CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE MINAS

AUGUSTO HENRIQUE LACERDA PAIVA

EFEITO DA INSERÇÃO DE NANOESTRUTURAS POLISSACARÍDICAS NO DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO DE APATITA E CALCITA

ARAXÁ/MG
2025

AUGUSTO HENRIQUE LACERDA PAIVA

EFEITO DA INSERÇÃO DE NANOESTRUTURAS POLISSACARÍDICAS NO DESEMPENHO DA FLOTAÇÃO DE APATITA

Dissertação de mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas - PPGEMIN, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Minas.

Orientadora: Prof.ª Dra. Michelly dos Santos Oliveira
Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior

ARAXÁ/MG

2025

P149e

Paiva, Augusto Henrique Lacerda.
Efeito da inserção de nanoestruturas polissacarídicas no desempenho da flotação de apatita e calcita / Augusto Henrique Lacerda Paiva. – 2025.
76 f. : il.

Orientadora: Prof.ª Dra. Michelly dos Santos Oliveira.
Coorientador: Prof. Dr. Mario Guimarães Junior.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. *Campus* Araxá. Engenharia de Minas, Departamento de Minas e Construção Civil, Araxá, 2025.
Bibliografia.

1. Tratamento de minérios. 2. Flotação. 3. Nanoestruturas. I. Oliveira, Michelly dos Santos. II. Guimarães Junior, Mario III. Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais. IV. Título.

CDU 622.7

Ficha elaborada pela Biblioteca – *Campus* Araxá – CEFET-MG
Bibliotecária: Gleisa Mara Alves CRB-6/1713

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à minha família que, mesmo à distância, nunca mediu esforços para que eu tivesse oportunidades, oferecendo apoio constante e incondicional em todas as áreas da minha vida. Estendo meus agradecimentos aos meus amigos que, nos momentos difíceis, estiveram presentes, compartilhando minhas dificuldades e auxiliando na superação dos desafios, e que, nos momentos de conquistas, celebraram comigo cada vitória.

Gostaria de agradecer, também, a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) é reconhecida pelo apoio financeiro concedido por meio do projeto APQ-02035-22, o qual foi fundamental para a execução desta pesquisa. Os recursos disponibilizados possibilitaram a aquisição de equipamentos, materiais e vidrarias de laboratório, contribuindo de forma decisiva para a realização dos ensaios experimentais, a obtenção dos resultados e o avanço do conhecimento científico na área abordada. O suporte da FAPEMIG reforça a importância do investimento contínuo em ciência, tecnologia e inovação para o desenvolvimento acadêmico e tecnológico.

Agradeço, de forma especial, aos meus orientadores, Prof.ª Dr.ª Michelly dos Santos e Prof. Dr. Mário Guimarães, pela disponibilidade e dedicação ao longo de todo o desenvolvimento deste trabalho. Suas contribuições técnicas, científicas e metodológicas foram fundamentais para o amadurecimento das ideias, para a condução adequada da pesquisa e para o aprimoramento dos resultados obtidos, além do constante incentivo, paciência e confiança demonstrados durante todas as etapas do mestrado.

RESUMO

A flotação é um processo amplamente utilizado pela indústria mineral para separação das partículas, com base em suas propriedades de superfície, na presença de reagentes específicos. As nanoestruturas polissacarídicas celulósicas e amiláceas aparecem como uma alternativa promissora aos reagentes tradicionais de flotação devido às suas propriedades únicas, como área superficial, biodegradabilidade, abundância e capacidade de formar redes tridimensionais. Esse trabalho explora a aplicação de nanocelulose e nanoamido, na flotação de minerais oriundos de minério fosfático, como apatita e calcita. Os tipos de nanoestruturas utilizadas no estudo foram as nanoceluloses de celulose (NFC) derivadas de pinus e eucalipto, o nanoamido, além de nanocristais de celulose (CNC) obtidos de eucalipto. Na metodologia empregada, as amostras de apatita e calcita foram cuidadosamente preparadas no laboratório de tratamento de minérios do CEFET/MG. O processo de preparação incluiu etapas de deslamagem para remover partículas finas, separação magnética para purificar as amostras e análise granulométrica para garantir que os minerais estivessem dentro dos parâmetros desejados para os experimentos. Após a preparação, foram realizados ensaios de microflotação utilizando o tubo de Hallimond com as diferentes nanoestruturas e flotação em célula de bancada visando uma aproximação com os trabalhos realizados dentro das usinas. Durante esses ensaios, a influência da nanocelulose nas propriedades de superfície dos minerais foi monitorada, com foco na modificação da hidrofobicidade e na potencialização da separação mineral. Os resultados indicaram que as nanoceluloses de Eucalipto não apresentaram efeito significativo na flotação, conforme confirmado pelo teste de Tukey. Já o nanoamido demonstrou maior potencial como depressor, especialmente na dosagem de 500mg/L, onde se obteve a maior janela de seletividade. De modo geral, sua utilização resultou em incremento, quando comparado com os testes utilizando apenas o coletor vegetal, na recuperação metalúrgica e no teor de P_2O_5, evidenciando aplicabilidade promissora no beneficiamento de minério fosfático.

Palavras-chave: Flotação. Fosfato. Reagentes. Nanocelulose. Nanoamido.

