietnã	5.000	5.000	7.600.000
Zimbábue	2.000	2.000	-
Outros	200	200	-
Média Total			
Global:	1.120.000	1.100.000	300.000.000

Fonte: Adaptado de *U.S. Geological Survey* (2020).

A China, como a maior produtora mundial de grafita, elevou sua produtividade em 2019 em relação ao ano de 2018, em aproximadamente 1%. No caso do Brasil, ocupando o terceiro lugar desse mesmo *ranking*, houve também o aumento da produtividade em torno de 1%, de 2018 a 2019, registrando cerca de noventa e seis mil toneladas anuais de grafita produzidas em 2019. Desde 2017 e 2018, grandes depósitos de grafita iniciaram a sua produção em países como Madagascar e no norte de Moçambique com um depósito de alto teor; além da Namíbia, e na região centro-sul da Tanzânia (U.S GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

O Brasil ocupa a terceira posição do *ranking* em relação a reserva mineral, com cerca de setenta e dois milhões de toneladas de grafita. A Turquia possui a maior reserva mundial desse mineral, com noventa milhões de toneladas; e, em segundo lugar, a China com setenta e três milhões de toneladas.

Durante o primeiro semestre de 2019, o preço do minério grafítico tipo *flake* sofreu uma redução, semelhante ao ano de 2017, devido a um excedente na oferta mundial. Dessa maneira, algumas empresas de grafita diminuíram sua produção na tentativa de minimizar o impacto no preço dessa *commodity* (U.S GEOLOGICAL SURVEY, 2020).

A Agência Nacional de Mineração (ANM) expôs no Sumário Mineral de 2014 a lista das principais regiões cobertas pelos depósitos mais explorados no Brasil, sendo estes concentrados no estado de Minas Gerais, os municípios de Itapeçerica, Salto da Divisa e Pedra Azul – produções conduzidas pela empresa Nacional de Grafite LTDA., que detém aproximadamente 96% da produção brasileira total.

Em segundo lugar, e em menor escala (2%), a empresa JMN Mineração S/A participa da lista, com depósitos de grafita localizados no município de Mateus Leme em Minas Gerais. Concomitantemente, a empresa Extrativa Metalquímica S/A em Maiqueneque na Bahia, é responsável por cerca de 2% da produção interna de grafita.

A Província grafítica Bahia-Minas é onde situam-se os principais depósitos do país, pertencente ao grupo Orógeno Araçuaí, sendo este subdividido em dois grandes domínios tectônicos: um externo e outro interno (Figura 3.2) (PEDROSA-SOARES *et al.*, 2006; BRITO *et al.*, 2018).

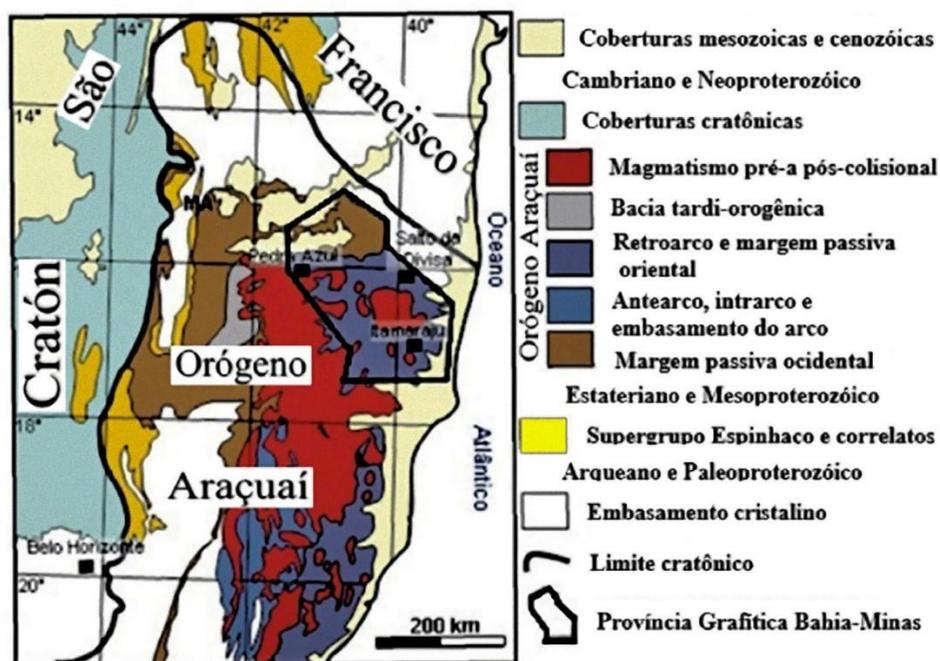


Figura 3.2 – Delimitação da Província Grafítica Bahia-Minas no mapa geotectônico do Orógeno Araçuai (BRITO *et al.*, 2018).

De acordo com os autores (BRITO *et al.*, 2018), o primeiro domínio externo do Orógeno Araçuai, região ocidental e extremo setentrional, é caracterizado como uma faixa de dobramentos e empurrões até o limite oriental do Cratón do São Francisco. Nessas delimitações estão esculpidos os segmentos da Serra do Espinhaço e as chapadas do norte e nordeste do estado de Minas Gerais. O segundo domínio, o interno, e o seu núcleo metamórfico-anatético são abundantes em rochas graníticas e rochas metamórficas que variam de anfibólitos a granulitos. São nessas regiões que ocorrem as rochas da Província Grafítica Bahia-Minas, situada no extremo nordeste do Orógeno Araçuai.

Brito *et al.* (2018), discorrem sobre os aspectos litológicos da Província Grafítica Bahia-Minas, região nordeste (Figura 3.3), compondo as seguintes mineralizações principais: biotita gnaisses, granada-biotita gnaisses, grafita-biotita gnaisses, grafita gnaisses, silimanita-grafita xisto, granitoides e pegmatitos produtos da migmatização, além das coberturas aluvionares.

Os depósitos grafíticos ocorrem litologicamente de forma sequencial e estrutural rítmica, paralelos entre si, delimitando-se entre uma faixa bem definida na direção NW-SE em

Minas Gerais, que gradativamente sofre uma inflexão N-S em direção ao Estado da Bahia (BRITO *et al.*, 2018).

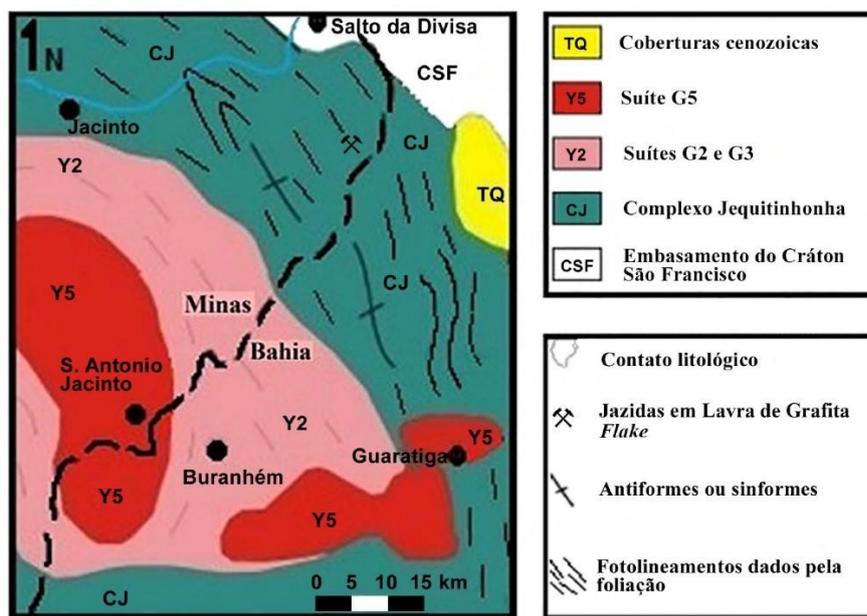


Figura 3.3 - Porção NE da Província Gráfica Bahia-Minas; em verde (CJ) gnaisses do Complexo Jequitinhonha (BRITO *et al.*, 2018).

Os gnaisses pertencentes ao Complexo Jequitinhonha têm em geral um aspecto de cor cinza a branco, granulação média, ocorrendo bandamento como a variação composicional com leucossoma, predominantemente quartzo-feldspático e melanossoma, com grafita e sillimanita ou biotita, granada e cordierita (PEDROSA *et al.*, 2000).

Brito *et al.* (2018) complementam as informações geológicas de Pedrosa-Soares *et al.* (2000), de que a porção ígnea do gnaisse migmatito é constituída predominantemente por granitos e pegmatitos, produtos da fusão parcial durante o metamorfismo, e eventualmente apresentando o mineral gráfitico, especialmente nas bordas. Na proximidade dessas zonas de cisalhamento regionais, a grafita gnaisse apresenta aspecto xistoso e ângulo de mergulho alto. Entretanto, à medida que se afastam dessas zonas ou bordas ocorrem a predominância de feições migmatíticas, com cristais de grafita de maior diâmetro.

A diversidade litológica da Província Bahia-Minas advém do ambiente de sedimentação, caracterizado como marinho raso, com deposição gradativa da fração de areia para a fração de argila. A bacia sedimentar que, em geral possibilitou a ocorrência de grafita gnaisse, provavelmente foi restrita; contudo, é considerada uma fonte abundante de matéria orgânica de origem continental. O alto grau de metamorfismo durante a orogênese, aliado à intensa percolação e interação de fluidos anatéticos, possibilitou o crescimento dos cristais de grafita tipo *flake* nessa região (BRITO *et al.*, 2018).

As jazidas de grafita da região de Salto da Divisa-MG estão disseminadas principalmente em gnaisses, sendo que a grafita xistosa ocorre em menor grau. De acordo com Dias (2012), o mineral ocorre em camadas ou lentes frequentemente intemperizadas, com espessura de dezenas de centímetros, intermediadas entre gnaisses e quartzitos. A rocha apresenta granulação média a grossa e é composta por grafita, quartzo, caulinita, micas, feldspatos, cordierita e silimanita e, ocasionalmente, pirita. A morfologia predominante é a microscópica lamelar do tipo *flake*, apresentando uma granulometria de média a grosseira (acima de 500µm até 1000µm) e com percentuais de carbono grafítico que podem atingir até 20% (BELÉM, 2006; BRITO *et al.*, 2018).

3.1.5 Principais usos e aplicações da grafita

A grafita vêm sendo muito explorada em pesquisas devido à sua estrutura cristalina, características metálicas e não-metálicas, combinadas com a versatilidade de se obter diferentes tipos de produtos advindos desse mineral. A grafita permite a formação de compósitos com propriedades distintas, como os polímeros e nanopartículas metálicas. A estrutura bidimensional da grafita, seu carácter anfifílico, além das boas características mecânicas, ópticas e de condutividade elétrica, fazem com que esse mineral esteja presente em diversas áreas, como por exemplo: na biomedicina, farmacologia, engenharia e na tecnologia de materiais (ZHANG *et al.*, 2016; ZHU *et al.*, 2011).

As propriedades metálicas da grafita, advindas de sua estrutura, oferecem alto poder de condutividade elétrica e térmica. Em paralelo, as propriedades não-metálicas da grafita destacam-se: a do seu carácter lubrificante, excelente clivagem, resistência térmica

elevada e a inércia química, por exemplo (MUKHERJEE; SINGH, 2018; WANG *et al.*, 2019). Devido às suas características singulares, a grafita pode ser utilizada em diversas aplicações, como na fabricação de refratários, baterias, células de combustível, componentes elétricos, cadinhos, lubrificantes, revestimentos, eletrodos, tintas, agente dessulfurante, entre outros usos (FISCHBEIN; DRNDIĆ, 2008; WANG *et al.*, 2019).

Dentre todas as aplicações com o uso da grafita, destaca-se o material grafeno e seus subprodutos. A estrutura atômica hexagonal de átomos de carbono, a partir de uma única camada de grafita, obtêm-se o material grafeno. Cada átomo de carbono no grafeno é do tipo sp^2 hibridizado, contendo três ligações, relacionadas a diferentes átomos de carbono vizinhos. A hibridação do tipo sp^2 é uma combinação de orbitais s , p_x e p_y . Na fase hexagonal, três átomos distintos de carbono estão ligados fortemente por ligações covalentes a cada átomo de carbono, e todos eles são essencialmente hibridações sp^2 , resultando em um elétron livre para cada átomo de carbono. Esta característica é responsável pela propriedade excepcional de condutividade do grafeno. Além disso, o orbital p_z desse material interpreta um papel importante no comportamento físico-químico do grafeno; e sua estrutura circular entre os anéis hexagonais permite uma propriedade de condutividade térmica singular muito atrativa para a Ciência de Materiais (Figura 3.4) (TIWARI *et al.*, 2020).

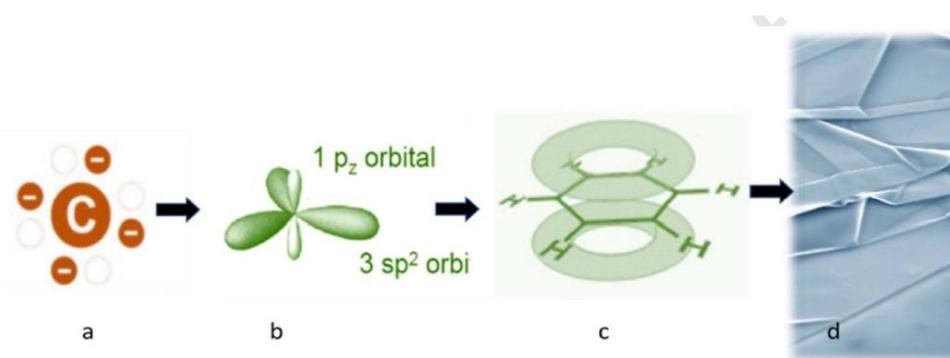


Figura 3.4 – (a, b, c) O aspecto fundamental do grafeno: átomo de carbono, orbitais, ligações químicas; (d) imagens de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da única camada de grafeno (TIWARI *et al.*, 2020).

O grafeno também possui excelentes características ópticas, térmicas e mecânicas; sendo que por meio de estudos, verificou-se que até 2,3% da luz branca é absorvida por cada

camada de grafeno com uma reflectância inferior a 0,1% ou seja, uma camada singular de grafeno é altamente transparente ao longo desta, além de possuir um alto grau de flexibilidade (FLYNN, 2015). Ainda, há uma relação linear entre a absorbância e o número de camadas de grafeno; e, conseqüentemente, à medida que o número de camadas no grafeno aumenta, a absorbância também cresce rapidamente. Assim, observou-se através de um estudo de Flynn (2015) que em temperatura ambiente, uma única camada de grafeno pode demonstrar uma condutividade térmica de 3000 a 5000 $\text{Wm}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Dessa maneira, tais características singulares do grafeno conferem a esse material grandes contribuições à Engenharia de Materiais e à Nanotecnologia. Aplicações de sucesso do grafeno na indústria já são realidade, como por exemplo: em filmes de condução transparentes, ultra sensores químicos, filmes ultrafinos de transistores, coberturas anti-corrosivas, diodos orgânicos emissores de luz, componentes micro e nanoeletrônicos, entre outros usos (TIWARI *et al.*, 2020; TIWARI *et al.*, 2018).

3.2 O BENEFICIAMENTO DA GRAFITA

A etapa de concentração mineral, incluindo a grafita, exige três condições imprescindíveis: liberabilidade, diferenciabilidade e separabilidade dinâmica. A primeira etapa é obtida pelo estágio da fragmentação, intercaladas pela separação granulométrica para o minério grafitico. Em seguida, a separabilidade está associada tanto aos mecanismos dos instrumentos de flotação, quanto na seleção dos reagentes e suas formas de atuação na polpa mineral (BULATOVIC, 2014). O desafio no beneficiamento da grafita é encontrar o ponto ideal de moagem, a fim de maximizar a conservação dos “*flakes*” desse minério e otimizar a etapa da concentração por flotação que utiliza das propriedades ideais de superfície mineral e molhabilidade.

O circuito geral do beneficiamento da grafita demonstrado pela Figura 3.5, envolve as seguintes etapas: a amostra mineral é levada a primeira etapa da moagem em barras, e, após essa cominuição, segue-se para o primeiro estágio da flotação (1) (comumente utilizam-se células de flotação). O circuito continua com a classificação granulométrica à úmido do primeiro produto da flotação (1), sendo que o *oversize* irá passar novamente

por um estágio de cominuição em barras, e a fração *undersize* é encaminhada diretamente para a segunda flotação (2), obtendo um concentrado final e rejeito final nesse estágio. Retomando-se à segunda moagem da grafita, têm-se, após, o que seria a segunda flotação dessa fração mineral (3), resultando em um concentrado final 02. Ainda, pode haver a necessidade de um terceiro estágio de cominuição (moinho de barras), para obter uma granulometria ainda mais fina que será tida como a alimentação de um terceiro estágio de flotação (4), gerando um concentrado e um rejeito final.

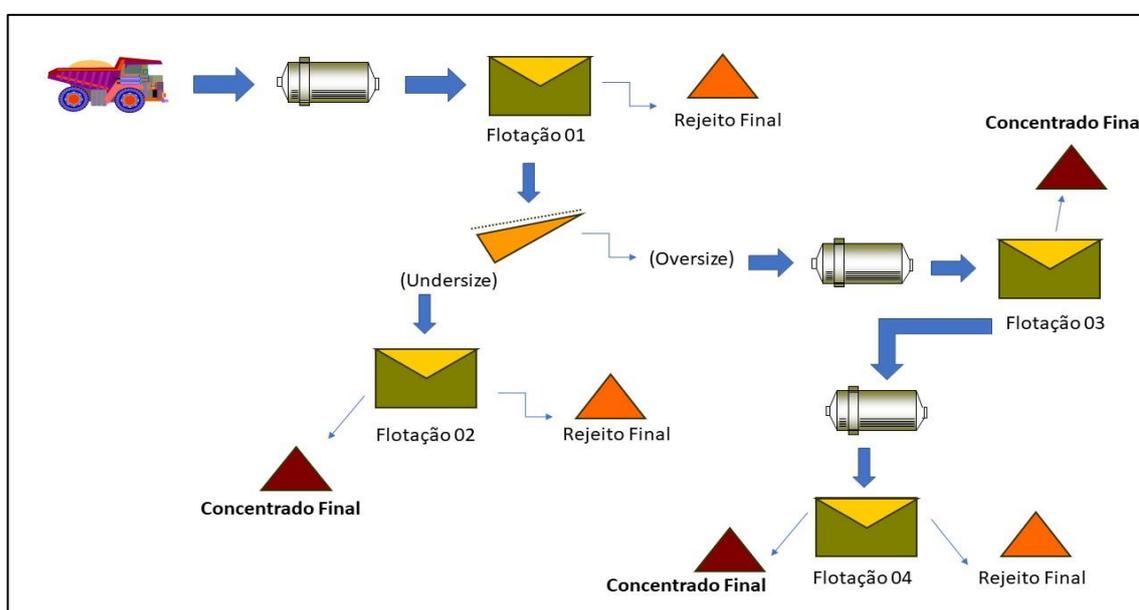


Figura 3.5 – Circuito geral do beneficiamento de mineral grafitico.

A grafita é considerada um mineral naturalmente hidrofóbico, assim como a molibdenita, o talco, a pirofilita, o ouro nativo, e alguns tipos de carvões; a separação destes exemplos pode ser obtida, em teoria, apenas pela passagem do fluxo de ar através da suspensão aquosa entre as duas espécies durante a flotação. Assim, as partículas hidrofóbicas seriam carregadas pelo ar, e as hidrofílicas permaneceriam em suspensão (BULATOVIC, 2014). Contudo, para o exemplo da grafita, mesmo com a sua natureza hidrofóbica, o carácter lubrificante ou a oleosidade intrínseca a ela, torna-a difícil de ser separada seletivamente das partículas hidrofílicas da ganga; perdendo, pois, a característica da diferenciabilidade nesse processo (ASLAN *et al.*, 2008).

Nesse cenário, adota-se para a flotação de minério grafitico o emprego de certos grupos de reagentes extensores de cadeia, comumente utilizados e com pouca variabilidade nessa

seleção, tendo em vista à sua eficácia e reprodutibilidade atestadas pela indústria da grafita nas últimas décadas (BULATOVIC, 2014).

Desta maneira, atualmente os principais reagentes coletores ou extensores de cadeia utilizados na flotação de minério grafitico são a querosene e o óleo diesel (BULATOVIC, 2014). Dentre os espumantes mais comuns encontram-se o óleo de pinho, em primeiro lugar, seguido do reagente metil isobutil carbinol (MIBC) (VERAS *et al.*, 2014). Os depressores mais utilizados são: o silicato de sódio, o quebracho, o ácido tânico e o amido; além dos reguladores de pH, como o carbonato de sódio, a cal ou a soda cáustica (RAVICHANDRAN *et al.*, 2012).

3.3 FLOTAÇÃO

3.3.1 Aspectos Gerais

A liberabilidade das partículas da grafita ocorre quando as rochas metamórficas passam por estágios de cominuição no beneficiamento mineral; permitindo-as, então, estarem em granulometrias adequadas. Contudo, a grande quantidade de impurezas orgânicas e minerais da ganga associadas exigem o emprego de técnicas como a flotação para concentrar esse tipo mineral, método já amplamente utilizado e de grande eficiência em escala industrial. (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016; PENG *et al.*, 2017; WANG, HAO *et al.*, 2016).

O mecanismo de separação por flotação é baseado na diferença de propriedades superficiais, onde as espécies hidrofóbicas são seletivamente separadas das espécies hidrofílicas, sendo que reagentes específicos são utilizados para manipular o caráter hidrofílico/hidrofóbico dos minerais envolvidos (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016). Segundo os mesmos autores, o processo de flotação da grafita é amplamente utilizado com bons níveis de recuperação e eficiência, pelo fato de que a grafita já possui um caráter natural de hidrofobicidade nos seus planos de clivagem. Contudo, a alta tendência ao estado oxidativo superficial desse mineral, afeta algumas particularidades do seu processo de flotação, como os mecanismos de adsorção dos coletores. A oxidação

da superfície de minerais naturalmente hidrofóbicos é comum e, em geral, é intensificada pela etapa de cominuição com a moagem, que antecede à etapa de concentração (CHEN *et al.*, 2017; GUI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017).

Durante o processo de flotação da grafita, o mineral é flotado até a interface ar-líquido e, então, coletado na espuma, enquanto as impurezas hidrofílicas da ganga permanecem na polpa. Apesar do seu alto carácter de hidrofobicidade, a flotabilidade da grafita geralmente é aprimorada pela adição de reagentes da flotação, como espumantes, coletores e agentes depressores e/ou dispersantes (ÇUHADAROĞLU; KARA, 2018).

Comercialmente, a grafita tipo *flake* é considerada melhor em relação aos outros tipos morfológicos, a grafita em veio e a microcristalina; pois, além da alta cristalinidade da *flake*, o tamanho dos seus cristais é superior, e o grau de hidrofobicidade também é mais elevado, e este fator influencia também o grau de flotabilidade (PENG *et al.*, 2017; ZHANG, CANCAN *et al.*, 2016). Desta maneira, a grafita em flocos obtém, em geral, uma boa resposta ao processo de flotação. No entanto, apesar do aspecto da boa flotabilidade natural, é quase impossível obter a grafita-floco com alta pureza, apenas por meio da flotação convencional (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016; LU *et al.*, 2001; ASLAN *et al.*, 2008). Esse fato deve-se principalmente à natureza oleosa da grafita, em que há uma transição ou carreamento de minerais da ganga em direção à espuma – efeito da mistura de partículas finas dessas impurezas com os flocos da grafita, durante o processo de aeração da polpa na flotação (ASLAN *et al.*, 2008).

Nesse sentido, a flotação é um processo industrial que requer a diferenciação da superfície mineral entre àquela espécie que deseja ser flotada e colhida na espuma, e às outras que permanecerão em suspensão aquosa na polpa. Desta forma, torna-se necessário a seletividade do processo para que essa concentração seja eficaz. Ainda que a grafita seja naturalmente hidrofóbica, faz-se necessário o uso de reagentes coletores ou extensores de cadeia para que ocorra a adsorção na interface líquido-ar do mineral, além do uso de reagentes espumantes, facilitando a aeração do sistema de flotação.

3.3.2 Atuação dos reagentes na flotação mineral

Tendo em vista que a flotação requer uma boa seletividade para agir sob a superfície mineral, permitindo melhores recuperações do concentrado, faz-se necessário então, o uso de reagentes que irão facilitar ou promover tal processo. A forma de atuação de cada componente adicionado à polpa mineral irá conferir, em conjunto, a capacidade de adsorção ou concentração de agentes ativos na superfície mineral da forma mais seletiva possível.

A presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas, denominados modificadores ou reguladores, possuem papéis diversos sob a superfície mineral, controlando as diferentes características interfaciais. Algumas destas ações, têm-se como exemplo: o ajuste de pH do sistema e do potencial eletroquímico da polpa, o controle da dispersão, ou como um facilitador na atuação de um determinado coletor, quando um ou mais minerais são imunes à ação desse reagente (função depressora) (LOBATO, 2019; SILVA, 2018; BULATOVIC, 2014).

Na flotação da grafita e do carvão não oxidado, empregam-se a querosene ou o óleo diesel como agentes coletores mais comuns. Em alguns casos, os coletores são empregados apenas para intensificar a ação da espécie ativa mineral, devido à presença dos minerais da ganga ou impurezas, o que resultaria em uma maior recuperação do concentrado na flotação, como é o caso dos extensores de cadeia utilizados na flotação de grafita (LOBATO, 2019).

Nesse sentido, os reagentes coletores são aqueles que atuam na interface sólido-líquido, modificando a superfície mineral, antes hidrofílica, e tornando-a hidrofóbica. Há duas classificações para esses reagentes com modos de atividade distintas: o grupo de coletores ionizáveis, que são representados por moléculas de estrutura complexa e de carácter anfifílico, adsorvendo-se na superfície mineral. Paralelamente, existem os não-ionizáveis que em geral são insolúveis em água, e sua ação consiste em formar um filme fino sob a superfície mineral, recobrando-a, e tornando-a mais hidrofóbica – sendo este último, o exemplo da grafita (SILVA, 2018).

Os espumantes são surfatantes não iônicos, e em geral, pertencentes à classe dos álcoois ou dos éteres. O óleo de pinho, o mais utilizado na flotação da grafita, é um álcool cíclico (α -terpineol), principal constituinte ativo desse óleo, sendo obtido através de espécies de pinus, como o *Pinus australis* e o *Larix europeu*. Outro espumante frequentemente utilizado na flotação de grafita, o metil isobutil carbinol (MIBC ou MIBCOL) é um álcool de cadeia ramificada (LOBATO, 2019).

Além desses exemplos, alguns reagentes da flotação são imiscíveis em água, perdendo, pois, a seletividade ou acesso desses componentes às interfaces sólido/líquido e líquido/gás, intrínsecas para a eficiência da flotação. Nestes casos, além da aplicação de emulsificantes, a combinação de reagentes coletores que possuem maior dispersibilidade e solubilidade já foi empregada com sucesso juntamente com os coletores tradicionais de querosene e óleo diesel na flotação de minerais naturalmente hidrofóbicos, como o carvão, por exemplo (GUI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017, CHEN *et al.*, 2017).

3.3.3 Principais fatores influentes na flotação de grafita

A formação mineral da grafita ocorre por meio da fusão lenta e progressiva de impurezas, fator responsável pela forte conexão dos minerais da ganga à estrutura cristalina do minério grafítico (KIM *et al.*, 2003). O arranjo cristalino da grafita confere ao mineral um hábito perfeito e acentuada clivagem, paralela às suas camadas, fazendo com que durante as etapas de cominuição do minério haja uma facilidade no destacamento dessas “placas” ou camadas umas das outras, e conseqüentemente, conferindo-a um bom caráter de maleabilidade e lubrificação (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016).

Nesse sentido, durante a formação da grafita os minerais da ganga são depositados entre essas camadas destacáveis da estrutura cristalina do minério grafítico ou por agrupamentos (denominados *clusters*), e tais impurezas podem ser associadas de duas formas: mecanicamente incorporadas na superfície dos flocos de grafita, ou presas entre os flocos de grafita adjacentes (intercaladas) por meio de *clusters* (CHEHREH CHELGANI *et al.*, 2016; KIM *et al.*, 2003). Neste último caso, a adesão das impurezas

da ganga na estrutura grafítica ocorre de forma mais intensa, devido à textura desses agrupamentos *clusters* que estão ligados fortemente à superfície da grafita em floco. Assim, a eficiência da flotação da grafita está intrinsicamente ligada à eficiência da etapa de britagem e moagem, à medida que a boa liberabilidade dos minerais acessórios ou de ganga ligados a fase mineral grafítica ocorra da forma esperada.

Tratando-se de um mineral naturalmente hidrofóbico como o carvão, os coletores tradicionalmente utilizados na flotação de grafita, como a querosene e o óleo diesel, atuam nos sítios hidrofóbicos da superfície da partícula de grafita ligando-se através de pontes de hidrogênio. Entretanto, a presença de oxigênio na composição química dessas formações mineralógicas, tornam a superfície da grafita, em específico, susceptível à rápida ação oxidativa, e este fator dificulta a adsorção dos reagentes coletores a base de hidrocarbonetos oleosos (GUI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017). Ainda, a cominuição, etapa que antecede à flotação de grafita, contribui para a oxidação da superfície mineral.

Outros aspectos específicos a serem considerados como influentes na flotação estão relacionados aos outros tipos de reagentes empregados no processo e suas características físico-químicas, como comportamento reológico (viscosidade), estrutura molecular, entre outras características. Os próximos capítulos contemplam os reagentes, em especial para este estudo com os coletores, trazendo informações sobre suas propriedades específicas que influenciam a flotação.

3.4 REAGENTES TENSOATIVOS

3.4.1 Aspectos gerais

Os coletores são reagentes modificadores da superfície mineral, atuantes na interface sólido-líquido, tornando-a mais hidrofóbica. A estrutura química desses reagentes pode variar, mas em geral, sua constituição advém de moléculas orgânicas, apresentando carácter anfifílico, ou seja, contêm um grupo polar e outro grupo apolar. Os coletores mais utilizados na flotação da grafita são os hidrocarbonetos não iônicos, sendo o mais

eficaz dentre todos, a querosene, seguida do óleo diesel (ÇUHADAROĞLU; KARA, 2018).

O uso de reagentes apolares é comum na flotação de minérios. Devido à heterogeneidade das superfícies dos minerais, as gotas finamente dispersas dos reagentes apolares primeiramente irão permanecer ligadas nas superfícies menos hidratadas do mineral (GLEMBOTSKII *et al.*, 1970). Portanto, emulsões finamente dispersas e uniformes podem ser empregadas juntamente aos óleos coletores para aumentar o número provável de colisões com as partículas minerais, e permitir a interação do reagente coletor na superfície mineral de forma mais eficaz (LOBATO, 2019).

Outra característica influenciável no estudo de coletores na flotação refere-se à relação entre a constituição química dos reagentes com a estrutura cristalina dos minerais. A reação entre as moléculas dos hidrocarbonetos líquidos é influenciada por forças de mesma ordem e de mesma natureza em relação às moléculas dos hidrocarbonetos na estrutura cristalina dos minerais (PEREIRA, 2004). Tal fato deve-se à molécula do reagente apolar na camada adjacente à superfície do mineral que interage com a superfície e a camada das moléculas de hidrocarboneto acima dela. Com isso, ao elevar-se a energia de adsorção entre as moléculas do hidrocarboneto, a energia de sua interação com a estrutura cristalina também aumenta.

Segundo Seitz & Kawatra (1986), uma possível explicação para a tendência à associação de compostos a base de hidrocarbonetos com outros compostos portadores de oxigênio (como as estruturas cristalinas dos minerais), está associada à alta probabilidade de orientação paralela das cadeias longas nessas moléculas. A maior influência na interação entre moléculas de hidrocarbonetos é exercida pelas forças de van der Waals, e em produtos de petróleo contendo alcatrões e outros compostos portadores de oxigênio, a associação pode ser influenciada por ligações de hidrogênio e por interações entre moléculas polarizadas. Contudo, segundo Wang *et al.* (2017), quando a superfície da partícula mineral encontra-se oxidada, como na maioria dos processos de flotação para a grafita e o carvão, por exemplo, a adsorção pelo coletor de hidrocarboneto é retardado pelo efeito do filme de hidratação na interação sólido-líquido.

Em relação à ação dos coletores sob os reagentes espumantes, Leja (1982) afirma que a adesão seletiva de uma partícula hidrofóbica à uma bolha de ar em uma célula de flotação

constitui a ação mais importante desse processo. Nesse sentido, são necessários três estágios cruciais para que haja a eficiência dessa adesão, seguindo a ordem: o afinamento da camada líquida que separa a partícula e a bolha; a ruptura da camada sob afinamento (até uma faixa denominada *filme negro*), seguida pelo estabelecimento de uma adesão partícula/bolha; e, por último, a remoção de água, afastando-se do filme negro, expandindo-o (mas não excedendo o perímetro de contato). O tempo requerido para se estabelecer tal adesão partícula-bolha é conhecido como *tempo de indução* (LEJA, 1982). No caso de superfícies minerais naturalmente hidrofóbicas, porém, oxidadas, o filme de hidratação interfacial atrapalha a adsorção de hidrocarbonetos como o dedecano, advindos de óleos como a querosene, pois a oxidação gera grupos hidrofílicos nos sítios da superfície da partícula mineral, além de não contribuírem para a dispersabilidade desses reagentes (GUI *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

3.4.2 Propriedades físico-químicas dos coletores apolares como reagentes da flotação

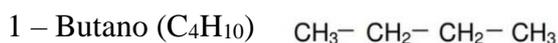
3.4.2.1 Óleos Minerais

O óleo diesel e a querosene (óleos combustíveis) são considerados os principais reagentes coletores de caráter apolar utilizados na flotação da grafita. Esses hidrocarbonetos contêm baixa solubilidade e, conseqüentemente, baixa dispersão no sistema aquoso da polpa de flotação. Sua aplicação é pouco eficiente, pois para que haja a “molhabilidade” seletiva é necessário que a gotícula de óleo diesel ou de querosene se choque de forma bem orientada em relação à partícula mineral. Na prática, a fixação química dos óleos apolares ocorre por meio de gotas sob a superfície mineral, exigindo também um consumo maior do coletor e, possivelmente, uma parcela desses óleos é descartada na espuma, o que facilitaria a contaminação do meio ambiente (GLEMBOSTKII *et al.*, 1970; PEREIRA, 2004; SHIA *et al.*, 2015).

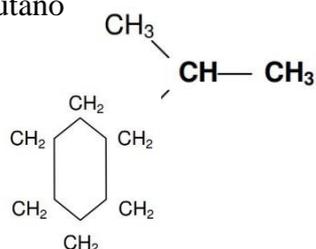
Os óleos combustíveis possuem uma composição complexa e diversificada, destacando-se os hidrocarbonetos e seus derivados, principalmente os hidrocarbonetos parafínicos, e

estes dividem-se em compostos de cadeia aberta ou fechada, ou hidrocarbonetos de estrutura cíclica. Na primeira classe, encontra-se, ainda, o grupo das parafinas (saturados) ou denominados alcanos; já a segunda classe é ocupada pelos hidrocarbonetos insaturados (possuem ligações duplas e/ou triplas). Os hidrocarbonetos cíclicos saturados são os naftenos ou polimetilenos; além disso, esses compostos cíclicos possuem um anel benzênico, denominados compostos aromáticos. Outro grupo de hidrocarbonetos cíclicos (heterocíclicos) possuem outros átomos além do elemento carbono no anel aromático, sendo os mais comuns: enxofre, nitrogênio ou oxigênio (PEREIRA, 2004). A composição química principal desses hidrocarbonetos é a base de dodecanos, compostos menos seletivos para atuarem no mecanismo de adsorção interfacial na superfície da partícula mineral (GUI *et al.*, 2017). As representações desses compostos:

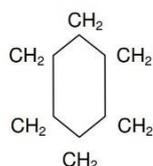
- Parafinas



2 - Isobutano



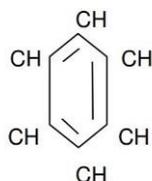
- Naftenos



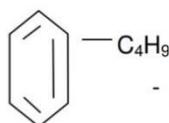
1. Ciclohexano (hexametileno – C_6H_{12})

- Hidrocarbonetos Aromáticos:

1. Benzeno (C_6H_6)

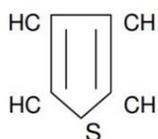


2. Butilbenzeno ($C_{10}H_{14}$)

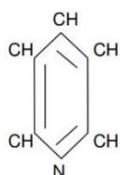


- Hidrocarbonetos heterocíclicos

1. Tiofeno

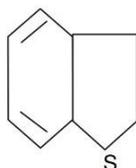


2. Piridina



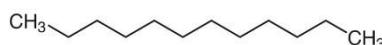
- Compostos Heterocíclicos

1. Benzotiofeno



- Alcanos

1. Dodecanos



Conhecer a estrutura molecular desses óleos é necessário, à medida que o aumento de ramificações nos hidrocarbonetos está relacionado também ao aumento da viscosidade desses óleos e à sua capacidade de atuação como coletor. Além disso, a variação da posição de anéis aromáticos na cadeia carbônica da estrutura molecular dos óleos apolares gera influência sobre o comportamento reológico destes. Além da densidade, a propriedade reológica pode ser tão influente quanto à dispersibilidade dos coletores sob a fase aquosa na polpa em flotação, influenciado, pois, a recuperação do concentrado final. Contudo, a composição de hidrocarbonetos dos coletores a base de óleo são influenciáveis pelo carácter oxidativo em que se encontra o estado da superfície da partícula mineral a ser flotada (WANG *et al.*, 2017; GUI *et al.*, 2017).

Os óleos brutos são divididos em frações na indústria de refinaria, de acordo com uma determinada faixa de ebulição, obtendo assim, diferentes produtos derivados do petróleo demonstrados pela Tabela 3.2 (SEITZ & KAWATRA, 1986). Os valores das temperaturas de ebulição são baseados na mudança ou alteração do comportamento reológicos desses óleos, ou seja, seu carácter viscoso. Além disso, a densidade específica desses óleos está entre uma faixa de 0,75 a 1,00, sendo que as frações de maior valor de densidade contêm também maiores quantidades de hidrocarbonetos de alto peso molecular.

Tabela 3.2 – Tipos de produtos derivados do petróleo

A - Gasolina natural	D - Destilados pesados
Gás natural	1. Óleos minerais pesados
B - Destilados leves	2. Óleos de flotação pesados
1. Gasolina de automóvel	3. Graxas
2. Naftas solventes	4. Óleos lubrificantes*
3. Querosene	E - Resíduos
4. Óleos de aquecimento leves	1. Óleos lubrificantes*
C - Destilados intermediários	2. Óleos combustíveis
1. Óleos combustíveis pesados	3. Petrolatum
2. Óleos combustíveis diesel	4. Asfaltos
3. "Gas oils"	5. Óleos para estradas
	6. Coque de petróleo

*Designações de óleos lubrificantes são baseadas na viscosidade e comportamento da viscosidade com a temperatura.

A faixa compreendida pelos “destilados leves” são aqueles produtos de baixa faixa de temperatura de ebulição. Nessa etapa, uma fração leve de hidrocarbonetos com C5-C6 é gerada, juntamente com uma fração nafta (temperatura de ebulição entre 93–204°C). Nessa faixa incluem-se: nafta (produto intermediário entre a gasolina e a querosene), óleos refinados, combustível de automóveis, solventes de petróleo, querosene e combustível para aeronaves (PEREIRA, 2004).

Os “destilados intermediários” são produtos de média faixa de ebulição, entre as temperaturas 204-343°C. Tais produtos são usualmente misturados junto ao alcatrão para redução da sua viscosidade, transformando-os em óleos combustíveis comerciais. Os óleos combustíveis são tidos como compostos parafínicos, isoparafínicos, aromáticos e naftênicos, ligados a hidrocarbonetos derivados de enxofre, nitrogênio e oxigênio – ainda presentes nas operações de refinamento. Por fim, a classificação “destilados pesados” contém produtos entre altas temperaturas de ebulição (343-566°C), como por exemplo: óleos lubrificantes C20-C70, óleos pesados e pastas (PEREIRA, 2004).

As moléculas dos óleos apolares, os hidrocarbonetos líquidos, não são compostas por grupos solidofílicos, dificultando-as de se manterem bem afixadas quimicamente na superfície mineral, especialmente se esses reagentes se deparam com uma superfície mineral oxidada, onde os coletores de hidrocarbonetos como seus compostos de dodecanos encontram-se com os filmes de hidratação, desfavorecendo sua adsorção interfacial, além de possuírem baixa dispersibilidade na interface sólido-líquido. Contudo, o emprego de emulsificantes ou a combinação de compostos a base de ésteres de alguns ácidos graxos de óleos orgânicos como o ácido oleico durante a flotação favorece a adsorção seletiva na superfície mineral, podendo compensar a ausência desses grupos solidofílicos na estrutura molecular dos coletores apolares, facilitando a dispersão das gotículas de óleo coletor, a molhabilidade da superfície interfacial, e/ou aumentando a energia interfacial livre que favorece a adsorção do coletor a base de óleo (LIAO *et al.*, 2020; WANG *et al.*, 2017; GUI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

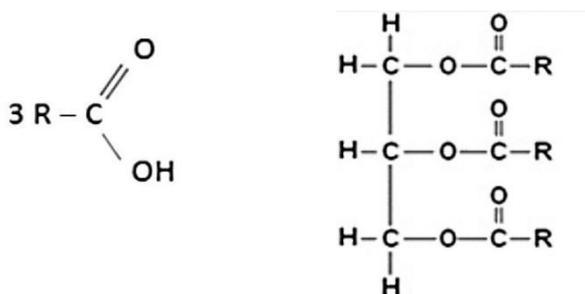
A querosene é tida como a principal fonte coletora na flotação da grafita, e até então é a que apresenta os melhores resultados na recuperação final do concentrado. Entretanto, buscou-se com essa pesquisa avaliar um coletor alternativo à querosene, por meio de uma fonte oleaginosa vegetal abundante no país, de alto consumo e valor agregado no Brasil. O óleo de soja utilizado na produção de biodiesel pode refletir em um caminho alternativo sustentável, e com boas perspectivas em relação ao custo-benefício, níveis de eficiência e de seletividade para a recuperação de minério de grafita.

3.4.2.2 Óleos Vegetais e seus subprodutos: Perspectivas nas aplicações como reagentes coletores na flotação

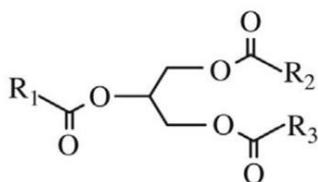
Óleos e gorduras vegetais provenientes da indústria de alimentos e também advindos de subprodutos de outras indústrias como a celulose, já são empregados com sucesso na forma de coletores da flotação de alguns minerais, como por exemplo: carvão, apatita, fluorita (minerais levemente solúveis). Em casos mais recentes, o uso de produtos das reações de transesterificação, onde se formam biocombustíveis, também são utilizados

com sucesso como coletores na flotação de minerais com carácter hidrofóbico natural (CARVALHO *et al.*, 2020; XIE; HAN; TAI, 2017; ZHU *et al.*, 2020).

A constituição de óleos e gorduras vegetais dá-se principalmente de triésteres de glicerila (triglicerídeos) e ácidos graxos livres. As representações químicas desses compostos (ZHANG; MADBOULY, 2015):



Ácido Graxo 2- Triglicerídeo (triésteres de glicerila)



3- Típica estrutura de óleos vegetais (R_1 , R_2 , R_3 representam as ligações de ácidos graxos)

Os óleos vegetais são produtos constituídos principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécies vegetais. A composição desses óleos é diversificada, abrangendo também menores quantidades de outros lipídeos, dentre eles: fosfolipídios, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres. Os óleos vegetais também podem ser classificados como ésteres formados entre compostos como a glicerina e diferentes ácidos graxos, contendo de 8 a 24 carbonos, e de 0 a 7 ligações duplas carbono-carbono, dependendo do tipo de semente e das condições climáticas de cada plantação (Tabela 3.3) (ZHANG; MADBOULY, 2015).

Tabela 3.3 – Grau de insaturação, composição de óleos vegetais mais comuns

	Ligações Duplas	Composição de Ácidos Graxos (%)				
		<u>Palmítico</u>	<u>Esteárico</u>	<u>Oleico</u>	<u>Linoleico</u>	<u>Linolênico</u>
<u>Castor</u>	3	1,5	0,5	5	4	0,5
<u>Milho</u>	4,5	10,9	2	25,4	59,6	1,2
<u>Linhaça</u>	6,6	5,5	3,5	19,1	15,3	56,6
<u>Oliva</u>	2,8	13,7	2,5	71,1	10	0,6
<u>Palma</u>	1,7	42,8	4,2	40,5	10,1	-
<u>Soja</u>	4,6	11	4	23,4	53,3	7,8
<u>Canola</u>	3,9	4,1	1,8	60,9	21	8,8

Fonte: (ZHANG; MADBOULY, 2015).

Segundo PEREIRA & BRANDÃO (1991), as características dos ácidos graxos constituintes dos triglicerídeos têm importância fundamental nos mecanismos de adsorção de coletores na superfície de alguns tipos minerais; contudo, os ácidos carboxílicos necessitam da solubilização – o que ocorre geralmente por meio da saponificação. Zhu *et al.* (2019) cita que a composição desses lipídeos dos óleos vegetais, em geral, é abundante em ácidos graxos monoinsaturados, poli-insaturados e de ácidos graxos saturados nas matérias-primas (Tabela 3.4) (ZHANG; MADBOULY, 2015).

Outro aspecto fundamental na análise de coletores para a flotação é a dispersibilidade. A dispersibilidade do coletor de óleo em solução está principalmente relacionada a sua tensão interfacial entre óleo-água. Quando se reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água pode-se efetivamente promover a difusão das gotículas de óleo na superfície da partícula mineral como na grafita e no carvão, e melhorar a eficiência da flotação (LIAO *et al.*, 2020).

Tabela 3.4 – Ácidos graxos mais comuns na composição de óleos vegetais

Ácidos Graxos	Fórmula	Estrutura
Caprílico	$C_8H_{16}O_2$	
Palmítico	$C_{16}H_{32}O_2$	
Estearíco	$C_{18}H_{36}O_2$	
Oleico	$C_{18}H_{34}O_2$	
Linoleico	$C_{18}H_{32}O_2$	
Linolênico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Ricinoleico	$C_{18}H_{34}O_3$	
α -Eleosteárico	$C_{18}H_{30}O_2$	
Vernólico	$C_{18}H_{32}O_2$	

Fonte: (ZHANG, CHAOQUN; MADBOULY, 2015).

Em geral, a predominância de ácidos oleicos (insaturados) é desejável na composição de óleos vegetais para atuarem como coletores, e a proporção destes ácidos graxos podem ser intensificados após o processo de hidrogenação ou transesterificação dos óleos vegetais, conforme estudos (CARVALHO *et al.*, 2020; BAROI; DALAI, 2014; OKORO; SUN; BIRCH, 2017). Em uma análise cinética e de dispersão, as moléculas de ácido oleico são absorvidas na interface óleo-água rapidamente na polpa de flotação, pois estas diminuem a tensão interfacial óleo-água e aumentam a energia livre interfacial, portanto, aceleram a dispersão – fator intrínseco para a adsorção de coletores oleosos na flotação (LIAO *et al.*, 2020).

Em relação à composição dos óleos vegetais, existem indicadores que irão direcionar o estudo desses reagentes para atuarem como coletores na flotação. O primeiro, o índice de acidez é um parâmetro importante para determinar a quantidade de ácidos graxos livres presentes no óleo. O índice de acidez é expresso em teor de ácido oleico na composição dos óleos, sendo este um parâmetro químico utilizado pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA, 1999) para determinar a qualidade de óleos e gorduras. Segundo a ANVISA, o índice de acidez para os óleos vegetais refinados (comestíveis), como àqueles advindos da semente de soja, canola, milho e girassol, por exemplo, é expresso em gramas de ácido oleico por cem gramas da amostra de óleo. O máximo determinado para o consumo humano é de 0,3%; e para óleos não refinados, como azeites

de dendê, gergelim, oliva e babaçu, o teor máximo de acidez aceitável corresponde a 1% (ANVISA, 1999).

Assim como os ácidos graxos para serem utilizados como coletores necessitam do processo de saponificação com soda cáustica, gerando sabões solúveis de sódio, o processo de transesterificação também permite que óleos vegetais sejam utilizados como coletores, a partir dos produtos dessa reação, mas este último se dará por meio da formação de produtos triésteres. Neste último exemplo, têm-se ainda boas perspectivas para os óleos vegetais constituírem-se como matérias-primas para formação de biocombustível, e então, serem empregados como coletores renováveis para a flotação.

A tendência mundial em perseguir óleos vegetais de fontes variadas como coletores na flotação vêm ganhando destaque, principalmente porque tais óleos podem ser obtidos de variados processos industriais, como a indústria da celulose ou alimentícia e o seu uso reciclado; ou seja, abre-se uma possibilidade de reaproveitamento da função desses óleos vegetais e, conseqüentemente, agrega-se também o seu valor econômico (GUIMARÃES *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2005; SIS & CHANDLER, 2003).

A utilização de óleos vegetais para síntese de biocombustível já é realidade no mundo, e novos métodos de síntese de biodiesel a partir desses óleos puros e/ou reciclados estão sendo explorados e desenvolvidos (BAROI; DALAI, 2014; OKORO; SUN; BIRCH, 2017; ZHU *et al.*, 2020). Além do aspecto de sustentabilidade, fontes oleaginosas vegetais são conhecidas pelo seu alto teor de ácido oleico. Embora essa característica não seja interessante para a qualidade do biodiesel em si (afetando o seu rendimento como combustível), esse fator torna-se importante para a performance do óleo vegetal transesterificado atuando como coletor na flotação de diversos minerais. Tendo em vista que a composição e número de hidroxilas em ácidos oleicos é significativa, e estas interagem fortemente com as moléculas de água, favorecendo as ligações de hidrogênio responsáveis pela adsorção de coletores na superfície de minerais hidrofóbicos (CARVALHO *et al.*, 2020; OKORO *et al.*, 2017; HAYYAN *et al.*, 2013; LI *et al.*, 2018).

Assim como a grafita, em relação à propriedade da hidrofobicidade natural e superfície de partícula que tende à oxidação, o carvão é também um exemplo de mineral flotado de forma semelhante às condições do mineral gráfitico, principalmente em relação ao uso de coletores apolares, como o óleo diesel e a querosene. A baixa seletividade desses

reagentes, especialmente em relação a minérios de baixo teor, demanda um maior consumo de coletores e, conseqüentemente, elevam-se os custos operacionais da flotação (XU *et al.*, 2019; GUI *et al.*, 2017; CHEN *et al.*, 2017).

Em particular, o desenvolvimento de coletores de alta eficiência vem atraindo grande interesse de pesquisadores. De acordo com estudos recentes, os compostos polares (mistura dos hidrocarbonetos com reagentes polares ou ésteres) é a opção que representa melhores resultados de recuperação metalúrgica, até então, na prática. No entanto, os reagentes advindos do petróleo representam um risco ambiental considerável e, por isso estão sujeitos a regulações mais severas quanto ao seu uso no futuro (XIA; YANG; LIANG, 2013).

Diante desse cenário, a combinação de reagentes tradicionais com outros alternativos e mais sustentáveis, vêm demonstrando boas perspectivas e aplicações na indústria mineral, refletindo muitas vezes em um efeito sinérgico entre eles. Resultados semelhantes a respeito da eficiência de coletores apolares também foram obtidos em uma combinação de ácido alifático e óleo diesel, bem como outras misturas com ésteres, como o ácido α -furanacrílico (XING *et al.*, 2017; CEBECI, 2002; GUI *et al.*, 2017).

Estudos apontam o ganho de eficiência na flotação de minerais hidrofóbicos como o carvão, a partir da combinação entre compostos oleosos a base de hidrocarbonetos, como a querosene, com ácidos graxos de ésteres, como o ácido α -furanacrílico. De acordo com Gui *et al.* (2017), os cálculos de eletronegatividade demonstram que as ligações -COOH no ácido α -furanacrílico possuem uma eletronegatividade mais forte, enquanto as ligações C=C possuem eletronegatividade mais baixa. As ligações -COOH e grupos funcionais contendo cinco anéis de oxigênio, como no caso do C=C, desempenham um papel fundamental na ligação de hidrogênio, levando a uma diminuição na potencial zeta de minerais hidrofóbicos oxidados após a adsorção do ácido α -furanacrílico.

Nos últimos anos, simulações de dinâmica molecular (MD sigla em inglês) têm sido amplamente utilizadas para investigar as interações entre as moléculas coletoras e a superfície mineral em sistemas de flotação, bem como suas estruturas de adsorção (ZHANG *et al.*, 2009; CHAI *et al.*, 2009; GAO *et al.*, 2015). Com base nas simulações MD, verificou-se que a adição de um reagente orgânico oleoso, com alta concentração de ácido oleico juntamente com um hidrocarboneto do petróleo promovia a propagação das

moléculas de óleo e, conseqüentemente, aumentava-se a hidrofobicidade em minerais como o carvão de baixo teor. O mecanismo de adsorção para coletores polares e não polares na superfície da grafita contendo oxigênio também foi alvo de estudo, obtendo-se efeitos sinérgicos e potencializantes dessa mistura de reagentes, simulados por meio de testes MD (XIA *et al.*, 2019a; XIA *et al.*, 2019b; LIU *et al.*, 2019; GUI *et al.*, 2017).

Nos últimos vinte anos, o uso de biodiesel como coletor é estudado como fonte alternativa para substituir o óleo diesel querosene, tradicionalmente aplicados na flotação de carvão mineral (LIU *et al.*, 2019; XU *et al.*, 2018; XIA *et al.*, 2019; XIA *et al.*, 2013).

3.4.3 Formação e utilização de coletores a partir da transesterificação de óleos vegetais

Assim como as reações de saponificação de óleos vegetais foram empregadas com sucesso para formar coletores na flotação de fosfatos exemplificadas no subtítulo anterior, as reações de transesterificação, formando ésteres ou biocombustíveis, são promissoras para minerais como a grafita e o carvão. A reação é representada a seguir:

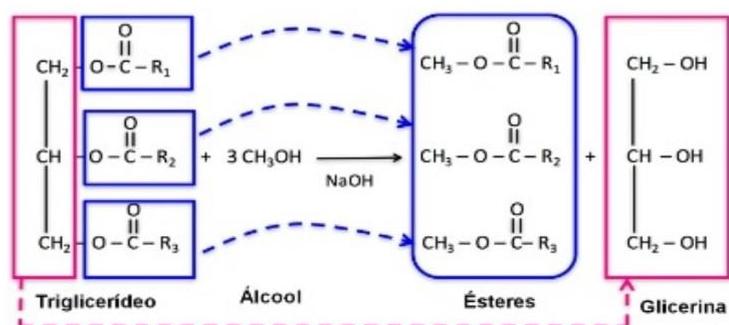


Figura 3.6 – Representação da reação de transesterificação.

A partir da porção triglicerídica dos óleos vegetais, juntamente com um álcool simples (etanol ou metanol) em meio a um catalisador ácido ou básico ou enzimático (por exemplo, o hidróxido de sódio) formam-se então, como produtos da reação: os triésteres ou biocombustível, além do subproduto, a glicerina, de acordo com a representação da Figura 3.9. O biodiesel é composto por uma longa cadeia de ácidos graxos, é renovável, possui baixa viscosidade em relação aos óleos vegetais brutos e já foi empregado com

sucesso como coletor na flotação de carvão (ZHU *et al.*, 2019; XIA *et al.*, 2013; XIE *et al.*, 2017).

Neste trabalho utilizou-se o óleo vegetal de soja para formar o biodiesel, considerando-o dentre as fontes oleaginosas vegetais brasileiras o de melhor custo-benefício e compatível quimicamente, de acordo com o seu perfil graxo a base de ésteres, com ação coletora potencial para flotar um mineral hidrofóbico como a grafita. As condições de preparo da reação são descritas no capítulo de experimentação.

3.5 ÓLEO DE SOJA

3.5.1 Aspectos Gerais

A semente de soja pertence à família das Leguminosas, subfamília *Papilionaceae*. A soja é considerada um dos grãos mais cultivados e consumidos no mundo, devido à sua diversificada aplicação direta e/ou indireta – desde a indústria de alimentos até a produção de biodiesel, por exemplo. A soja possui um carácter proteico elevado (cerca de 25% a 45%), e a composição de óleo na semente está entre 18% a 23% (PRAYTAP *et al.*, 2012).

O óleo de soja é responsável por cerca de 25% do consumo de óleos/gorduras no mundo. A utilização da soja é feita principalmente após a retirada de seu óleo, e a partir daí têm-se a porção da semente que servirá na nutrição animal. Outras aplicações da soja envolvem-na integralmente para a produção de alimentos, como alguns tipos de fermentados ou secos, o leite de soja, cereais, temperos, entre outros. A porção oleosa da semente de soja pode ser utilizada na fabricação de cosméticos e outros farmacêuticos, plásticos, tintas, pesticidas, como alguns exemplos. Além do recente uso da soja como uma das fontes vegetais para a produção de biodiesel, vêm adquirindo-se grande interesse para o seu cultivo no mundo (PRAYTAP *et al.*, 2016).

Segundo a Tabela 3.5, o cultivo da semente de soja é destaque principalmente nos países, como o Brasil, Estados Unidos, Argentina e China. Juntos, esses países são responsáveis

por cerca de 90% da produção mundial. O Brasil destaca-se como um dos principais produtos de soja no mundo, devido ao clima favorável e a intensa atividade da agroindústria no país. Dentre outras sementes vegetais oleaginosas, como o amendoim e a mostarda, a soja representa a maior porção de cultivo global (53%). O Brasil ainda se destaca na lista, oferecendo condições climáticas favoráveis para o cultivo da semente de soja e é um dos produtos fortes do país nas exportações, com forte impacto positivo na balança comercial e no índice do Produto Interno Bruto (PIB) nacional. Apesar desse legume apresentar características sensíveis em relação ao ambiente e à forma de cultivo, o que pode impactar a sua produtividade, pesquisas com a soja já conseguem desenvolver formas genéticas mais resistentes, como as sementes transgênicas, espécies híbridas e mais adaptativas às variações do ambiente (PRAYTAP *et al.*, 2016; PATHAN & SLEPER, 2008).

Tabela 3.5 – Produção mundial de soja

PAÍS	PRODUÇÃO (em milhões de toneladas)
Estados Unidos	89,5
Brasil	87,5
Argentina	54
China	12,2
Índia	11
Paraguai	8,1
Canadá	5,2
Outros	16,5
TOTAL	284

Fonte: Adaptado de PRAYTAP *et al.*, 2016.

3.5.2 Composição química da semente de soja

A soja é composta por aproximadamente 40% de proteína, 20% de lipídios, 17% de celulose e hemicelulose, 7% de açúcar, 5% de fibra bruta e ainda cerca de 6% de teor de cinza. De acordo com a Tabela 3.6, a variabilidade de ácidos graxos no óleo de soja também é alta. Diversas modificações genéticas das sementes de soja já foram realizadas e adaptadas conforme cada produtor, garantindo à soja um crescente mercado consumidor a cada ano (PRAYTAP *et al.*, 2016). Além disso, a soja possui vantagens econômicas sob a produção de outros óleos mais onerosos, oferecendo em geral uma composição nutricional

semelhante, como os precursores de ômega-03, ômega-06 e fonte de vitamina E (MOUNTS *et al.*, 1986).

Tabela 3.6 – Composição de ácidos graxos no óleo da semente de soja

TIPOS DE ÁCIDOS GRAXOS COMPONENTES	COMPOSIÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS (% peso)	(% em peso)
Ácidos Graxos Componentes	Faixa	Média
Saturados		
Ácido Láurico (ácido dodecanoico)		0,1
Ácido Mirístico (ácido tetradecanoico)	<0,5	0,2
Ácido Palmítico (ácido hexadecanoico)	6 a 12	10,7
Ácido Esteárico (ácido octadecanoico)	2 a 5	3,9
Ácido Araquídico (ácido eicosanoico)	<1	0,2
Ácido Beénico (ácido docosanoico)	<0,5	
TOTAL	10 a 19	15
Insaturados		
Ácido Palmitoleico (ácido delta-9-cis-hexadecénico)	<0,5	0,3
Ácido Oleico	20 a 50	22,8
Ácido Linoleico	38-60	50,8
Ácido Linolênico	2 a 13	6,8
Ácido Eicosenoico	<0,1	
TOTAL		80,7

Fonte: Adaptado de PRAYTAP *et al.*, 2016.

Nas sementes de soja a proporção entre ácidos graxos poli-insaturados/ácidos graxos saturados, e ácidos graxos monoinsaturados/ácidos graxos essenciais (como ácido linoleico/linolênico), além dos isoflavenoides são determinantes para a sua qualidade. Altos índices de ácido linoleico em sementes de soja indicam uma baixa estabilidade oxidativa, além disso, após a saponificação, tal composição geralmente é indesejada para atuar como coletor da flotação. Em contrapartida, a composição de ácido oleico que pode ser benéfica à concentração mineral em superfícies oxidadas naturalmente hidrofóbicas, por permitir maior dispersibilidade das gotículas dos óleos coletores, aumentando sua área de contato interfacial sólido-líquido (LIU *et al.*, 2019; PATIL *et al.*, 2004).

Segundo Lee *et al.*, (2009), a semente de soja ainda é composta por luteína, um carotenoide importante presente na vitamina A, e essa característica possui uma correlação positiva com a composição de ácido oleico na soja; além de uma correlação negativa com a composição de ácido linoleico e ácido linolênico. De acordo com FEHR *et al.* (1992), os fatores genéticos e do ambiente são determinantes para a quantidade e variação na composição do óleo de soja, sendo que essa diversidade de espécies modificadas vem crescendo a cada ano com pesquisas.

4 METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS

4.1.1 Minério de Grafita

As amostras de grafita utilizadas no estudo são provenientes do município de Salto da Divisa em Minas Gerais, sendo estas coletadas a partir da alimentação da primeira moagem de uma planta de beneficiamento, cedidas pela empresa Nacional de Grafita Ltda (Figura 4.10). O minério contém um teor de 5,85% de carbono grafítico e teor de umidade de 6,38%. A amostra global (50kg) foi quarteada e homogeneizada para o preparo de alíquotas de 1,5kg de minério cada, sendo essas utilizadas nas etapas de caracterização e no estudo de concentração.

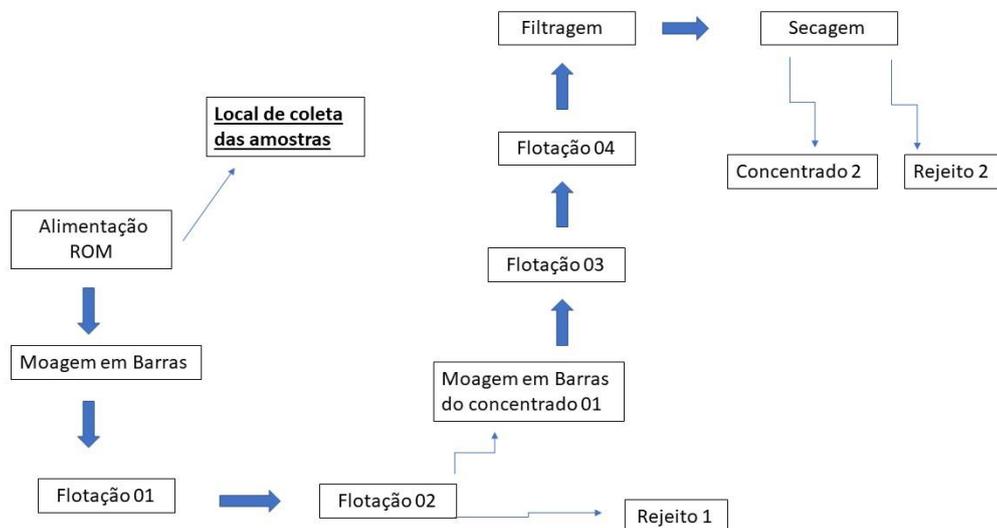


Figura 4.7 - Fluxograma da planta de beneficiamento de grafita com o local de coleta das amostras, cedidas pela empresa Nacional de Grafite Ltda.

4.1.2 Óleo Vegetal de Soja

Cerca de 1L de óleo vegetal de soja comercial, marca “Valeiro”, foi utilizado como matéria-prima para produção do biocombustível a partir de uma reação de transesterificação. A informação nutricional informada na embalagem do produto pela fabricante “Valeiro” está representada pela Tabela 4.7.

Tabela 4.7 – Informações da embalagem do óleo comercial de soja

INFORMAÇÃO NUTRICIONAL		
Porção de 13mL		%VD(*)
<i>Quantidade por porção</i>		
Valor Energético	108Kcal = 454 kJ	5
Carboidratos	0g	0
Proteínas	0g	0
Gorduras Totais	12g, das quais:	22
Gorduras Saturadas	2,0g	9
Gorduras <i>trans</i>	não contém	(**)
Gorduras monoinsaturadas	2,9g	(**)
Gorduras poli-insaturadas	7,1g	(**)
Colesterol	0mg	0
Fibra Alimentar	0g	0
Sódio	0mg	0
Vitamina E	1,7mg	17
*Valores diários de referência, com base em uma dieta de 2.000kcal ou 8.400kJ. Seus valores diários podem ser maiores ou menores dependendo de suas necessidades energéticas. **VD não estabelecido. 100% de óleo de soja refinado geneticamente modificada.		

Fonte: Embalagem comercial óleo de soja Valeiro (2020)

4.1.3 Biodiesel

O preparo do biodiesel foi feito no Laboratório de Processos Químicos da Pontifícia Universidade Católica (PUC Minas), campus Coração Eucarístico em Belo Horizonte/MG. Utilizou-se 1L do óleo de soja comercial para a reação de transesterificação e obter, então, o biodiesel. O rendimento da reação foi de 50%, produzindo-se 500mL de biodiesel.

Previamente à reação de formação do biodiesel, realizou-se o aquecimento do óleo vegetal a 100°C sob agitação constante para filtragem completa e remoção da água. Ao atingir essa temperatura, agitou-se por mais uma hora a amostra para remoção de quaisquer teores de umidade presentes no óleo.

Na etapa seguinte, transferiu-se 1L do óleo de soja para um béquer. O catalisador da reação de transesterificação foi preparado misturando-se 18,3g de hidróxido de sódio (NaOH) com 368mL de etanol, e por fim, reservou-se a mistura. Manteve-se um sistema de agitação mecânica dentro do béquer, deixando-o sob uma agitação vigorosa. Em seguida, realizou-se o controle da temperatura e ao atingir 60°C, a mistura do catalisador (Etanol+NaOH) foi transferida para dentro de um reator, acrescido do óleo de soja, e mantendo-se constantes as medidas de temperatura e agitação. Após uma hora e trinta minutos de reação, transferiu-se a solução para um funil de decantação. Após duas horas, a válvula do funil foi aberta, transferindo primeiramente o subproduto glicerol (fase mais densa) para um recipiente, e o biodiesel manteve-se retido no fundo do funil.

Na fase de purificação, o biodiesel produzido foi recolhido e deixado sob leve agitação com uma resina de troca iônica *Amberlite* à temperatura ambiente, por cerca de uma hora. Tal etapa é importante para a remoção do excesso de catalisador empregado e de glicerol residual também. A proporção utilizada foi de 10g de resina para cada 100mL de biodiesel. Por fim, o biodiesel foi filtrado, armazenado em outro recipiente e identificado (Figura 4.8)



Figura 4.8 – Resultado da reação de transesterificação: formação do biodiesel (fase menos densa) e da glicerina como subproduto (fase mais densa).

4.1.4 Outros Reagentes

A querosene foi utilizada como reagente coletor, marca Êxodo (Anexo I), para efeito comparativo nos estudos de concentração, por ser o reagente coletor industrial padrão de grafita. A grafita também foi flotada sem reagente coletor para o teste em branco. Todos os três ensaios (com coletor padrão de querosene, com coletor de biodiesel e sem reagente coletor) utilizaram a quantidade de 0,5mL de o óleo de pinho como espumante. As quantidades de coletor para os dois grupos comparativos foram as mesmas – 1mL. Todos os ensaios de flotação foram realizados em triplicata.

4.2 PROCEDIMENTOS

4.2.1 Caracterização do Biodiesel

A caracterização da amostra de biodiesel foi necessária para avaliar o resultado da reação de transesterificação e a qualidade do biocombustível formado.

4.2.1.1 Cromatografia Gasosa por Ionização de Chama (GC-FID)

A fim de se analisar a composição química do produto biodiesel obtido, a cromatografia gasosa de alta resolução (GC-FID) foi empregada para a investigação do seu perfil graxo. Foi necessário aproximadamente 100ml de amostra para a condução deste ensaio. O perfil graxo do biodiesel foi realizado pelo Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais. O cromatógrafo a gás HP 7820A utilizado foi equipado com uma coluna NST 100 30m x 0,25mm x 0,25 µm; temperaturas da coluna: 120°C por 2min; 2,5°C/min a 250°C. Injetor: 240°C Split: 1/20. Detector FID: 260°C. Volume de injeção: 1µl).

4.2.1.2 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

Além do perfil graxo do biodiesel, a técnica de Espectrometria Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR) também foi empregada para a caracterização da amostra

de biocombustível, permitindo-se comparar a composição dos seus grupos funcionais em relação à composição química da querosene – o coletor padrão de grafita.

4.2.1.3 Índice de Acidez do Biodiesel

A determinação do índice de acidez da amostra de biodiesel foi obtida por meio da metodologia ASTM D664-18e2 pelo Laboratório de Biocombustíveis do Departamento de Química da UFMG (LEC-UFMG).

O índice de acidez de um óleo é um parâmetro que revela o seu estado de conservação. O índice é definido por um valor, em miligramas, de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1g de amostra. Segundo a Resolução ANP número 45 de 2014, que dispõe sobre o regulamento técnico da especificação do biodiesel, o índice máximo permitido é até 0,5mg KOH/g como referência.

4.2.2 Caracterização das Amostras Minerais

A caracterização da grafita foi necessária para obter conhecimento sobre a amostra empregada no estudo e compará-la com amostras típicas de depósitos de grafita *flake* da região de Salto da Divisa-MG, na Província Bahia-Minas.

4.2.2.1 Distribuição Granulométrica

A distribuição granulométrica da grafita foi feita através do peneiramento combinado, após o quarteamento e homogeneização da amostra global (50kg). Inicialmente, o material foi peneirado à úmido sob agitação mecânica e à vazão constante (1L/min), utilizando-se as peneiras com abertura 0,300mm e 0,150mm e com o corte em 0,038mm. O material fino passante foi sedimentado em outro recipiente por 48 horas e reservado. O material retido nas peneiras foi secado sob a chapa térmica do Laboratório de Tratamento de Minérios (LTM) da UFMG. Após a secagem, efetuou-se o peneiramento à seco. As aberturas das peneiras utilizadas foram (malha em ASTM, em mm): 19,10 (*top size*);

12,50; 9,50; 6,30; 4,76; 3,40; 2,36; 1,70; 1,18; 0,850; 0,600; 0,425; 0,300; 0,212; 0,150; 0,106; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,038.

4.2.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

As amostras de minério de grafita foram caracterizadas mineralogicamente através da técnica de difratometria de raios-X (DRX), de maneira qualitativa e pelo método pó. Os ensaios foram realizados nas seguintes granulometrias: 1,18mm, 0,425mm, 0,212mm, 0,150mm, 0,106mm, 0,075mm, 0,053mm, 0,045mm, 0,038mm e na amostra global pulverizada (Anexo II). Analisou-se de forma semi-quantitativa a amostra global através do método de Rietvelt. O difratômetro utilizado foi o Philips-PANalytical, modelo Empréan, com os detectores tipo proporcional de Xe selado e feixe monocromático a partir do ânodo de cobre ($K\alpha_1 = 1,54056\text{\AA}$).

Os picos identificados para cada fase mineral presente na amostra global foram comparados com os padrões difratométricos das fases individuais disponíveis no banco de dados do *Center of Diffraction Data* (ICDD).

4.2.2.3 Espectrometria por Florescência de Raios-X (FRX)

As análises químicas qualitativas e semi-quantitativas foram realizadas na amostra global de grafita (aproximadamente 50g de minério), por meio da espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX). O equipamento utilizado foi 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 analítico.

4.2.2.4 Determinação de carbono gráfico elementar (LECO-CSA05V)

A determinação de carbono grafítico das amostras de minério de grafita foi realizada por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho, denominado LECO CSA05V, pela empresa GEOSOL Laboratório LTDA. O método baseia-se no princípio de eliminação de uma fase para determinação de 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 de interesse.

O ensaio LECO-CSA05V foi executado em três alíquotas de 1,5kg da amostra de minério de grafita, a fim de se verificar o teor de carbono grafítico informado pela empresa, de 5,85%. Além disso, posteriormente para o estudo de concentração, o ensaio foi necessário para comparar o teor de carbono antes da adsorção do coletor com o teor de carbono nas amostras adsorvidas, após o processo de flotação (verificadas também pelo ensaio com XPS).

Após a flotação, utilizou-se os três grupos amostrais de concentrados para o ensaio LECO-CSA05V, o grupo com o coletor de querosene, com o coletor de biodiesel e sem o reagente coletor. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, sendo, pois dezoito amostras obtidas a partir das flotações, além de três alíquotas da amostra global; totalizando vinte e uma amostras analisadas pelo ensaio LECO-CSA05V para a determinação do carbono grafítico (Figura 4.9).

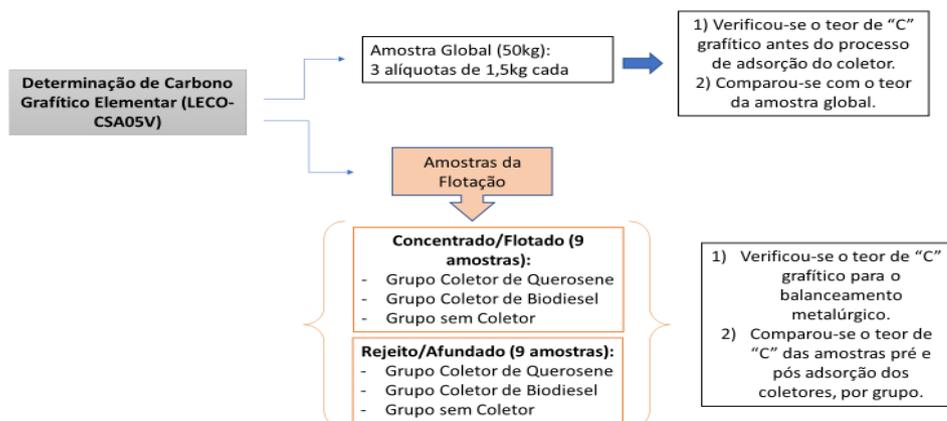


Figura 4.9 – Distribuição e função do ensaio LECO-CSA05V para as amostras de minério de grafita.

4.2.2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva em Energia (EDS)

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

O equipamento utilizado do Centro de Microscopia da UFMG foi o microscópio eletrônico de varredura, modelo JEOL JXA 8900RL WD/ED *Combined Microanalyser* acoplado a 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. Esse equipamento pode ser utilizado com tensões entre 0,2 e 40kV, e possui magnificação entre 40 e 300.000 vezes.

4.2.3 Estudo da concentração mineral e da eficiência dos reagentes coletores

O estudo comparativo sobre os grupos de reagentes coletores utilizados na flotação da grafita envolveram análises dos teores de carbono e de outros elementos das amostras dos concentrados, por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) e pelo analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO-CSA05V). Os resultados foram comparados estatisticamente com os teores e recuperações padrões industriais divulgados pela Nacional de Grafite Ltda.

4.2.3.1 Flotação

Os ensaios de flotação em bancada foram realizados com o objetivo de analisar comparativamente a eficiência de reagentes coletores de querosene (padrão) e de biodiesel (alternativo proposto). Além disso, foi realizado a concentração sem reagente coletor como teste em branco, como terceiro grupo. Os ensaios dos três grupos foram realizados em

triplicata e utilizaram a mesma dosagem do espumante óleo de pinho (0,5ml) em cada; assim como a mesma dosagem de reagente coletor, 1mL para querosene e 1mL para o biodiesel, na etapa *rougher*. Na etapa *cleaner* não houve adição de reagente coletor em nenhum grupo, mas manteve-se a dosagem do espumante em todos. Após o cálculo da densidade do minério e da massa de sólidos, obteve-se a massa ou volume de água necessários para o ensaio de flotação (8,5L). Assim, a concentração volume/volume de óleo de pinho na solução para os ensaios foi de 6×10^{-4} e a dos reagentes coletores foi de $1,2 \times 10^{-2}$.

As dosagens dos reagentes foram utilizadas com base no teste padrão da mesma empresa que cedeu as amostras, e estas foram adequadas proporcionalmente ao volume da cubeta de flotação (10L) disponível no Laboratório de Tratamento Mineral (LTM) da UFMG para a execução dos ensaios. Os parâmetros dos ensaios de flotação adotados estão dispostos na Tabela 4.8 e seguem também as mesmas condições adotadas pela empresa.

Tabela 4.8 - Parâmetros operacionais para os ensaios de flotação em bancada

Parâmetros	Valor
Vazão de ar (NL/min)	2
Tempo de condicionamento do coletor na etapa Rougher (min)	2,5
Tempo de condicionamento do espumante na etapa Rougher e Cleaner (min)	2,5
% Sólidos no condicionamento	50%
% Sólidos na flotação	20%
Agitação	1000
pH	7

Seguindo o percentual de 20% de sólidos, foi realizado inicialmente o teste com o picnômetro para encontrar a densidade do minério ($d = 2,28$), e posteriormente o cálculo das massas de sólidos (aproximadamente 2.140,36g) e de água (8.561,25g) correspondentes. A proporção de 1:4 de reagentes (óleo de pinho + querosene) em relação ao volume da polpa também foi calculada, considerando o volume de água e massa de

sólidos utilizados, 0,5mL e 1mL respectivamente, e seguiram proporcionalmente os mesmos valores adotados pela Nacional de Grafite Ltda.

Adotou-se o fluxograma da concentração de minério grafitico simplificado, segundo a Figura 4.10. Os procedimentos foram baseados na primeira etapa de concentração da planta de beneficiamento de grafita da empresa Nacional de Grafite Ltda, sendo essa a fase em que ocorre a maior recuperação metalúrgica do processo. Para cada ensaio foi realizada previamente a cominuição por meio da moagem com 23 barras, durante 7 minutos. Em seguida, os ensaios de flotação foram realizados em célula Denver de bancada, com cubas de 10L, em temperatura ambiente e pH igual a 7.

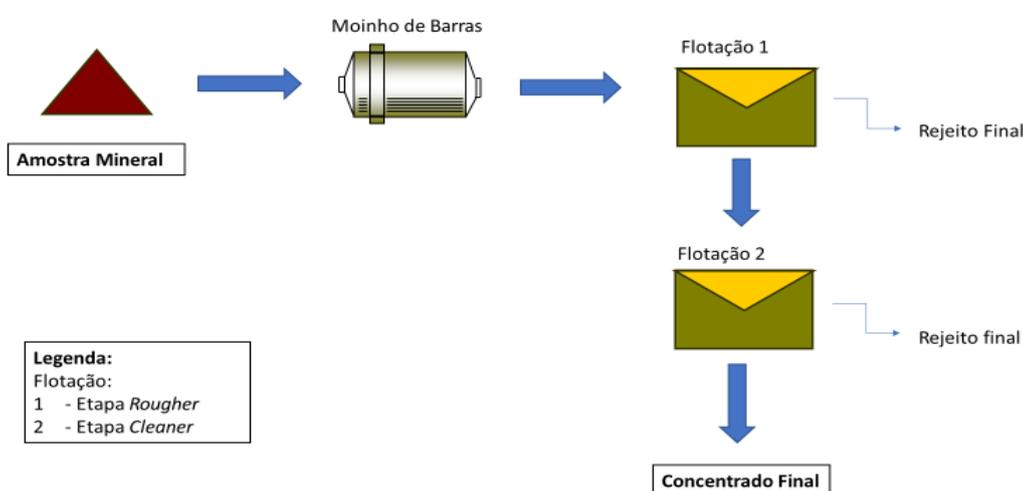


Figura 4.10 – Fluxograma padrão da etapa de concentração da grafita

4.2.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

A verificação da eficiência do coletor de biodiesel em relação ao coletor de querosene baseou-se nas seguintes informações coletadas: os teores de carbono dos concentrados finais e dos rejeitos da flotação por meio do LECO-CSA05V; recuperações em massa e metalúrgica das amostras de cada grupo; composição química das amostras de concentrado de acordo com o tipo de coletor utilizado, e composição química da amostra global por meio do ensaio de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). As amostras para esse ensaio foram pulverizadas previamente, e os dados obtidos da

análise XPS permitiram identificar os principais elementos da composição da amostra, além da identificação de espécies no espectro de alta resolução do oxigênio.

Em suma, a variação quantitativa na composição mineral pós-flotação detectada pelo XPS, além dos teores de carbono grafítico verificados pelo infravermelho LECO foram utilizados para a avaliação da eficiência da adsorção dos coletores dos dois grupos testados na flotação: o padrão, com a querosene, e o alternativo, com o biodiesel. Todos os resultados obtidos na etapa da flotação foram analisados estatisticamente com uso do *software* Minitab.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

5.1.1 Perfil Graxo por Cromatografia Gasosa (GC-FID) e Índice de Acidez

Segundo a análise do perfil graxo do biodiesel (Figura 5.11, Tabela 5.9) por GC-FID, a amostra apresentou maiores concentrações da composição de ácido linoleico (C18:2) representada pelo pico 4, com cerca de 49,1%, seguida do ácido oleico (C18:1), pico 3 com 26,7% ,e do ácido palmítico (C16:0) com 11,2%, pico 1.

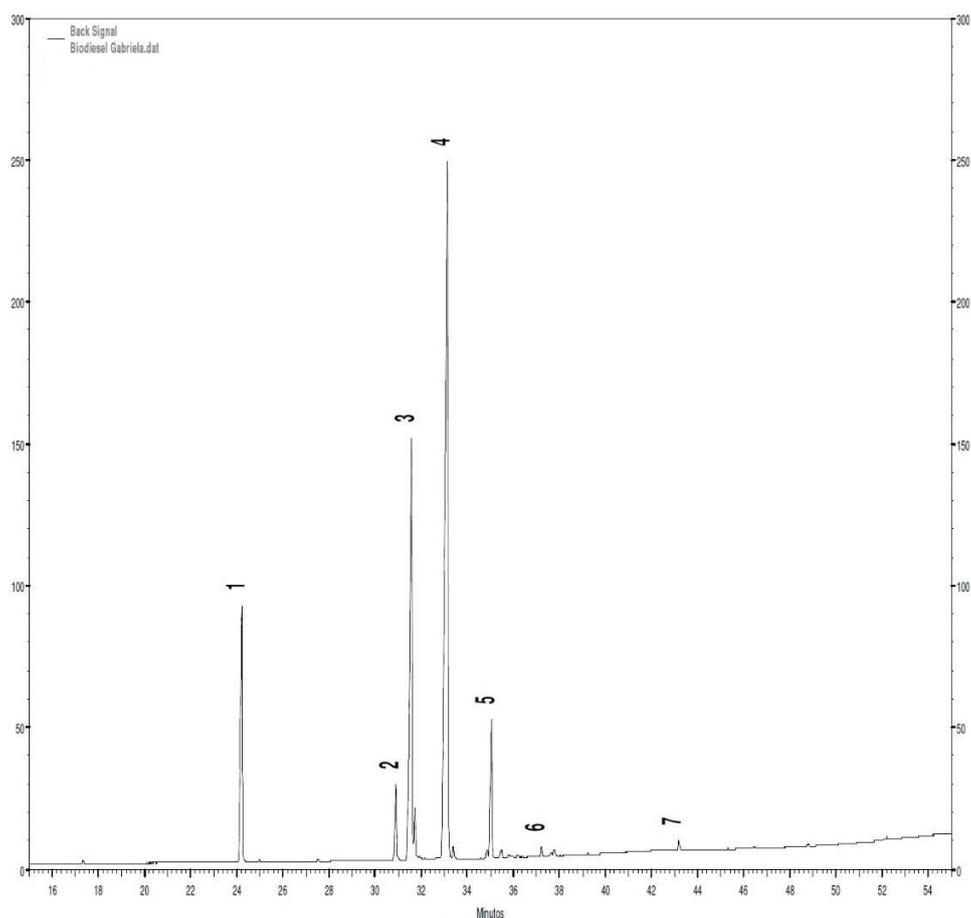


Figura 5.11 – Análise GC-FID da amostra de biodiesel.

Tabela 5.9 – Composição química da amostra de biodiesel (GC-FID).

Composição Química		
Pico	Composto	Área %
1	C16:0-palmítico	11,2
2	C18:0-esteárico	3,9
3	C18:1-oléico	26,7
4	C18:2-linoleico	49,1
5	C18:3-linoléico	5,4
6	C20:0-araquídico	0,4
7	C22:0-behênico	0,4
	outros	3
	saturados	15,8
	monoinsaturados	26,7
	poliinsaturados	54,5

Tais concentrações na composição do biodiesel são semelhantes à composição da semente de soja, matéria prima utilizada para formação da amostra de biocombustível. Ainda, segundo a Figura 5.11, a baixa concentração de ácido linoléico (C18:3) na amostra, com 5,4% é representada pelo pico 5 no perfil graxo.

Em contrapartida, a presença de ácido oleico (C18:1) é desejável para os reagentes coletores na flotação. Gui *et al.* (2017) demonstraram que alguns ácidos graxos encontrados em óleos orgânicos, como o α -furilárfico possuem energia interfacial livre maior do que dodecanos – composição de hidrocarbonetos como a querosene, e esse fator contribui para a atração entre coletor (líquido) e superfície mineral oxidada (sólido) em meio ao ambiente aquoso da polpa. Liao *et al.* (2020) e Gui *et al.* (2017) também evidenciam que a presença de ácidos graxos de óleos orgânicos, como o ácido oleico beneficia as forças atrativas entre a interface óleo-água, pois a capacidade dispersiva desses coletores em meio aquoso é superior em relação aos óleos derivados do petróleo, além de reduzirem a tensão interfacial sólido-líquido, sendo esses indicativos positivos para a atuação de um reagente coletor na interface mineral.

De acordo com a Tabela 5.9, a proporção de C18:1 na composição da amostra de biodiesel de soja assemelha-se a outros óleos comumente utilizados como reagentes para a mesma finalidade: os óleos de milho (com cerca de 26%) e de canola (29% aproximadamente).

A presença desses ácidos insaturados também é essencial para que ocorra a estabilização da monocamada solidificada formada na interface sólido-líquido através de ligações van der Waals entre os hidrocarbonetos. A tendência desses compostos apolares de cadeia carbônica longa é inicialmente a solidificação da monocamada para a posterior formação de micelas – fator essencial para a imobilização do coletor na interface sólido-líquido, permitindo o aumento do carácter hidrofóbico da partícula mineral ou a sua adsorção (Figura 5.12) (LEJA, 1982).

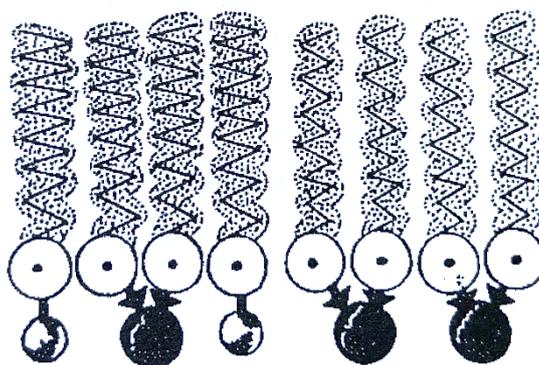


Figura 5.12 – Representação esquemática da solidificação da monocamada entre hidrocarbonetos por meio de ligações van der Waals (LEJA, 1982).

Além disso, a presença dos compostos de cadeia poli-insaturados foi predominante na amostra de biodiesel, apresentando cerca de 54,5% do total, o que confirma a correlação química da composição presente nos óleos derivados da semente de soja. As insaturações são importantes para a formação da concentração micelar crítica (CMC) e, conseqüentemente, a formação de micelas atuarem na imobilização dos coletores para que ocorra a adsorção dos coletores na interface mineral. Além disso, o fator da insolubilidade desses compostos também se relaciona à mobilidade das cadeias carbônicas, visto que essas exercem um papel importante no processo de micelização ou CMC em sistemas imiscíveis óleo-água, como ocorre na flotação de grafita (LEJA, 1982).

O índice de acidez de um óleo é um parâmetro que revela o seu estado de conservação. O índice é definido por um valor, em miligramas, de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos livres de 1g de amostra. O biodiesel sintetizado apresentou índice de acidez de 0,035mg KOH/g. Segundo a Resolução ANP número 45 de 2014 que dispõe sobre o regulamento técnico da especificação do biodiesel, o índice máximo permitido é

de até 0,5mg KOH/g. Neste caso, a amostra de biodiesel produzida esteve dentro dos parâmetros aceitáveis para o seu estado de conservação.

5.1.2 Espectroscopia Infravermelha por Transformada de Fourier (FTIR)

O resultado da análise FTIR para a amostra de biodiesel confirmou a composição química obtida pelo ensaio de cromatografia gasosa (GC-FID) (Figura 5.13).

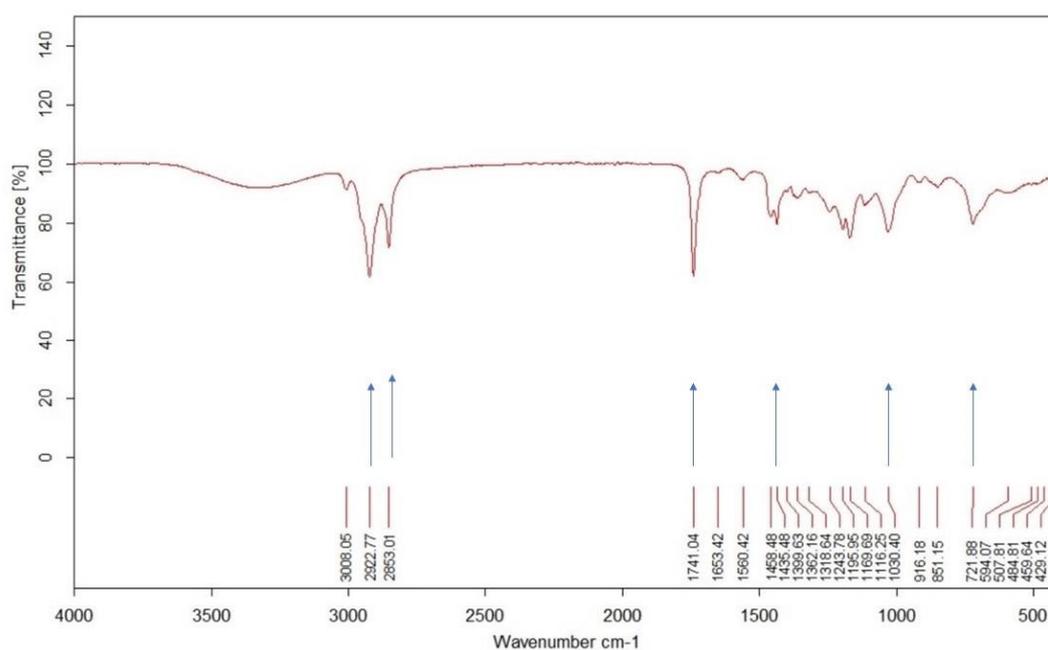


Figura 5.13– Espectro FTIR da amostra de Biodiesel produzida.

Observa-se, por meio dos espectros gerados da amostra pela Figura 5.16, que as principais bandas ocorrem entre 2922 e 2853 cm^{-1} indicando a deformação de estiramento simétrico $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente; além da banda 1741 cm^{-1} característica para o biodiesel, como sendo essa uma ligação esteárica ou estiramento de ésteres $\text{C}=\text{O}$, regiões de frequências mais baixas para ésteres. Os resultados demonstrados na Figura 5.13 coincidem com os trabalhos de Yaakob *et al.* (2014), Knothe; Dunn (2003) e Silva (2011) para biocombustíveis a base de soja. Ainda, tais bandas indicam a presença de ácidos graxos livres em 1710 cm^{-1} , em que a maioria dos ácidos graxos constituintes se apresentaram esterificados, podendo ser atribuída à deformação axial do grupo carboxila ($\text{C}=\text{O}$). As esterificações representam constituintes importantes para a flotação de

minerais hidrofóbicos como a grafita, que são susceptíveis à oxidação. A superfície mineral oxidada torna-se menos hidrofóbica, resultando na formação de grupos hidrofílicos contendo oxigênio, mais comumente grupos hidroxilas e carbonilas. Tais grupos oxigenados induzem a formação de um filme de hidratação formado na superfície oxidada da partícula, dificultando a dispersibilidade do coletor na superfície mineral, e consequentemente, a sua flotação.

Os ésteres presentes no biodiesel contêm grupos moleculares como o -COOH e C-OH que são mais eletronegativos do que as longas formações de C=C encontradas em hidrocarbonetos como a querosene, e desta forma, detém maior capacidade de atração de elétrons facilitando pois, a formação de ligações de hidrogênio na interface sólido-líquido – principal mecanismo da adsorção interfacial do coletor (LIU *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2017; GUI *et al.*, 2017; LIAO *et al.*, 2020). Ainda, em menor quantidade apresentadas pelo FTIR, aparecem as bandas entre 1458 cm^{-1} a 1435 cm^{-1} referente à deformação angular no plano C-OH ou deformação assimétrica do éster metílico O-CH₃.

De acordo com a Figura 5.13, o prolongamento das bandas 1195 e 1169cm^{-1} indicam vibrações de alongamento assimétrico em C-O. As deformações na banda 721cm^{-1} relacionam-se às interações C=C, característica de cadeias longas de hidrocarbonetos (CH₂)_n, também encontradas nessa amostra de biodiesel; contudo, as formações C=C são mais intensas, em geral, nos grupos de dodecanos em compostos hidrocarbonetos a base de petróleo, como a querosene (LIU *et al.*, 2019).

A banda 3008cm^{-1} é típica de interações C=C, podendo ser também atribuída à deformação axial de C-H vizinho à dupla ligação ou estiramento C-H de alcenos, o que aponta a presença de insaturações. A ausência de uma absorção larga em $2500\text{-}3300\text{cm}^{-1}$ indica que o biodiesel apresentou-se isento de umidade (Figura 5.13). Essas raiais aparecem em todos os espectros para biocombustíveis produzidos a partir de óleo de soja (KNOTHE; DUNN, 2003; SILVA, 2011).

Em conjunto com a análise qualitativa e quantitativa de cromatografia gasosa para a amostras de biodiesel, foi possível confirmar por meio do FTIR a presença das

insaturações e das bandas características para os biocombustíveis de soja, verificando-se a eficácia da reação de transesterificação realizada, além do destaque para as formações esteáricas que são importantes para a flotação de compostos hidrofóbicos com superfícies oxidadas, como a grafita.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS MINERAIS

A caracterização do minério de grafita teve como objetivo conhecer a amostra estudada, comparando-a com as amostras típicas grafíticas-*flake*, encontradas na região de Salto da Divisa-MG, na Província Bahia-Minas.

5.2.1 Distribuição Granulométrica da Grafita

Após o preparo das amostras de grafita, quartejamento e homogeneização para obtenção das alíquotas de 1,5kg de minério da quantidade inicial de 50kg, separou-se posteriormente, uma porção de 50,4g pulverizada como amostra global da alíquota homogeneizada, para a realização dos ensaios FRX e DRX.

Realizou-se o peneiramento combinado com corte a úmido de 0,038mm, utilizando-se 300g de minério da mesma amostra global utilizada nos ensaios químicos (Tabela 5.10). No peneiramento à seco, a massa inicial foi de 285 gramas.

Tabela 5.10 – Distribuição Granulométrica das amostras de grafita.

Abertura (mesh Tyler)	Abertura (mm)	Retida (g)	Retida simples (%)	Retida acumulada (%)	Passante acumulada (%)
3/4"*	19,10	0	0	0	100
1/2"*	12,50	8,2	2,89	2,89	97,11
3/8"*	9,50	2,9	1,02	3,91	96,09
1/4"*	6,30	8,1	2,85	6,76	93,24
4	4,76	4,0	1,41	8,17	91,83
6	3,40	5,6	1,97	10,14	89,86
8	2,36	8,4	2,96	13,10	86,90
10	1,70	11,4	4,01	17,11	82,89
14	1,18	14,6	5,14	22,25	77,75
20	0,850	26,0	9,15	31,40	68,60
28	0,600	28,2	9,93	41,33	58,67
35	0,425	35,3	12,43	53,75	46,25
48	0,300	31,2	10,98	64,73	35,27
65	0,212	38,6	13,59	78,32	21,68
100	0,150	16,9	5,95	84,27	15,73
150	0,106	18,3	6,44	90,71	9,29
200	0,075	9,7	3,41	94,13	5,87
270	0,053	6,6	2,32	96,45	3,55
325	0,045	4,5	1,58	98,03	1,97
400	0,038	2,5	0,88	98,91	1,09
-400	-0,038	3,1	1,09	100,00	0,00
	Total	284,1g	100%		

*Valores de abertura aproximados para a série Tyler.

De acordo com os dados da Tabela 5.10, construiu-se a curva de distribuição granulométrica das amostras de grafita (Figura 5.14). Observa-se que o D50 foi de aproximadamente 0,512mm, ou seja, 50% das partículas possuem diâmetro abaixo de 0,512mm. O D75 correspondeu a 1,015mm, o D30 foi de 0,256mm e, por fim, o D10 foi aproximadamente de 0,128mm para a distribuição granulométrica da amostra de grafita.

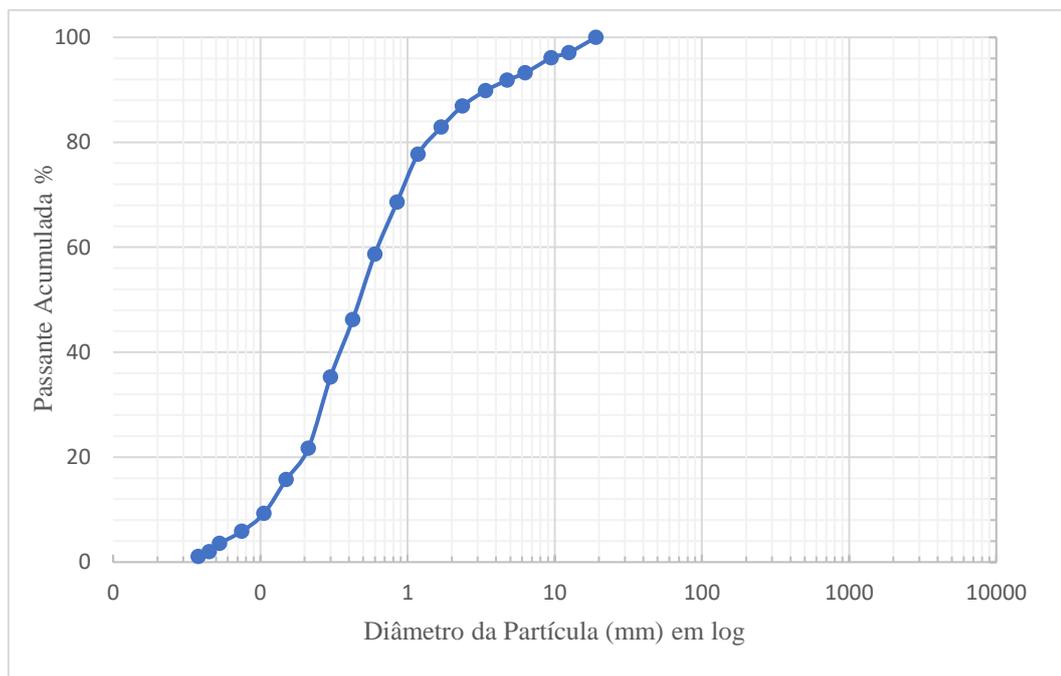


Figura 5.14 – Curva granulométrica da amostra de grafita.

O resultado da distribuição granulométrica da amostra assemelha-se ao tamanho médio de partícula de grafita tipo *flake*, entre $512\mu\text{m}$ e $1000\mu\text{m}$, relatados na literatura para os depósitos encontradas na Província Bahia-Minas, região de Salto da Divisa-MG. A granulometria grosseira difere-se do tamanho médio de partícula de outros depósitos de grafita *flake* em Minas Gerais, como por exemplo, o de Itapeçerica ($200\mu\text{m}$) (BELÉM, 2006).

A granulometria mais grosseira, como o exemplo do minério de grafita *flake* de Salto da Divisa é um fator que pode contribuir positivamente para a etapa da flotação como na atuação dos reagentes coletores em uma área superficial maior de partícula, desde que a etapa anterior de cominuição também seja eficiente. Ao mesmo tempo, na fase da moagem, as partículas de granulometria média tendem a pertencer à faixa de tamanho “ótima” para o bom desempenho dos corpos moedores sobre o material a ser cominuído, devido à boa liberabilidade entre as fases minerais. Na flotação, as partículas de tamanho médio atendem, de forma geral, melhor, pois essas não estão impregnadas superficialmente pelos corpos moedores – o que comumente ocorre em granulometrias muito finas (SANTANA, 2007).

5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

O difratograma do minério grafítico foi obtido da alíquota da amostra global e das granulometrias (em mm): 1,18; 0,425; 0,212; 0,150; 0,106; 0,075; 0,053; 0,045 e 0,038 (Anexo II). O resultado do DRX apresentou-se semelhante em relação à composição de fases minerais encontradas nos depósitos grafíticos da região de Salto da Divisa-MG (Figura 5.15).

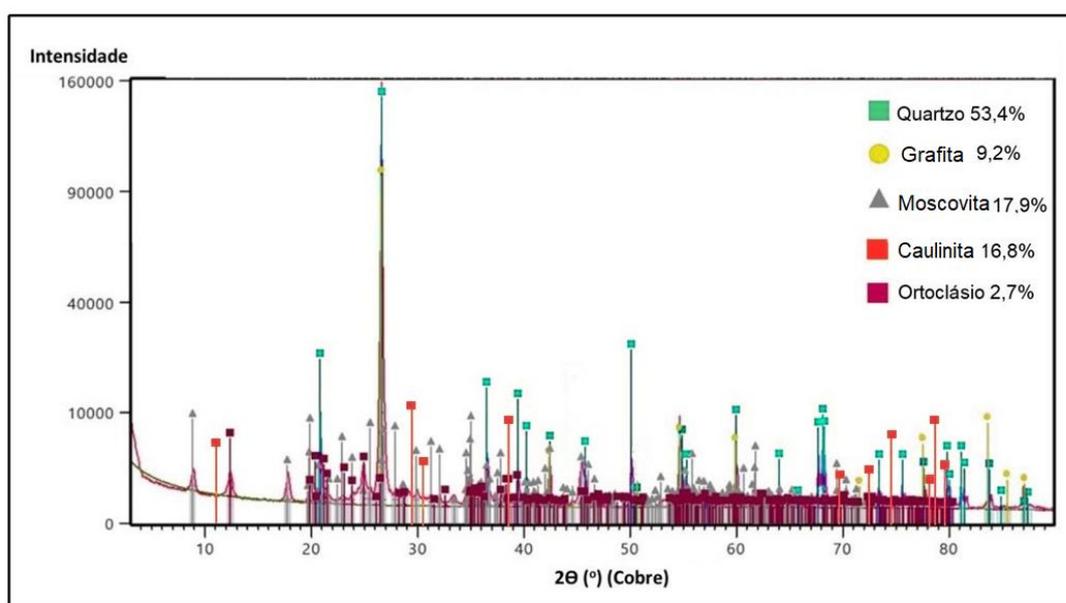


Figura 5.15 - Difratograma de raios-X da amostra global de minério grafítico da região de Salto da Divisa-MG.

A fim de se gerar o difratograma da amostra global, foram comparados os padrões difratométricos de fases individuais disponíveis no banco de dados; e, dessa forma foram identificadas as seguintes fases principais: quartzo, grafita, caulinita, moscovita e ortoclásio. Os picos para identificação de cada fase na amostra global e a semi-quantificação destas foram determinados por meio do método de Rietveld (Figura 5.15). Na análise DRX das diferentes granulometrias (Anexo II), a presença de biotita e goethita também foram identificadas, com proporção média de 1% na amostra de grafita; além da silimanita com 4,3% em duas amostras granulométricas.

5.2.3 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A análise química qualitativa e semi-quantitativas das amostras de minério grafítico feitas pelo ensaio de fluorescência de raios-x indicaram em sua composição, concentrações mais elevadas dos elementos: silício, ferro, potássio; e em concentrações médias os elementos: alumínio, magnésio, titânio e manganês (Figuras 5.16 – 5.18). Tais resultados corroboram com as evidências apontadas pelo ensaio de difração de raios-x. Os espectros analisados foram obtidos em *High-Za*, *Medium-Za* e *Low-Za*.

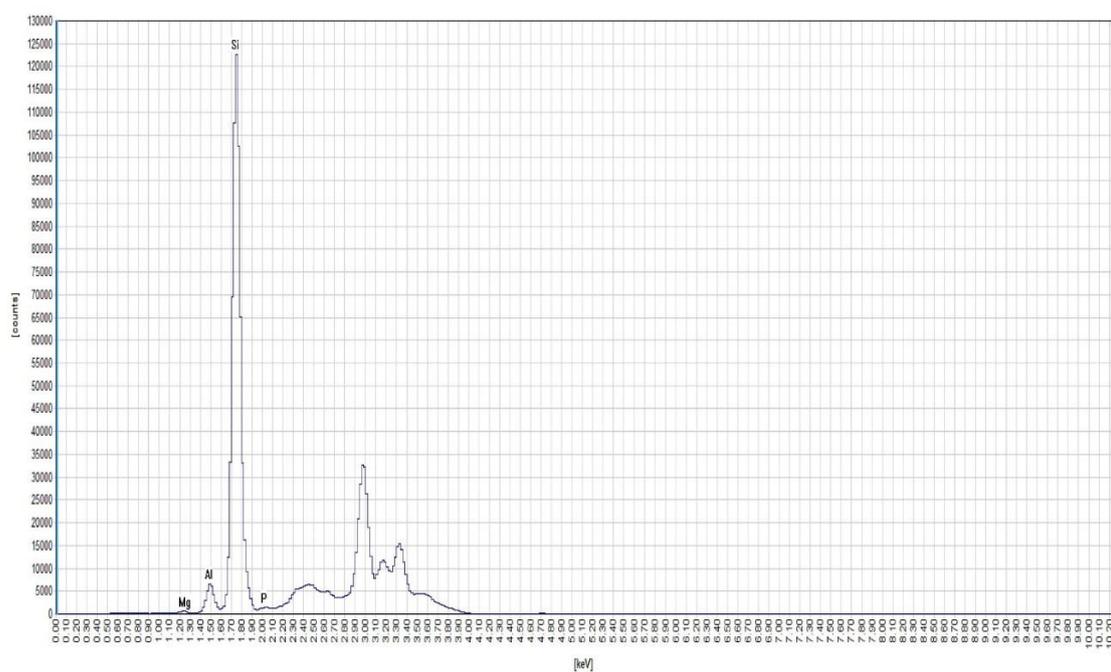


Figura 5.16 – Espectros em *High-Za* do FRX dos elementos da amostra de grafita.

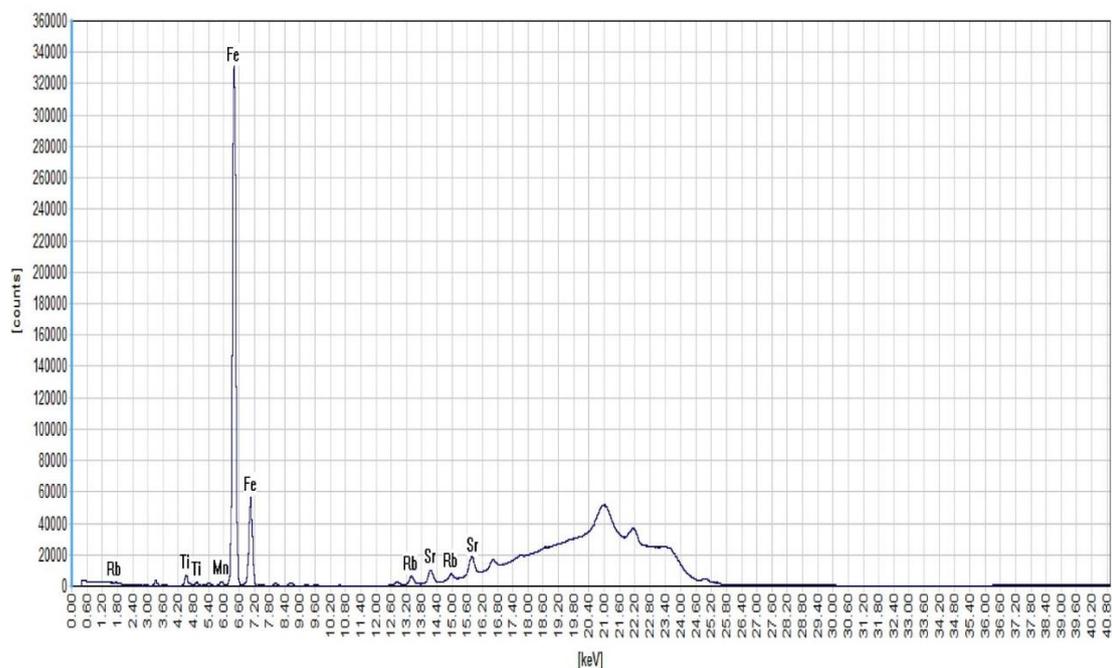


Figura 5.17 – Espectros em *Medium-Za* do FRX dos elementos da amostra de grafita.

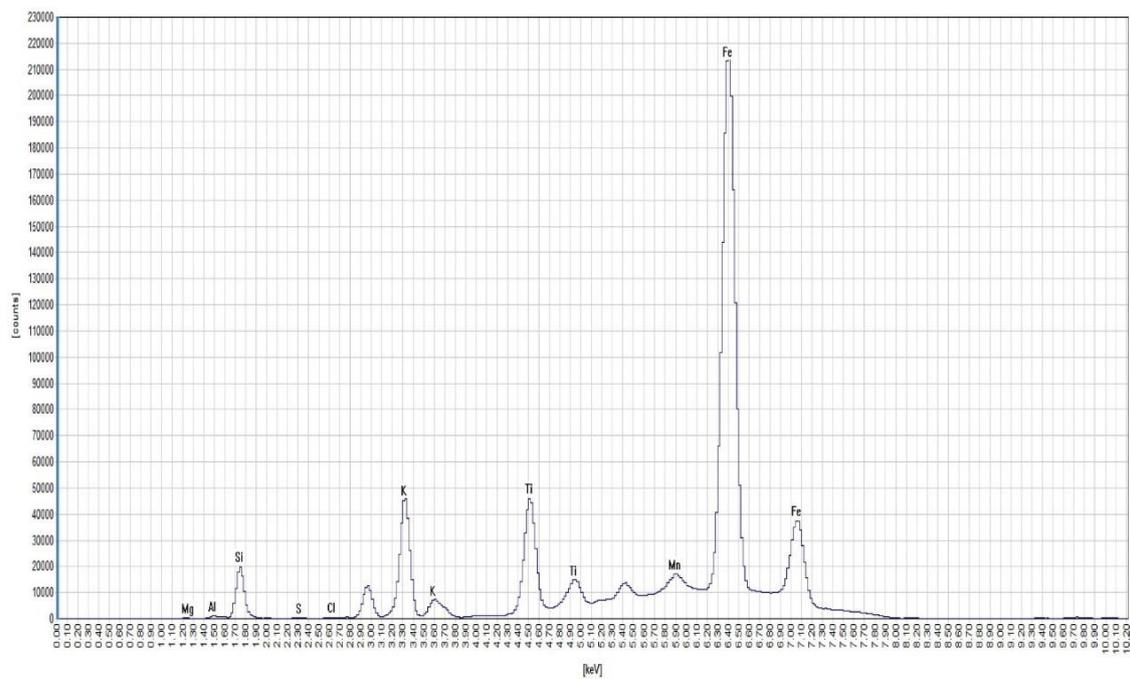


Figura 5.18 – Espectros em *Low-Za* do FRX dos elementos da amostra de grafita.

Ainda, o ensaio semi-quantitativo por fluorescência de raios-X detectou a proporção da composição química na amostra global do minério grafítico, demonstrados pela Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Análise FRX semi-quantitativa (grafita).

%Composição Química											
Al ₂ O ₃	CaO	Cr ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SiO ₂	TiO ₂	ZrO ₂
12,42	0,12	0,08	7,82	1,65	0,83	0,08	<0,1	<0,01	76,02	0,93	<0,01

De acordo com a Tabela 5.11, a composição química da amostra de grafita de Salto da Divisa apresentou elevada composição de óxido de silício, corroborando com os resultados dos ensaios de DRX e MEV-EDS, destacando-se a presença considerável de quartzo nas formações geológicas da grafita gnaiss do Orógeno de Araçuaí. Em seguida, o óxido de alumínio, com 12,42% da composição, pode estar associado à presença da fase mineralógica da sillimanita, com formação de alumino-silicatos, detectados pelos ensaios com MEV-EDS e também na difratometria das amostras granulométricas do minério de grafita. A presença de óxido de ferro III e óxido de potássio, terceira e quarta maiores composições da amostra, podem relacionar-se às fases mineralógicas biotita e goethita constatada pelo DRX. Em elementos traços, constataram-se baixas concentrações de titânio e zircônio na amostra.

Diante dos resultados, a composição química das amostras avaliadas é coerente tal qual às jazidas de grafita do tipo “flake” da província Minas-Bahia que possuem em sua constituição os minerais de quartzo, moscovita, caulinita, feldspato potássico, pirrotita em maior e média composições (BELÉM, 2006; BRITO *et al.*, 2018). A composição de oxigênio presente nas fases minerais identificadas compromete o estado oxidativo da superfície da grafita, intensificando-o, e tal fator influencia na flotação, a medida que quando utiliza-se de coletores de hidrocarbonetos, como a querosene na flotação, ao invés da adsorção desses reagentes ocorrer através das ligações de hidrogênio, há o retardamento da atuação do coletor devido à interação do filme de hidratação com a superfície oxidada do minério (WANG *et al.*, 2017; GUI *et al.*, 2017). Na análise química por FRX não foi detectada a presença de carbono, pois é uma técnica limitada para detecção de elementos com número atômico baixo.

5.2.4 Determinação de carbono grafítico elementar (LECO-CSA05V)

Após a preparação das alíquotas de 1,5kg para os testes de concentração por flotação e caracterização mineral, foram enviadas três alíquotas para determinação de carbono grafítico por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO-CSA05V), a fim de se verificar a porcentagem de carbono grafítico presente nas amostras (Tabela 5.11). Os ensaios foram conduzidos pela empresa SGS GEOSOL Laboratório LTDA em Vespasiano-MG.

Tabela 5.12 - Determinação do percentual de carbono grafítico elementar para as alíquotas por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho (LECO-CSA05V)

Amostras	%C grafítico
Branco (preparo)	<0,05
Alíquota 1	6,30
Alíquota 2	5,91
Alíquota 3	5,57

A partir da análise estatística com o *software* Minitab dos resultados obtidos pela Geosol, executou-se o teste de normalidade Shapiro-Wilk e o teste t paramétrico das amostras, a fim de determinar se a distribuição do teor de carbono grafítico das três alíquotas desviou-se ou não do teor da amostra inicial de 50kg (teor de 5,85% informado pela empresa Nacional de Grafite Ltda.). Dessa forma, concluiu-se por meio da análise estatística dos resultados do LECO-CSA05V, que as alíquotas amostradas são representativas e podem ser utilizadas como referência para todas as alíquotas submetidas para o estudo da concentração.

Constatou-se com os resultados, que as alíquotas amostradas estavam em consonância com o teor global indicado pela empresa ($t=0,3600$, $p=0,751$ com 95% de intervalo de confiança), com Shapiro $p>0,05$, sem apresentar desvios significativos do teor das alíquotas em relação à amostra global inicial; sendo, então, estas adequadas para a utilização nos ensaios de concentração (Figura 5.19).

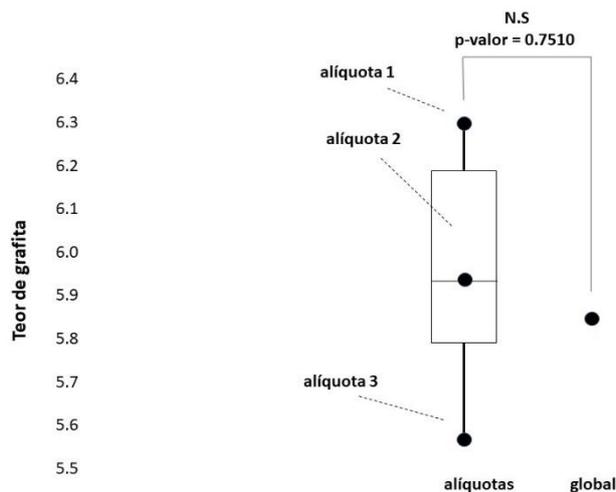


Figura 5.19- Distribuição dos teores das alíquotas que serão utilizadas no estudo de concentração em comparação com o teor da amostra global.

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

O microscópio eletrônico de varredura utilizado, JEOL JXA 8900RL, do Centro de Microscopia da UFMG, foi utilizado para obter as seguintes imagens ilustradas na Figura 5.23 e o espectro EDS representado pela Figura 5.20.

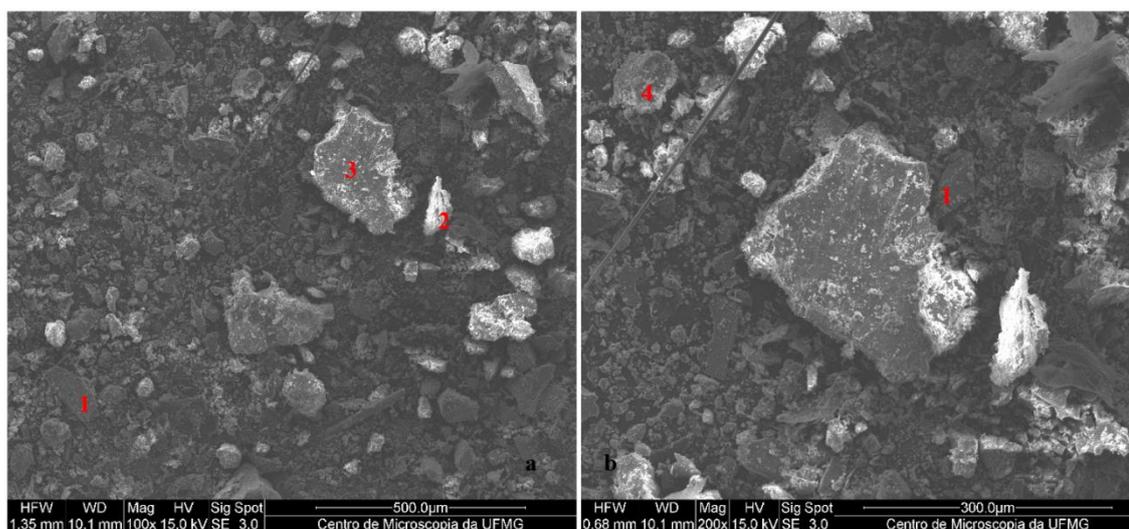


Figura 5.20 – (a) Imagem de elétrons secundários (500 μ m): Amostra global de minério grafítico: área 1 – morfologia típica da grafita tipo “flake”. Área 2 – mineral com óxido de ferro. Área 3 – mineral com a presença de óxido de silício. (b) Imagem de elétrons secundários (300 μ): área 4 – mineral moscovita.

De acordo com as imagens da Figura 5.20, nota-se a presença de carbono disseminada em toda a amostra, sendo, pois, necessário considerar apenas os outros elementos. A identificação das fases minerais principais corresponde às mesmas identificadas pelas análises por DRX e FRX, e ainda, corroboradas pela análise química pontual de varredura por EDS (Figura 5.21).

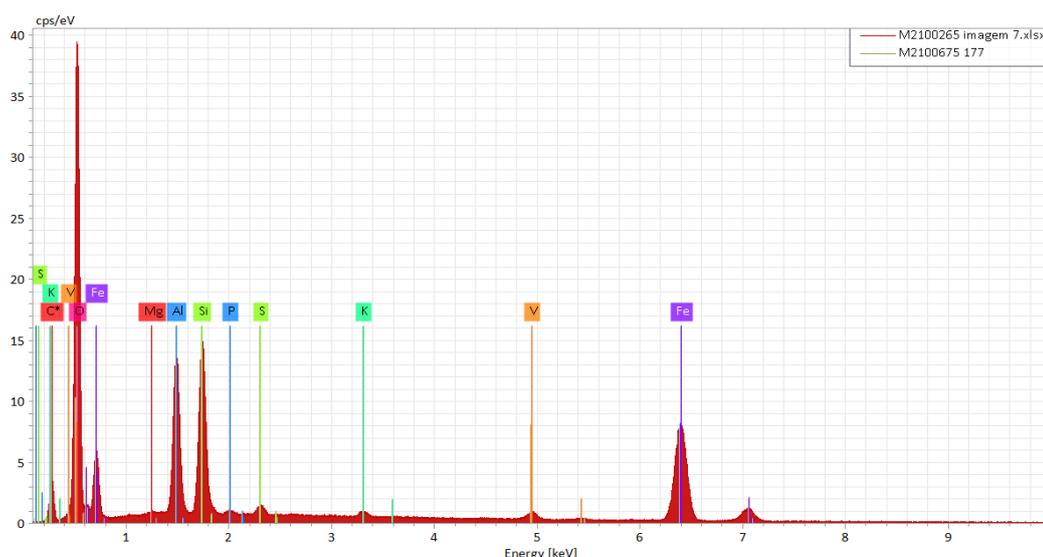


Figura 5.21 – Espectro da composição química da amostra de grafita por MEV-EDS.

A análise por MEV-EDS detectou a presença dos principais elementos constituintes das fases minerais da grafita de Salto da Divisa: ferro, magnésio, oxigênio dos minerais biotita e goethita; os elementos potássio, alumínio e silício contidos nos argilo-minerais moscovita e caulinita; além da sílica muito encontrada nos minerais de quartzo e sillimanita. Os elementos químicos destacados e morfologia das fases minerais coincidem com as análises químicas anteriores, DRX e FRX, além de estarem relacionadas à caracterização padrão de amostras de grafita do Orógeno Araçuaí, região de Salto da Divisa-MG.

5.3 ESTUDO DA CONCENTRAÇÃO MINERAL E DA EFICIÊNCIA DOS REAGENTES COLETORES

5.3.1 Flotação

O resumo dos resultados dos ensaios de flotação está contido na Tabela 5.13. As análises dos teores de carbono grafítico das massas do concentrado foram realizadas por meio do analisador de carbono por combustão e infravermelho, LECO-CSA05V.

Tabela 5.13 – Resultados da flotação de grafita

APÓS AS ETAPAS ROUGHER E CLEANER				
Ensaio	Teor C da amostra (%)	Tipo de Coletor	Flotado (g)	Teor C Flotado %
1	5,85%	-	76,6	45,76
2	5,85%	-	81,4	50,25
3	5,85%	-	123	51,12
4	5,85%	Querosene	196,2	56,96
5	5,85%	Querosene	173,07	53,53
6	5,85%	Querosene	166,1	51,33
7	5,85%	Biodiesel	170,3	66,73
8	5,85%	Biodiesel	201,74	57,79
9	5,85%	Biodiesel	166,7	59,07

A referência industrial para recuperação metalúrgica da grafita de Salto da Divisa é de 80% e do teor de carbono grafítico do concentrado 1 da etapa *rougher* é de 55%. A proporção de reagentes empregada é correspondente à quantidade padrão adotada no beneficiamento da grafita pela Nacional de Grafite Ltda. Da mesma forma, os ensaios que utilizaram coletores (ensaios 4 ao 9) seguiram a mesma dosagem de 1mL de reagente para ambos, querosene e biodiesel. Não foram utilizados reagentes coletores adicionais na etapa *Cleaner*, mas apenas os 0,5mL de espumante. Realizou-se o teste com o picnômetro para aferição da densidade da amostra ($d= 2,28$). Em seguida, foi possível efetuar o cálculo da massa de sólidos (2140,36g) e do volume de água a serem utilizados nos ensaios de flotação (8,5L).

Segundo a Tabela 5.13 é possível observar para os teores de carbono do flotado que a média do grupo com biodiesel atingiu o maior índice entre os ensaios (61,2%), seguida do teor do flotado com coletor de querosene, 54%, e a média do grupo sem coletor com 49%. Nesse sentido, proporcionalmente, o grupo do biodiesel manteve quase 12% a mais do teor de carbono grafítico do flotado em relação ao grupo de querosene, e cerca de 20% a mais do que o grupo sem reagente.

A partir dos resultados da Tabela 5.13 foram calculadas as recuperações mássicas e metalúrgicas de cada ensaio de flotação, representados na Tabela 5.14. A base de dados para os cálculos está contida no Anexo III.

Tabela 5.14 - Recuperações mássica e metalúrgica dos ensaios de flotação

Ensaio	Tipo de Coletor	Recuperação Mássica (%)	Recuperação Metalúrgica (%)
1	-	3,58	27,99
2	-	3,80	32,67
3	-	5,74	50,20
4	Querosene	9,17	89,24
5	Querosene	8,09	74,04
6	Querosene	7,76	68,09
7	Biodiesel	7,97	90,96
8	Biodiesel	9,42	93,07
9	Biodiesel	7,80	78,56

Os resultados do teor de carbono grafítico do flotado e a recuperação metalúrgica foram comparados, para os três grupos empregados, com o índice de referência industrial (80%): o grupo sem coletor (ensaios 1 a 3), com o coletor padrão de querosene (ensaios 4 a 6), e com o uso do coletor de biodiesel (ensaios 7 a 9). A análise estatística ANOVA de uma via com o teste *post hoc* de Tukey foi adotada para todos os ensaios de concentração. A análise ANOVA indica se há ou não diferença entre os ensaios ou tratamentos, do ponto de vista estatístico (Tabelas 5.15, 5.16 e 5.17. Figura 5.16).

Tabela 5.15 – Análise ANOVA para o ensaio do teor de carbono grafítico (flotado) e da recuperação metalúrgica.

Análise	F value	Pr(>F)
Teste C% grafítico (flotado)	7,5400	*0,0100
Recuperação Metalúrgica	19,5200	*0,00001
<i>*Valores significativos</i>		

Tabela 5.16 – Análise por método *Tukey* para a recuperação metalúrgica.

Análises	Valor-P Ajustado
%RM biod - %RM quer	0,516
%RM branco - %RM quer	*0,002
%RM ref - %RM quer	0,978
%RM branco - %RM biod	*0,001
%RM ref - %RM biod	0,735
%RM ref - %RM branco	*0,002

Nível de confiança individual = 98,74%. *Valores em destaque $p < 0,05$ são considerados significativos.

Legenda: %RM quer: %recuperação metalúrgica com querosene; %RM biod: %recuperação metalúrgica com biodiesel; %RM branco: %recuperação metalúrgica sem coletor; %RM ref: %recuperação metalúrgica da referência industrial em 80%.

Tabela 5.17 – Análise por método Tukey para teor de carbono gráfico do flotado.

Análises	Valor-T	Valor-P Ajustado
% Teor branco - % Teor referência	-2,32	0,173
% Teor querosene - % Teor referência	-0,41	0,975
% Teor biodiesel - % Teor referência	2,41	0,152
% Teor querosene - % Teor branco	1,90	0,299
% Teor biodiesel - % Teor branco	4,72	*0,007
% Teor biodiesel - % Teor querosene	2,82	0,086

Nível de confiança individual = 98,74%. * Valores $p < 0,05$ são considerados significativos.

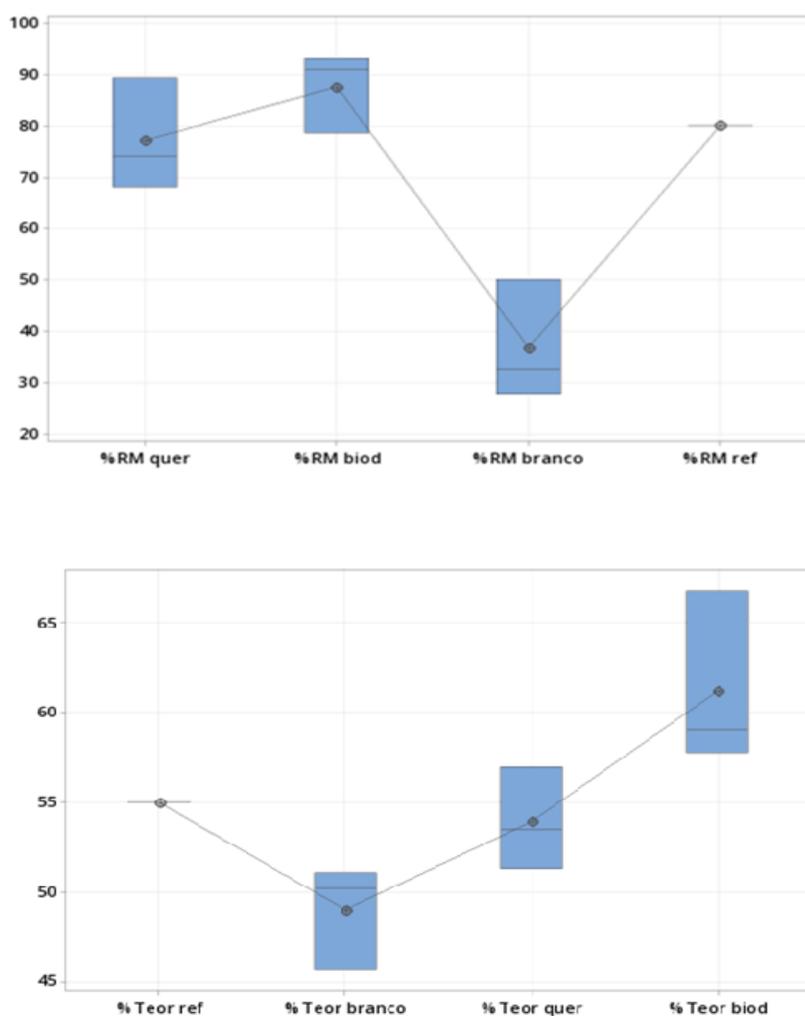


Figura 5.22 – Boxplot da %Recuperação Metalúrgica e %Teor de carbono do flotado.

Conforme a análise estatística, são considerados resultados significativos se “p” atingir valores inferiores a 0,05. Segundos os dados obtidos pelo *software* Minitab, existem diferenças estatísticas no teste ANOVA para os resultados do teor de carbono grafitico do flotado e para a recuperação metalúrgica em relação aos níveis de referência industrial – 55% e 80% respectivamente (Tabela 5.15 e Figura 5.22). Tal indicativo era esperado, considerando que os índices dos grupos com ambos os coletores foram superiores ao índice industrial praticado; contudo, o grupo do coletor querosene obteve média de recuperação metalúrgica aproximada ao padrão industrial, com 77%, e o grupo sem coletor atuou abaixo do desempenho padrão. No teste Tukey dos teores dos flotados houve diferença estatística apenas entre os grupos de opostos extremos – o de maior eficiência (biodiesel) com o de menor eficiência (o branco ou grupo sem coletor) (Tabela 5.17).

Da mesma maneira, para o teste *post hoc* de Tukey, as combinações (grupos) da recuperação metalúrgica entre a referência industrial, do querosene e do biodiesel em relação ao branco foram significativas estatisticamente, devido ao baixo desempenho do grupo sem coletor (branco) e a diferença dos resultados (Tabela 5.16 e 5.17). As representações por *boxplot* das variações estatísticas de cada grupo estão na Figura 5.22.

Os resultados dos ensaios da flotação apontaram que apenas o grupo do coletor de biodiesel esteve dentro da faixa de recuperação metalúrgica padrão para a grafita (80%); e, ainda, este desempenhou-se acima do esperado em relação à recuperação industrial, com resultados médios de aproximadamente 88%. Em paralelo, o grupo do coletor de querosene apresentou-se 11% menor que a média da recuperação do biodiesel e, então, não atingiu o padrão industrial de eficiência, com cerca de 77%. Ainda, o grupo sem coletor ou branco, não atingiu desempenho suficiente, conforme esperado, com média de recuperação metalúrgica em torno de 37%.

Dessa forma, têm-se no grupo do coletor de biodiesel, os melhores resultados e desempenho na flotação de grafita em relação ao coletor de querosene e ao branco. Proporcionalmente, o biodiesel esteve 12,5% mais eficiente que o coletor de querosene e cerca de 58% mais eficiente que o grupo sem coletor.

5.3.2 Espectroscopia de Fotoelétrons excitados por Raios-X (XPS)

Os resultados obtidos pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X evidenciaram a composição química das amostras concentradas dos dois grupos: utilizando o coletor de biodiesel e com o coletor de querosene padrão, além da amostra não concentrada, pré-flotada, para efeito comparativo. O resumo dos resultados semi-quantitativos feito pelo XPS sobre a proporção da composição atômica para cada tipo de amostra está contido na Figura 5.23.

Tabela 5.18 – Composição Atômica em porcentagem (%) das amostras de grafita concentrada e não concentrada por meio da análise XPS.

Elemento/Amostra	Grafita não concentrada (%)	Concentrado com Biodiesel (%)	Concentrado com Querosene (%)
C	19.1	64.8	58.0
O	56.5	24.1	28.9
Si	15.0	6.7	7.5
Al	9.5	4.5	5.7

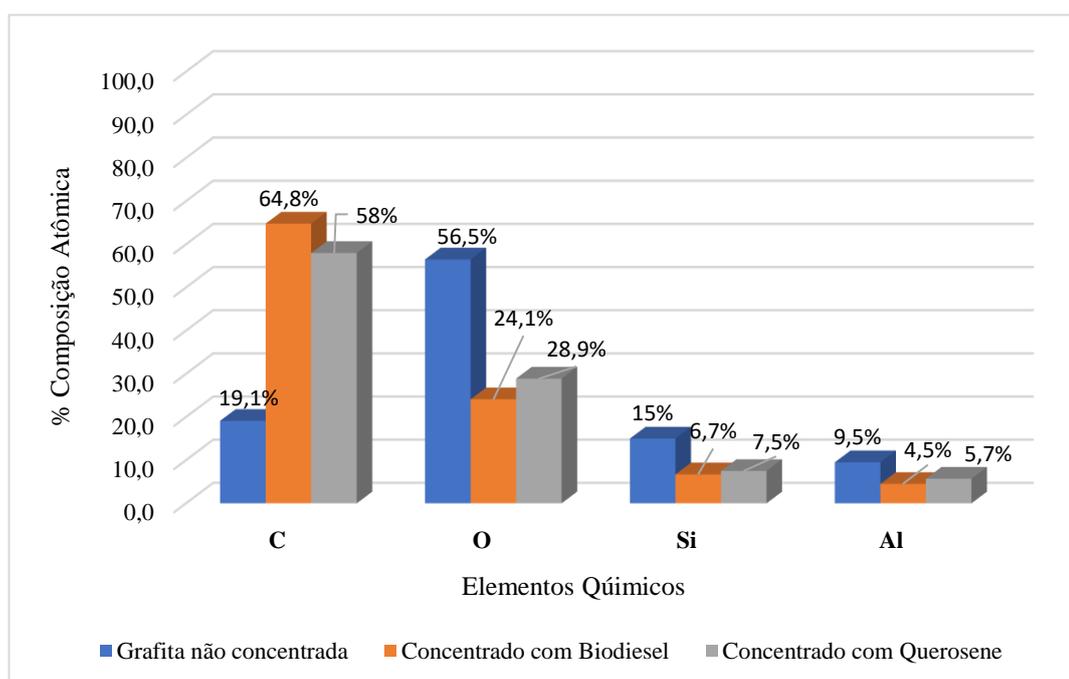
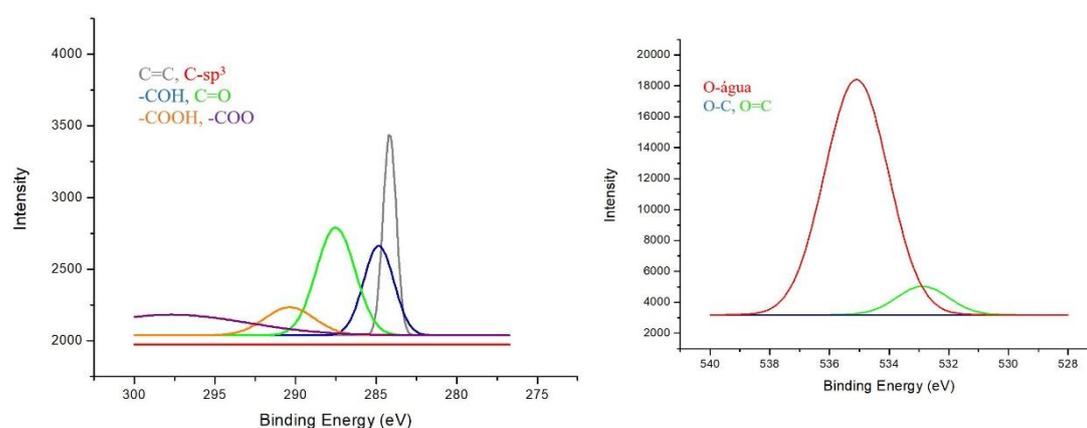


Figura 5.23 – Representação da concentração atômica por grupo amostral da análise XPS

De acordo com os resultados do XPS, o grupo amostral do concentrado com o coletor de biodiesel apresentou cerca de 10,5% a mais de carbono na superfície da amostra do que àquela que utilizou a querosene como coletor. Ambos os grupos atingiram médias semelhantes no aumento proporcional de carbono total em relação às amostras não concentradas, entre 67% e 70%. A tendência de melhores resultados de recuperação de carbono utilizando-se o coletor de biodiesel também foi constatada pela avaliação dos teores de carbono do flotado. As deconvoluções dos picos C1s e O1s do ensaio com XPS para cada tipo de grupo amostral são demonstrados pelas Figuras 5.24 a 5.26:



Elemento	Pico B.E (eV)	Composição	% Atômico
C1s	284,5	C-sp ² ou C=C	2,47%
O1s	531,8	O=C	6,86%
C1s	285,3	C-sp ³ ou CHO	-
O1s	533,6	O-C	-
C1s	286,5	-COH	2,52%
O1s	535	O-água	69,70%
C1s	287,2	C=O ou C-NH ³	3,88%
C1s	288,9	-COOH	1,31%
C1s	290,3	-COO	2,95%

Figura 5.24 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita não concentrada.

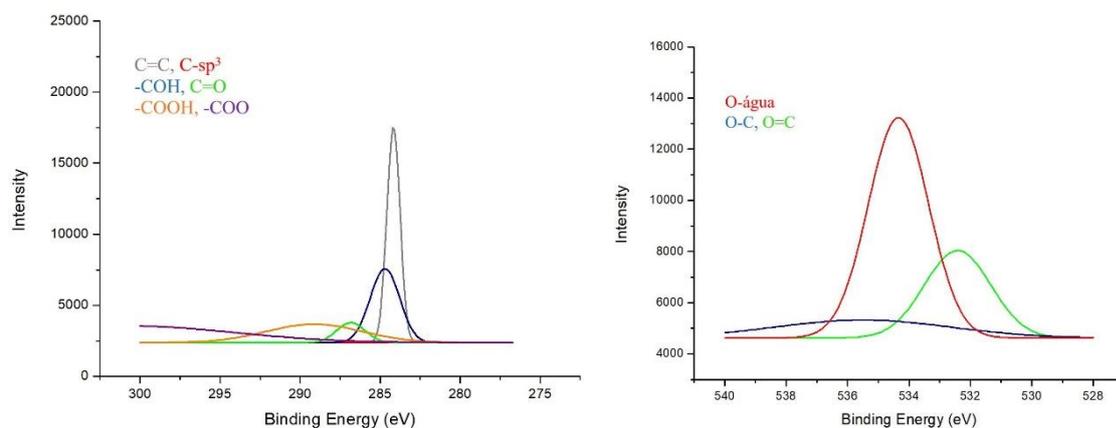
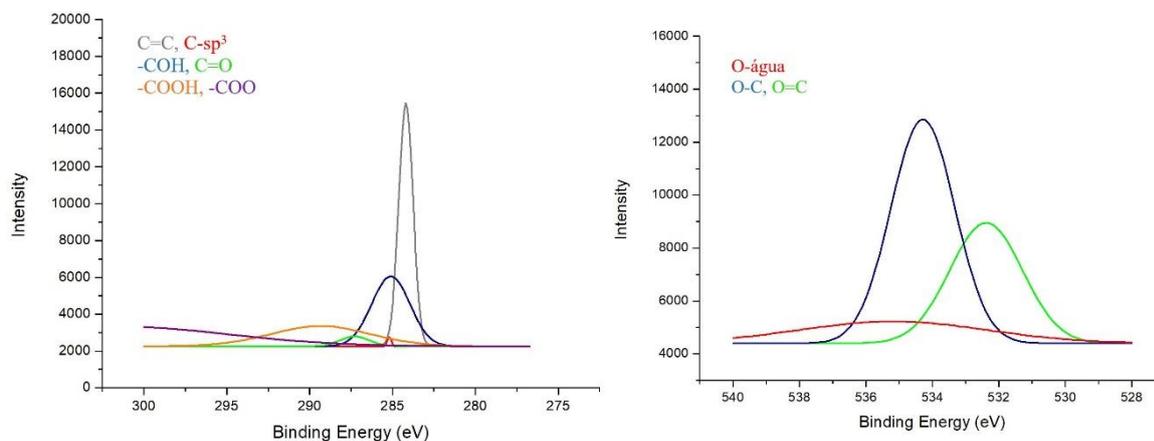


Figura 5.25 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita concentrada por coletor de biodiesel.

Elemento	Pico B.E (eV)	Composição	% Atômico
C1s	284,5	C-sp ² ou C=C	16,50%
O1s	531,8	O=C	9,77%
C1s	285,3	C-sp ³ ou CHO	-
O1s	533,6	O-C	5,32%
C1s	286,5	-COH	12,62%
O1s	535	O-água	22,45%
C1s	287,2	C=O ou C-NH ³	3,32%
C1s	288,9	-COOH	10,39%
C1s	290,3	-COO	19,59%



Elemento	Pico B.E (eV)	Composição	% Atômico
C1s	284,5	C-sp ² ou C=C	15,53%
O1s	531,8	O=C	13,69%
C1s	285,3	C-sp ³ ou CHO	0,16%
O1s	533,6	O-C	22,27%
C1s	286,5	-COH	11,99%
O1s	535	O-água	6,52%
C1s	287,2	C=O ou C-NH ³	1,31%
C1s	288,9	-COOH	9,07%
C1s	290,3	-COO	19,41%

Figura 5.26 – Deconvolução dos picos de C1s e O1s da amostra de grafita concentrada por coletor de querosene

O XPS é uma técnica analítica importante para se definir informações sobre a ocorrência ou não da funcionalização. Nos momentos em que os átomos são ligados a uma estrutura química há a ocorrência de variação de energia dos elétrons menos ligados (valência) e, conseqüentemente, há uma mudança sutil nas energias dos níveis mais internos. Esta variação denominada desvio químico é característica para cada ligação. Como na funcionalização, exemplificada em uma reação de transesterificação para formar o biodiesel, o que ocorre é a adição de grupos funcionais às estruturas pré-existentes, e por meio das informações dos desvios químicos do C1s e do O1s, por exemplo, pode-se obter a natureza dos grupos funcionais agregados à estrutura, demonstrado pelas Figuras 5.24 a 5.26.

As energias características das ligações C1s e O1s são evidenciadas na literatura, e correspondem as faixas de energia para cada ligação: C=C ou C-sp² ($284,5 \pm 0,1\text{eV}$); -CHO ou C-sp³ ($285,3 \pm 0,2\text{eV}$); -COH ($286,5 \pm 0,7\text{eV}$); C-NH₃ ou C=O ($287,2 \pm 0,7\text{eV}$); -COOH ($288,9 \pm 0,6\text{eV}$); -COO ($290,3 \pm 1,3\text{eV}$); O=C ($531,8 \pm 0,2\text{eV}$), O-C ($533,6 \pm 0,3\text{eV}$) e O-água ($535\text{eV} \pm 0,2\text{eV}$). Tais ligações são bastante evidenciadas nos espectros das análises XPS para as amostras concentradas com biodiesel e com querosene (MATVEEVA *et al.*, 2018; OKPALUGO *et al.*, 2005).

A elevada composição de água na amostra não concentrada (O-água, $535\text{eV} \pm 0,2\text{eV}$) com 69,70%, evidencia a alta tendência superficial da grafita ao estado oxidativo, conforme discutida nos capítulos anteriores. Nesse sentido, para a etapa de flotação, o filme hidrofílico na área superficial da amostra formado através da ligação das moléculas polares de água com os grupos contendo oxigênio nos coletores, prejudica a atuação desses reagentes a base de hidrocarbonetos, especialmente a querosene com a maior concentração de (LIAO *et al.*, 2020; CHEN *et al.*, 2017; YING *et al.*, 2019).

A grafita por se tratar de um exemplo de superfície não-polar, a principal forma de adsorção do seu coletor dar-se-á através de ligações da sua cadeia hidrocarbônica hidrofóbicas com a superfície mineral (BORGES, 2001). O estiramento do pico C=C observado pelo XPS após a flotação confirmam a interação do coletor com a superfície mineral da grafita, e sendo essa interação mais forte entre o biodiesel-grafita (16,50%) do

que com a querosene-grafita (15,53%). Apesar do estado de oxidação da amostra influenciar negativamente na atuação do coletor, a adsorção neste caso, pode ser beneficiada também com o aumento do comprimento da cadeia hidrocarbônica dos coletores, e com a diminuição das ramificações da mesma. (AHAMED & DRZYMALA, 2004; GUI *et al.*, 2017).

Outros fatores podem influenciar o mecanismo de adsorção neste caso, como a composição de ésteres (grupos C=O ou C-NH³) nas amostras com biodiesel (3,42%) e querosene (1,1%). Devido a oxidação mineral, os coletores não conseguem com facilidade formar ligações de hidrogênio diretamente com os grupos funcionais contendo oxigênio na superfície da grafita. Em vez disso, as moléculas de água contidas no filme de hidratação podem fazer o papel de ligação de hidrogênio com os ésteres dos coletores, e este padrão é também responsável pela alta recuperação na flotação de compostos hidrofóbicos como a grafita (GUI *et al.*, 2017). Outro fator vantajoso do biodiesel em relação a querosene é a maior proporção de carboxilas -COOH no coletor orgânico, ou seja, são grupos de maior eletronegatividade se comparados aos C=C. Ainda, Gui *et al.* (2017) afirma o papel chave entre -COOH e os grupos contendo oxigênio na formação de pontes de hidrogênio, levando ao decréscimo do potencial zeta na superfície de minerais naturalmente hidrofóbicos e oxidados, após a adsorção do coletor.

As análises pelo XPS confirmaram os ensaios de caracterização FRX e DRX da amostra não concentrada de grafita demonstrando a elevada concentração de oxigênio na grafita ou seja, com uma alta tendência à oxidação. Tal condição pode ser atribuída à própria composição mineralógica da amostra de grafita e também pela influência da etapa de moagem, onde a exposição da superfície de partículas pela cominuição é elevada (XIA *et al.*, 2013; GUI *et al.*, 2017).

A concentração dos átomos de oxigênio, silício e alumínio são reduzidas significativamente durante o processo de adsorção interfacial do coletor na superfície da partícula mineral; em contrapartida, há o aumento da concentração do elemento carbono. Em todos os casos, o grupo do coletor de biodiesel obteve índices menores na concentração destes elementos em relação ao grupo de querosene.

6 CONCLUSÃO

A caracterização química e morfológica via difração de raios-X (DRX), espectrometria de fluorescência de raios-X (FRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV-EDS) e a análise de carbono grafítico elementar (LECO-CSA05V) das amostras de minério grafítico demonstraram semelhanças químicas e morfológicas em relação às encontradas na literatura para jazidas de grafita do tipo *flake*, da província Bahia-Minas. O tamanho médio e morfologia das partículas, entre 500 e 1000 μm , é semelhante à granulometria média encontrada em amostras de grafita nas jazidas dessa região.

O biocombustível utilizado na flotação possui melhor eficiência e seletividade como reagente em termos de adsorção interfacial para as partículas minerais de grafita, promovendo cerca de 12,5% a mais no teor de carbono em relação ao grupo comparativo de querosene, e 58% a mais comparando-o ao grupo branco, proporcionalmente.

O XPS identificou os principais grupos de oxigênio responsáveis pela adsorção interfacial do coletor e como a relação do estado de oxidação da amostra não concentrada afeta o mecanismo de ação de ambos os coletores. A maior presença de ésteres e carboxilas no concentrado por biodiesel favoreceu para uma adsorção mais seletiva em sítios hidrofóbicos da superfície mineral, com menos interferência do filme de umidade formado pelos grupos hidrofílicos da grafita oxidada. Além da maior presença de grupos C=C no biodiesel em relação a querosene, principal fator para o mecanismo de adsorção atuar, através de formação de ligações de hidrogênio nos sítios hidrofóbicos da interface sólido-líquido.

O coletor alternativo de biodiesel pode ser uma alternativa mais seletiva para ser utilizado na flotação de grafita, atingindo em termos de eficiência na recuperação metalúrgica, níveis superiores em relação ao coletor padrão de querosene, um hidrocarboneto advindo do petróleo. Ainda, o carácter ecológico e renovável do biodiesel o torna um importante viés a ser considerado pela indústria mineral, que deve manter-se congruente com os padrões ambientais hoje buscados e praticados no mercado, e ao mesmo tempo competitivo em relação aos teores de carbono grafítico dos seus produtos.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, H., J. DRZYMALA. Effect of flotation procedure and composition of reagents on yield of a difficult-to-float coal, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, v.38 p.53–63. 2004.

ALONSO, M.I.; CASTANO, C; GARCIA, A. Performance of vegetable oils as flotation collectors for the recovery of coal from coal fines wastes, *Coal Perp.* v.4, 21. ed., p. 411–420, 2000.

ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RDC n. 482, de 23 de setembro de 1999 revogada pela Resolução RDC n. 270, de 22 de setembro de 2005. *Diário Oficial da República Federativa do Brasil*, Brasília, DF, 13 de outubro de 1999, Seção 1, n. 196-E, p. 82-87. 1999.

ASLAN, N.; CIFCI, F.; YAN, D. Optimization of process parameters for producing graphite concentrate using response surface methodology. *Separation and Purification Technology*, v. 59, p. 9–16, 2008.

BARMA, S.; BASKEY, P.; RAO, D.; SAHU, S. Ultrasonic-assisted flotation for enhancing the recovery of flaky graphite from low-grade graphite ore. *Ultrasonics Sonochemistry*, v. 56, n. March, p. 386–396, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.04.033>>.

BAROI, Chinmoy; DALAI, Ajay K. Esterification of free fatty acids (FFA) of Green Seed Canola (GSC) oil using H-Y zeolite supported 12-Tungstophosphoric acid (TPA). *Applied Catalysis A: General*, v. 485, p. 99–107, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.033>>.

BELÉM, Juliane. *Caracterização mineralógica, física e termobarométrica de minérios de grafita da província grafítica Bahia-Minas*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais. 183 p. 2006.

BORGES, Maria das Graças. Tensão superficial dinâmica de soluções aquosas do surfactante catiônico cloreto de cetilpiridínio pelo método da massa da gota. *Dissertação de Mestrado*. Universidade Federal de Uberlândia (UFU). 2001.

BRITO, Hermando; PIUMBINI, Salaroli; LUZ, José; NASCIMENTO, Eduardo. Caracterização e prospecção de grafita do Complexo Jequitinhonha. *Geologia USP. Série Científica*, v. 18, n. 1, p. 67–84, 2018.

BULATOVIC, S.M. Beneficiation of Graphite Ore, in: Bulatovic, S.M. (Ed.), Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice. *Flotation of Industrial Minerals*, v. 3. Elsevier, Amsterdam: Oxford: Waltham, p. 163-171, 2014.

CARVALHO, Juliana; BRANDÃO, Paulo; HENRIQUES, Andréia; OLIVEIRA, Priscila; CANÇADO, Raul; DA SILVA, Gilberto. Selective flotation of apatite from micaceous minerals using pataua palm tree oil collector. *Minerals Engineering*, v. 156, n. April, p. 106474, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2020.106474>>.

CEBECI, Y. The investigation of the floatability improvement of Yozgat Ayırdam lignite using various collectors. *Fuel*, v. 81, p. 281–289, 2002.

CHAI, J.; LIU, S.; YANG, X. Molecular dynamics simulation of wetting on modified amorphous silica surface. *Applied Surface Science*, v. 255, p. 9078–9084, 2009.

CHEHREH CHELGANI, S.; RUDOLPH, R.; KRATZSCH, D. SANDMANN & GUTZMER, J. A. A Review of Graphite Beneficiation Techniques. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 37, n. 1, p. 58–68, 2016.

CHEN, Z. CHANG, Y. PENG. Predicting the degree of surface oxidation on fine coals by measuring the oxygen transfer rate in coal suspensions, *Fuel Process. Technol.* v.159, p.313-319. 2017.

CHEN, LONGFEI TANG, XIUXIANG TAO, HUAN HE, LIANG CHEN, ZHAO YANG. Enhancing flotation performance of low rank coal by improving its hydrophobicity and the property of oily bubbles using 2-ethylhexanol, *International Journal of Mineral Processing*, doi: 10.1016/j.minpro. 2017.

ÇUHADAROĞLU, A Dilek; KARA, Erdal. Grafit: Bir Genel Değerlendirme. *SDÜ Teknik Bilimler Dergisi*, v. 8, n. 1, p. 14–33, 2018.

DIAS, T.G. Caracterização geoquímica e geocronológica do complexo Jequitinhonha na área-tipo, orógeno Araçuaí. Belo Horizonte: *Instituto de Geociências da Universidade Federal de Minas Gerais*, 2012. 130p. (Dissertação, Mestrado em Geologia).

FEHR, W.R., WELKE, G.A., HAMMOND, E.G., DUVICK, D.N., CINZIO, S.R. Inheritance of reduced linolenic acid content in soybean genotypes A-16 and A-17. *Crop Science*, v.32, p.903–906, 1992.

FILIPPOV, L.O., FILIPPOVA, I.V., LAFHAJ, Z., FORNASIERO, D. The role of a fatty alcohol in improving calcium minerals flotation with oleate. *Colloids and Surfaces A*, v.

560, p.410–417, 2019, <<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.10.022>>.

FISCHBEIN, Michael D.; DRNDIĆ, Marija. Electron beam nanosculpting of suspended graphene sheets. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 11, 2008.

FLYNN, G.W. Atomic Scale Imaging of the Electronic Structure and Chemistry of Graphene and Its Precursors on Metal Surfaces. Columbia University, New York, NY, 2015.

GAO, Z.; SUN, W.; HU, Y. New insights into the dodecylamine adsorption on scheelite and calcite: An adsorption model. *Minerals Engineering*, v. 79, p.54–61, 2015.

GLEMBOTSKII, V. A., DMITRIEVA, G. M., AND SOROKIN, M. M. *Nonpolar flotation agentes*. Israeli Progress Scientific translations, p. 114, 1970.

GUI X, XING Y, WANG T, CAO Y, MIAO Z, XU M. Intensification mechanism of oxidized coal flotation by using oxygen-containing collector α -furanacrylic acid. *Powder Technol.* v.305, p.109–16. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2016.09.058>. 2017.

GUIMARÃES, R.C., ARAÚJO, A.C., PERES, A.E.C., 2005. Reagents in igneous phosphate ores flotation. *Minerals Engineering*, v.18, p.199–204, 2005, <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.022>.

HAYYAN, A., MJALLI, F.S., HASHIM, M.A., HAYYAN, M., ALNASHEF, I.M. Conversion of free fatty acids in low grade crude palm oil to methyl esters for biodiesel production using chromosulfuric acid. *Bulgarian Chemical Communications*, v. 45, 3 ed., p. 394 – 399, 2013.

JONG, K., HAN, Y., RYOM, S. Flotation mechanism of oleic acid amide on apatite. *Colloids Surfaces A Physicochemistry*, v.523, p. 127–131. 2017, <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.11.038>.

KIM, B.G., CHOI, S.K., PARK, C.L., CHUNG, H.S., JEON, H.S. Inclusion of gangue mineral and its mechanical separation from expanded graphite. *Particulate Science and Technology*, v. 21, n. 4, p. 341–351, 2003.

KNOTHE, Gerhard; DUNN, Robert O. Dependence of Oil Stability Index of Fatty Compounds on Their Structure and Concentration and Presence of Metals. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, v. 80, n. 10, p. 1021–1026, 2003.

LEE, J.D., SHANNON, J.G., SO, Y.S., SLEPER, D.A., NELSON, R.L., LEE, J.H., CHOUNG, M.G. Environment effects on lutein content and relationship of lutein and

other compounds in soybean. *Plant Breed*, v.128, p.97–100, 2009.

LEJA, J. Surface Chemistry of Froth Flotation. *Surface Chemistry of Froth Flotation*, v. 1, p. 388, 2004.

LIAO, A. XIAODONG HAO, MAOYAN ANA, ZHE YANG, LONGFEI MA, HOURUI REN. Enhancing low-rank coal flotation using mixed collector of dodecane and oleic acid: Effect of droplet dispersion and its interaction with coal particle. *Fuel* 280. v. 118634, 2020.

LIU, Z., YINFEI LIAO, YONGTIAN WANG, MAOYAN AN & QINGTENG LAI. Enhancing low-rank coal flotation using a mixture of dodecane and n-valeric acid as a collector. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, DOI: 10.1080/19392699.2019.1579202. 2019.

LOBATO, Mariana. Emulsão de coletor para flotação de grafita. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Minas Gerais*, 85 p., 2019.

LUA, XUMING WANG, WEIPING LIU, ENZE LI, FANGQIN CHENG, JAN D. MILLER. Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fine coal flotation. *Fuel*. v.253. p. 273-282. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.012>. 2019.

LU, X. J., FORSSBERG, E. Flotation Selectivity and Upgrading of Woxna Fine Graphite Concentrate. *Minerals Engineering*, v.14, p.1541–1543, 2001.

LU, Y.; WANG, X.; LIU, W.; LI, E.; CHENG, F.; MILLER, J. Dispersion behavior and attachment of high internal phase water-in-oil emulsion droplets during fine coal flotation. *Fuel*. v.253, p. 273-282. 2019.

MATVEEVA, VALENTINA; SHIMANSKAYA, ELENA; SULMAN, MIKHAIL; FILATOVA, ANASTASIA; STEPACHEVA, Antonina. Catalytic hydrotreating of kraft lignin to produce biofuel components. v. 029, n. 1, p. 345–352, 2018.

MOUNTS, T.L., WARNER, K., LIST, G.R., KLEIMAN, R., FEHR, W.R., HAMMOND, E.G., WILCOX, J.R. Effect of fatty acid composition on soybean oil stability. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.65, p.624–628, 1986.

MOURA, Maria; NETO, Afonso; PERES, Antônio C.; NEITZKE, Paula; DANTAS, Tereza. Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 3, p. 2978–2986, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.05.005>>.

MUKHERJEE, Santanu; REN, Zhongkan; SINGH, Gurpreet. Beyond Graphene Anode Materials for Emerging Metal Ion Batteries and Supercapacitors. *Nano-Micro Letters*, v. 10, n. 4, p. 1–27, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s40820-018-0224-2>>.

NEITZKE, P R M C. Flotabilidade de hematita e quartzo com amina e amido dosado em microemulsoes e nanoemulsoes. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 160 p., 2020.

OKORO, Oseweuba Valentine; SUN, Zhifa; BIRCH, John. Meat processing dissolved air flotation sludge as a potential biodiesel feedstock in New Zealand: A predictive analysis of the biodiesel product properties. *Journal of Cleaner Production*, v. 168, p. 1436–1447, 2017.

OKPALUGO, P., PAPAKONSTANTINO, H., MURPHY, J. MCLAUGHLIN, N., M. D. BROWN. Oxidative functionalization of carbon nanotubes in atmospheric pressure filamentary dielectric barrier discharge (APDBD). *Carbon*, v. 43, n. 14, p. 2951–2959, 2005.

OLIVEIRA, J.A., LUZ, J.A.M., FERREIRA, E.E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação de apatita, In: *XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa*. Natal, p. 259–265, 2005.

PATHAN, M.S., SLEPER, D.A. Advances in soybean breeding. In: Stacey, G. (Ed.), *Genetics and Genomic of Soybean*. Springer Science, New York, p. 113–133, 2008.

PATIL, A., TAWARE, S.P., RAUT, V.M. Quality of Indian soybean (*Glycine max* (L.) Merrill) varieties in relation to fatty acids composition. *The Indian Journal of Genetics and Plant Breeding*, v.64, p. 245–246, 2004.

PEDROSA-SOARES, A. C. *et al.* Magmatismo e Tectônica do Orógeno Araçuaí no Extremo Leste de Minas Gerais e Norte do Espírito Santo. *Geonomos*, v.14, 2 ed., p. 97-111, 2006.

PEDROSA-SOARES, A. C., WIEDMANN-LEONARDOS, C. M. Evolution of the Araçuaí Belt and its connections to the Ribeira Belt. In: U. G. Cordani, E. J. Milani, A. Thomaz Filho, D. A. Campos (Eds.), *Tectonic Evolution of South America*, v.1, p.265-288, 2000.

PENG, W.; QIU, Y.; ZHANG, L.; GUAN, J.; SONG, S.; PENG, W.; QIU, Y.; ZHANG, L.; GUAN, J.; SONG, S. Increasing the fine flaky graphite recovery in flotation via a combined multipletreatments technique of middlings. *Minerals*, v. 7, n. 11, 2017.

PEREIRA, S. O uso de coletores apolares na flotação catiônica reversa de um minério de ferro. Belo Horizonte: Escola de Engenharia da UFMG, 2004. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e Minas).

PEREIRA, A.M.T., BRANDÃO, P.R.G. Ácidos Graxos Insaturados (Isômeros CIS-TRANS) e Saturados na Flotação Seletiva de Minerais Levemente Solúveis. Belo Horizonte: *Universidade Federal de Minas Gerais*. 1991.

PRABHAKAR, O.; ARUN, K. Recent progresses and challenges in graphene based nano materials for advanced therapeutical applications: A comprehensive review. *Materials Today Communications*, Visakhapatnam, v. 22, p. 26, Dezembro 2019.

PRAYTAP, A. et al. Soybean. In: *Breeding Oilseed Crops for Sustainable Production*, p. 293-315, 2016, <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801309-0.00012-4>>.

RAVICHANDRAN, V., ESWARAIHAH, C., MANISANKAR, P. Beneficiation of low grade graphite ore deposits of Tamilnadu (India). *Journal of Ultra Chemistry*, v. 8, p.159-168, 2012.

RIBEIRO, Tamara Mariana Guilherme. Caracterização de minério de grafita de Almenara – MG. Dissertação de Mestrado. *Universidade Federal de Minas Gerais*, 123p. 2016. Disponível em: <www.iranesrd.com>.

SANTANA, Ricardo. Análise da influência do tamanho de partícula na flotação da apatita em coluna. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, 106p. 2007. Disponível em: <<https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15241/1/RCSantanaDISS1PRT.pdf>>.

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

SHIA, Q., LIANG, X., FENG, Q., CHEN Y., WU, B. The relationship between stability emulsified diesel and flotation of graphite. *Minerals Engineering*, v.78, p. 89-92, 2015.

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

SILVA, Tatiana A. R. da. Biodiesel De Óleo Residual: Produção através da transesterificação por metanolise e etanolise básica, caracterização físico-química e

otimização das condições reacionais. p. 133, 2011.

SIS, H., CHANDER, S. Reagents used in the flotation of phosphate ores: a critical review. *Minerals Engineering*, v.16, p.577–585, 2003, <[https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(03\)00131-6](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(03)00131-6)>.

TIWARI, S., MISHRA, R., HA, S., HUCZKO, A. Graphene research and their outputs: Status and prospect. *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, v. 5, n. 1, p. 10–29, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jsamd.2020.01.006>>.

TIWARI, S., MISHRA, R., HA, S., HUCZKO, A. Evolution of graphene oxide and graphene: from imagination to industrialization. *Chemical Nano Materials*, v.4, 7. ed. p.598-620. 2018.

U.S. GEOLOGICAL SURVEY, 2020. Mineral commodity summaries 2020: U.S. Geological Survey (USGC). *US Department of the Interior*, 200 p., Reston. Virginia. 2020.

VERAS, M.M., BALTAR, C.A.M., PAULO, J.B.A., LEITE, J.Y.P. Comparative study of the main flotation frothers using a new HYDROMESS adapted technique. *Rev. Escola Minas*, v. 67, p. 87-92. 2014.

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

WANG Y, CAO Y, LI G, LIAO Y, XING Y, GUI X. Combined effect of chemical composition and spreading velocity of collector on flotation performance of oxidized coal. *Powder Technol.*; v. 325, p1–10. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.047>. 2017.

WANG, H.; FENG, Q.; TANG, X.; LIU, K. Preparation of high-purity graphite from a fine microcrystalline graphite concentrate: Effect of alkali roasting pre-treatment and acid leaching process. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, v. 51, n. 14, p. 2465–2472, 2016.

WANG, J.; JIN, X.; LI, C.; WANG, W.; WU, H.; GUO, S. Graphene and graphene derivatives toughening polymers: Toward high toughness and strength. *Chemical Engineering Journal*, v. 370, n. February, p. 831–854, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.229>>.

WILLS, Barry A; James A. Finch. An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery. *Wills' Mineral Processing Technology*, p. i–iii, 2016.

XIA, Wencheng; YANG, Jianguo; LIANG, Chuan. Improving oxidized coal flotation using biodiesel as a collector. *International Journal of Coal Preparation and Utilization*, v. 33, n. 4, p. 181–187, 2013.

XIA, J. YANG, C. LIANG, A short review of improvement in flotation of low rank/oxidized coals by pretreatments, *Powder Technol.* v.237, p.1–8. 2013.

XIA, Y.; RONG, G.; XING, Y.; GUI, X. Synergistic adsorption of polar and nonpolar reagents on oxygen-containing graphite surfaces: Implications for low-rank coal flotation. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 557, p.276–281, 2019a.

XIA, Y.; YANG, Z.; ZHANG, R.; XING, Y.; GUI, X. Enhancement of the surface hydrophobicity of low-rank coal by adsorbing DTAB: An experimental and molecular dynamics simulation study. *Fuel*, v. 239, p. 145–152, 2019b.

XIE, Wenlei; HAN, Yuxiang; TAI, Shuangna. Biodiesel production using biguanide-functionalized hydroxyapatite-encapsulated- γ -Fe₂O₃ nanoparticles. *Fuel*, v. 210, n. March, p. 83–90, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.054>>.

XING, Y.; GUI, X.; CAO, Y.; WANG, Y.; XU, M.; WANG, D.; LI, C. Effect of compound collector and blending frother on froth stability and flotation performance of oxidized coal. *Powder Technology*, v. 305, p. 166–173, 2017.

XU, M.; XING, Y.; CAO, Y.; GUI, X. Waste colza oil used as renewable collector for low rank coal flotation. *Powder Technology*, v. 344, p. 611-616, 2018.

YAAKOB, Zahira; NARAYANAN, Binitha; PADIKKAPARAMBIL, S.; UNNI K, Surya; P AKBAR, Mohammed. A review on the oxidation stability of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 35, p. 136–153, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.03.055>>.

YE, Xianzhu; HU, Jing; LI, Bin; HONG, Min; ZHANG, Yafei. Graphene loaded with nano-Cu as a highly efficient foam interface material with excellent properties of thermal-electronic conduction, anti-permeation and electromagnetic interference shielding. *Chemical Engineering Journal*, v. 361, p. 1110–1120, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.12.047>>.

ZHANG, C.; WANG, L.; ZHAO, Y.; TIAN, Y.; LIANG, J. Self-assembly synthesis of graphene oxide double-shell hollow-spheres decorated with Mn₃O₄ for electrochemical supercapacitors. *Carbon*, v. 107, p. 100–108, 2016. Disponível em:

<<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.05.057>>.

ZHANG, Chaoqun; MADBOULY, Samy A. *Plant Oil-Based Derivatives*. [S.l.]: Elsevier Inc., 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-323-35833-0/00002-5>>.

ZHANG, X.; LU, G.; WEN, X.; YANG, H. Molecular dynamics investigation into the adsorption of oil–water–surfactant mixture on quartz. *Applied Surface Science*, v. 255, p.6493–6498, 2009.

ZHU, X.; CUI, T.; LI, B.; NIE, C.; ZHANG, H.; LYU, X.; TAO, Y.; QIU, J.; LI, L.; ZHANG, G. Metal recovery from waste printed circuit boards by flotation technology with non-ionic renewable collector. *Journal of Cleaner Production*, v. 255, p. 120289, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120289>>.

ZHU, X.; WANG, D.; NI, Y.; WANG, J.; NIE, C.; YANG, C.; LYU, X.; QIU, J.; LI, L. Cleaner approach to fine coal flotation by renewable collectors prepared by waste oil transesterification, *Journal of Cleaner Production*, v.252, 2019, <<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119822>>.

ZHU, X.; ZHU, Y.; MURALI, S.; STOLLER, M. D.; RUOFF, R. S. Nanostructured Reduced Graphene Oxide/Fe₂O₃ Composite as a High-Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *ACS Nano*, v. 5, n. 4, p. 3333–3338, 2011.

8 ANEXOS

Anexo I: Certificado de análise da querosene - fabricante Êxodo



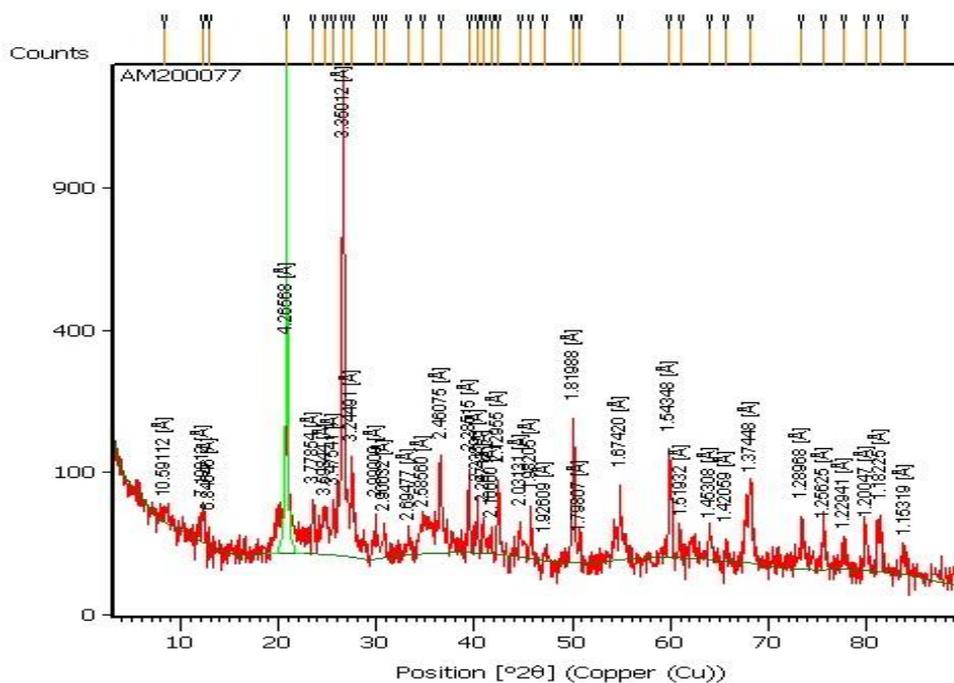
CERTIFICADO DE ANÁLISE

Lote: 1904231940
 Código: Q05449RA
 Data de fabricação: 25/04/2019
 Data de validade: 25/04/2025
 CAS: 8008-20-6
 Fórmula molecular:
 Peso molecular:

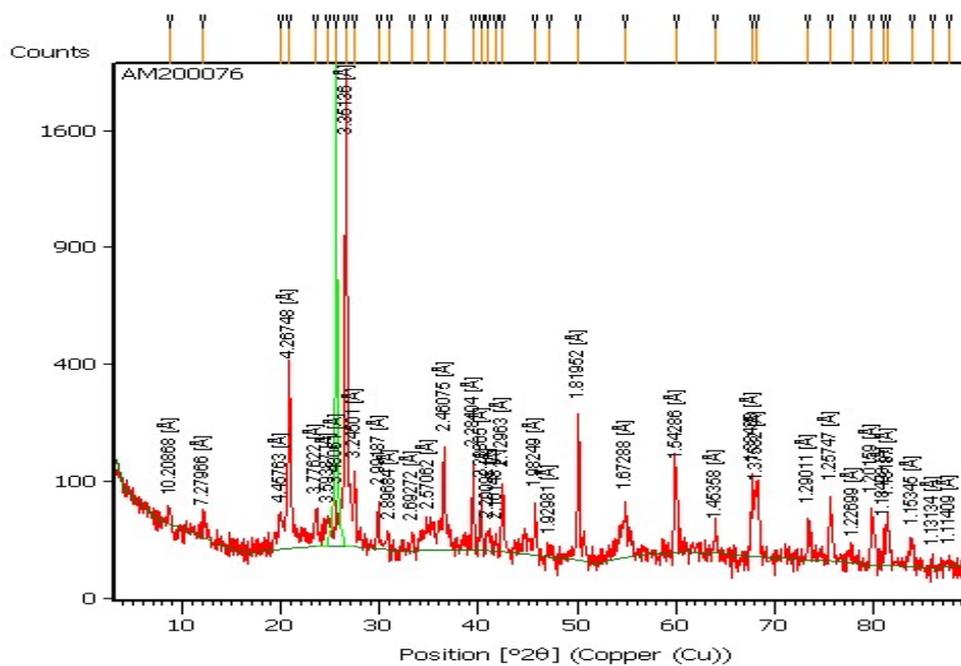
QUEROSENE ESPECIAL 1L

CARACTERÍSTICAS	ESPECIFICAÇÕES	RESULTADOS
PONTO DE FULGOR	MIN. 40 °C	43,0
FAIXA DE DESTILAÇÃO	140 - 300	158,8
DENSIDADE	0,771 - 0,837	0,784
COR SAYBOLT	MÁX. 24	24
BENZENO	MÁX. 0,01%	ZERO

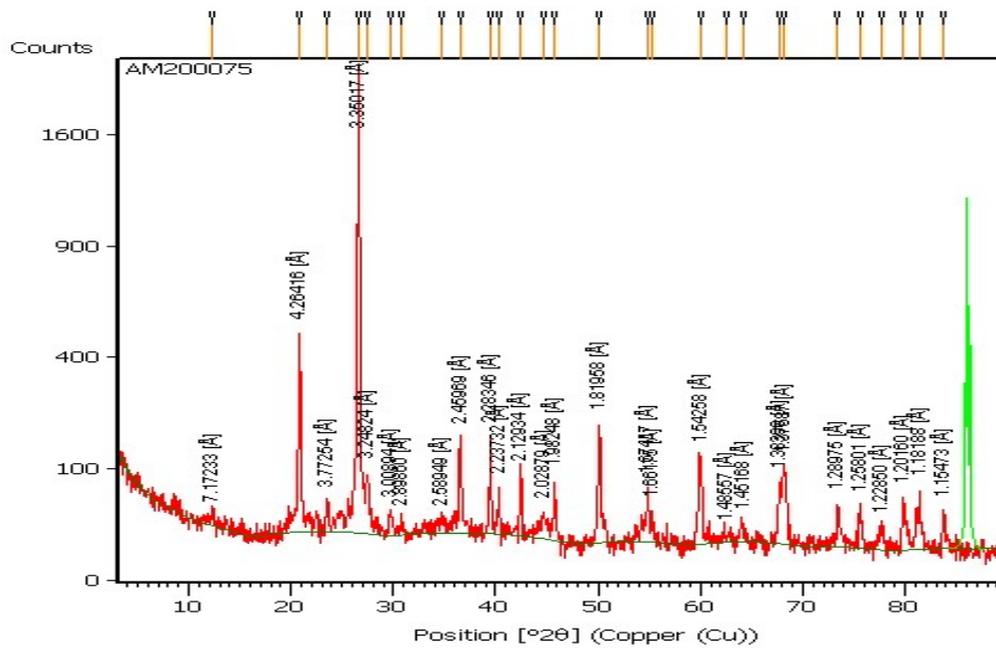
Documento emitido eletronicamente sob a responsabilidade do Departamento de Controle de Qualidade
 Aprovado por Edinilson Barros de Alexandria - CRQ IV n° 04414108



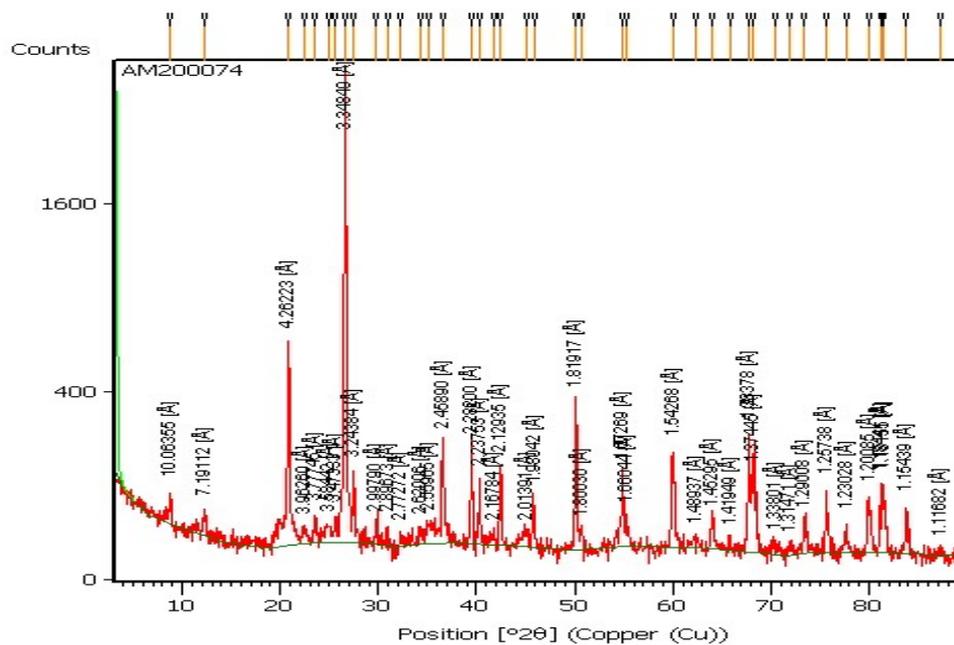
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,212mm.



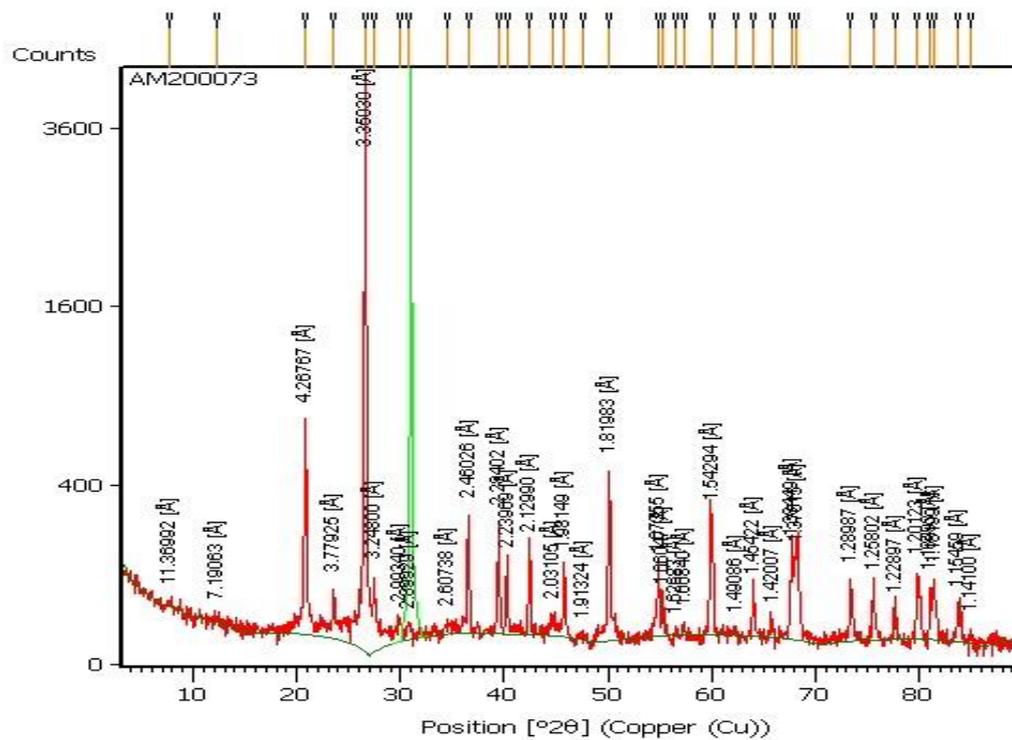
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,150mm.



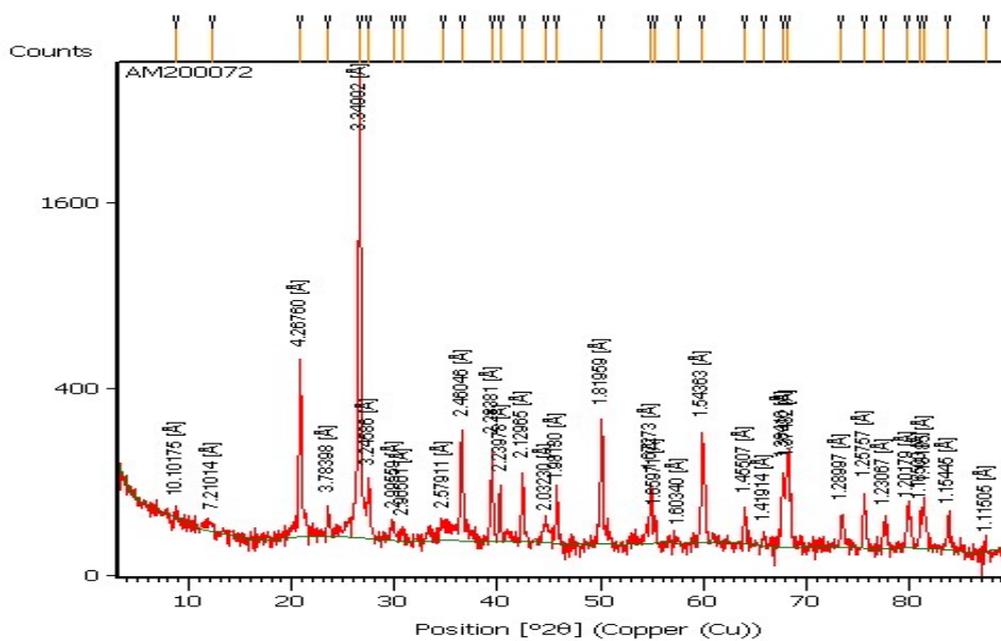
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,106mm.



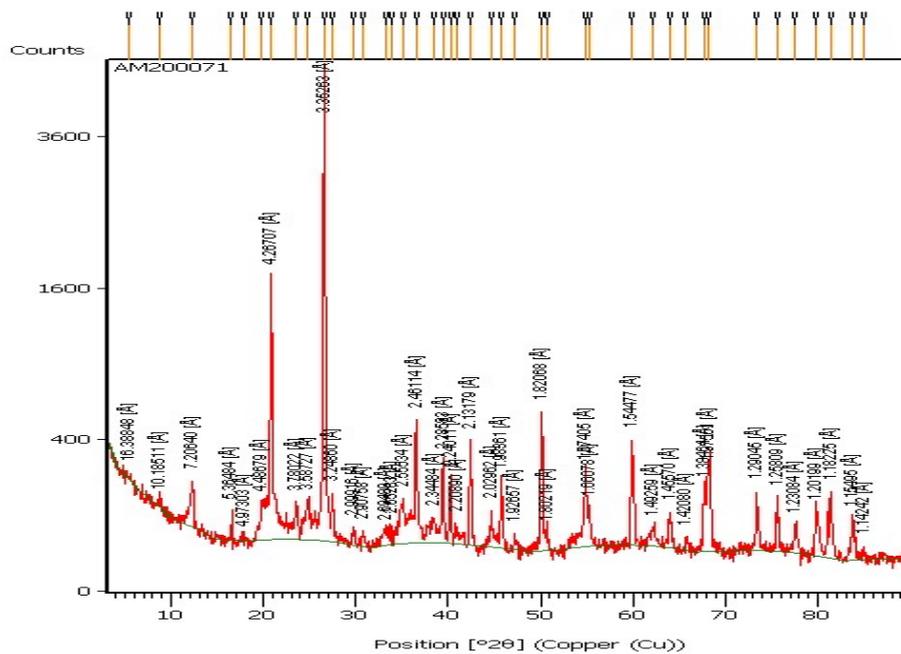
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,075mm.



Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,053mm.



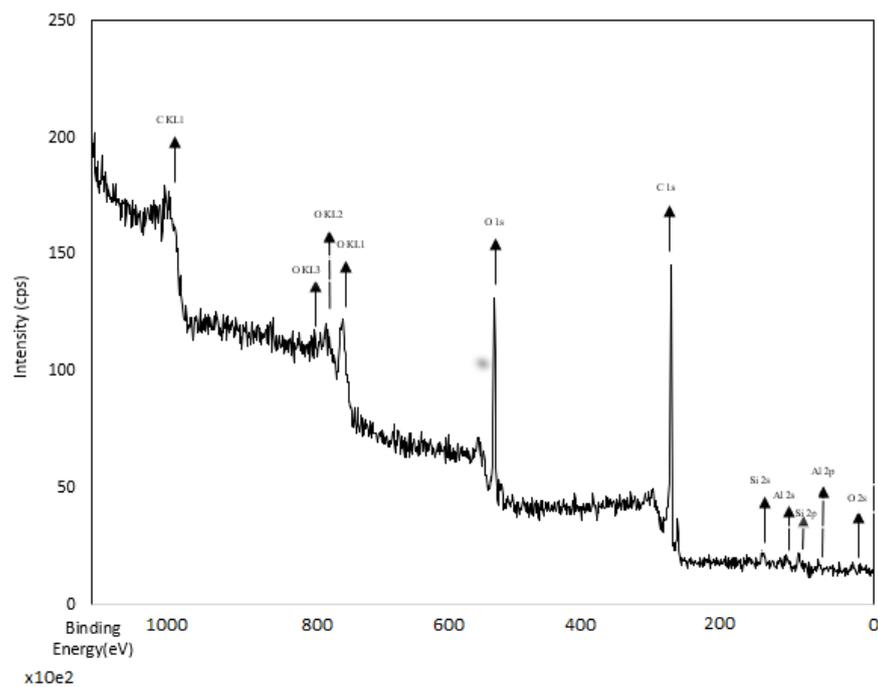
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,045mm.



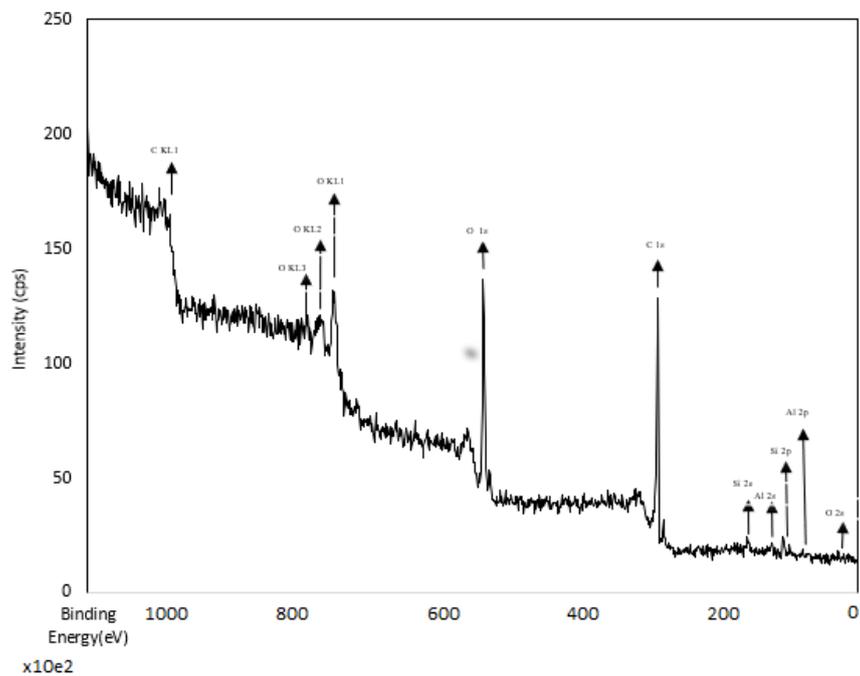
Difratograma da amostra de grafita de granulometria 0,038mm.

- Anexo III: Espectros XPS:

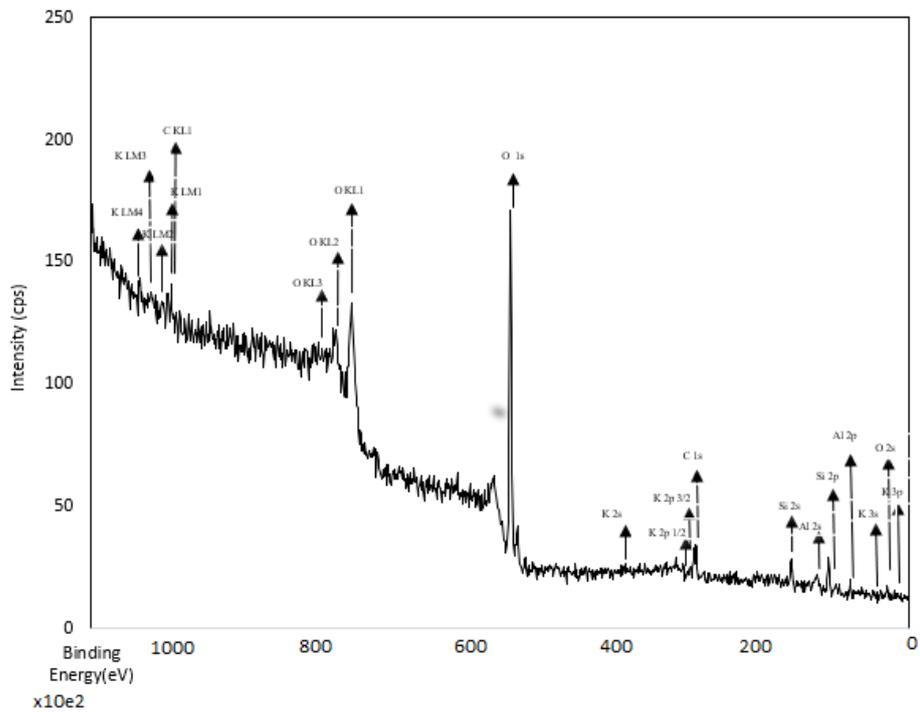
Amostra concentrada por biodiesel



Amostra concentrada por querosene:



Amostra não-concentrada de grafita:



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

Flotação
-
Etapas:

Testes	Amostra-feed (g)	Teor de C da amostra (%)	ROUGHER:			CLEANER *não add. mais reagentes			Flotado (g)	%Teor de Carbono (flotado)	%Teor de C (afundado)	% Recuperação Metalúrgica	% Recuperação Mássica
			Tipo Coletor	Dosagem Coletor (mL)	Dosagem espum. (óleo de pinho) mL	Tipo Coletor	Dosagem Coletor e Espumante (ml)						
1	2140,36	5,85%	-	-	0,5	-	-	76,6	45,76	1,35	27,99	3,58	
2	2139,8	5,85%	-	-	0,5	-	-	81,4	50,25	1,35	32,67	3,80	
3	2141	5,85%	-	-	0,5	-	-	123	51,12	1,35	50,2	5,74	
4	2140,5	5,85%	Querosene	1	0,5	Querosene	-	196,2	56,96	1,31	89,24	9,17	
5	2138,77	5,85%	Querosene	1	0,5	Querosene	-	173,07	53,53	1,31	74,04	8,09	
6	2140,33	5,85%	Querosene	1	0,5	Querosene	-	166,1	51,33	1,31	68,09	7,76	
7	2135,6	5,85%	Biodiesel	1	0,5	Biodiesel	-	170,3	66,73	1,1	90,96	7,97	
8	2141,2	5,85%	Biodiesel	1	0,5	Biodiesel	-	201,74	57,79	1,1	93,07	9,42	
9	2142,54	5,85%	Biodiesel	1	0,5	Biodiesel	-	166,7	59,07	1,1	78,56	7,78	