ABSTRACT

Flotation is a crucial process in mineral separation, used to distinguish minerals based on their surface properties. Nanocellulose, due to its unique properties such as surface area, biodegradability, abundance, and ability to form three-dimensional networks, is considered a promising alternative to traditional flotation reagents. This work explores the application of nanocellulose and nano-starch in the flotation of phosphate minerals, such as apatite and calcite. The types of nanostructures used in the study were cellulose nanofibers (CNF) derived from pine and eucalyptus, nano-starch, as well as cellulose nanocrystals (CNC) obtained from Eucalyptus. In the methodology employed, the apatite and calcite samples were carefully prepared at the mineral processing laboratory of CEFET/MG. The preparation process included desliming steps to remove fine particles, magnetic separation to purify the samples, and particle size analysis to ensure that the minerals were within the desired parameters for the experiments. After preparation, microflotation tests will be conducted with the different selected nanostructures. During these tests, the influence of nanocellulose on the surface properties of minerals will be monitored, focusing on the modification of hydrophobicity and the enhancement of mineral separation. The results indicated that eucalyptus nanofibers did not show a significant effect on flotation, as confirmed by the Tukey test. In contrast, nano-starch demonstrated greater potential as a depressant, particularly at the dosage of 500 mg/L, where the widest selectivity window was achieved. Overall, its application resulted in an increase, when compared to the tests using only the vegetable collector, in both metallurgical recovery and P_2O_5 grade, highlighting its promising applicability in the beneficiation of phosphate minerals.

Keywords: Flotation. Phosphate. Reagents. Nanocellulose. Nanostarch.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Reservas mundiais de fosfato 16
Figura 2 - Demonstração do ângulo de contato 20
Figura 3 - Tubo de Hallimond 23
Figura 4 - Comparativo de escala 24
Figura 5 - Demonstrativo da diferença de área 25
Figura 6 - Representação das estruturas nanométricas 25
Figura 7 - Nanoshells 26
Figura 8 - Representação de um nanohorns 27
Figura 9 - Sonicador 33
Figura 10 - Esquema da preparação das amostras de apatita 34
Figura 11 - Célula de flotação 35
Figura 12 – a) Separação magnética com imã de ferrire; b) comparativo entre material antes da separação (esquerda) e o material depois da separação (direita) 36
Figura 13 - Separador magnético 37
Figura 14 - Micrografias das nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus sp. após processo mecânico de desconfiguração da parede celular 40
Figura 15 - Micrografias das nanofibrilas celulósicas de Pinus sp. após processo mecânico de desconfiguração da parede celular 40
Figura 16 - Suspensão de nanocristais de celulose de Eucalyptus sp. 42
Figura 17 - Etapas de preparação das amostras de PRAB a) aparelho vibratório com quatro peneiras; b) peneira de classificação granulométrica com abertura de 1,41mm; c) peneira de classificação granulométrica com abertura de 0,59mm; d) amostra de PRAB após passagem 43
Figura 18 - Variação de coloração. Primeiro dia (a esquerda) x Terceiro dia (a direita) 44
Figura 19 - Centrífuga FANEM 44
Figura 20 - Mistura centrifugada 45
Figura 21 - Unidade experimental 46
Figura 22 - Aparelho sonicador 49
Figura 23 - DRX da apatita 52
Figura 24 - DRX da calcita 53
Figura 25 - Análise granulométrica da alimentação 54

Figura 26 - Micrografia dos nanocristais de celulose após o processo de hidrólise ácida, diálise e centrifugação. Usando MET para uma concentração de 0,001% 56
Figura 27 - Micrografia de nanocristais de celulose após processo de hidrólise ácida, diálise e centrifugação. Utilizando MFA para concentração de 0,03g/L 57
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de polpa residual de amido de batata. Micrografias com vários valores de barras de escala. a) 1mm; b) 500µm; c) 200µm e d) 50µm 58
Figura 29 - Micrografias de MFA no modo a) topografia com área de medição de 64µm2, b) 4µm2 e c) 9µm2, de suspensões de nanoestruturas amiláceas de PRAB 59
Figura 30 - Micrografias de MFA no modo topografia com área de medição de 14 µm2, de PRAB. a) imagem topográfica em escala de 1µm com mensuração de diâmetros de duas nanoestruturas amiláceas, b) imagem topográfica em escala de 1µm com mensuração de diâmetros de três nanoestruturas amiáceasn na cor vermelha e mais três, na cor preta e c) imagem topográfica em escala de 500nm com mensuração de diâmetro de apenas 1 nanoestrutura amilácea. Os gráficos abaixo representam as medidas em escala nanométrica dos diâmetros das nanoestruturas das mesmas letras mostradas nos gráficos acima 60
Figura 31 – Comparativo da flotabilidade de apatita na presença de nanocelulose de Eucalipto (0,5% m/m) 61
Figura 32 – Comparativo da flotabilidade de apatita na presença de nanocelulose de Pinus (0,5%) 61
Figura 33 – Flotabilidade dos minerais na presença de óleo vegetal (coletor) e nanocelulose de Eucalipto (depressor) 62
Figura 34 – Resultados da microflotação dos minerais na presença e ausência de polímeros. 64
Figura 35 – Diferença entre a flotabilidade da apatita e calcita (janela de flotabilidade) 65
Figura 36 - Flotação direta em função do pH, dosagem de coletor 250g/t e depressor nanoamido 475g/t 66
Figura 37 - Resultados de flotação com pH 9, dosagem de coletor 250g/t e depressor 475g/t 68
Figura 38 - Resultados de flotação direta com pH 5,5, dosagem de coletor 250g/t e depressor 475g/t 68

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de concentração e propriedades diferenciadoras 18
Tabela 2 - Propriedades dos tipos de Celulose 30
Tabela 3 - Parâmetros constantes 46
Tabela 4 - Parâmetros para os testes de microflotação 48
Tabela 5 - Variáveis da primeira etapa 50
Tabela 6 - Resultado da fluorescência de raio - x para apatita 53
Tabela 7 - Resultado da fluorescência de raio - x para a calcita 53
Tabela 8 - Distribuição granulométrica da alimentação dos testes de bancada 54
Tabela 9 - Análise de teores para a alimentação 55
Tabela 10 - Flotabilidade da apatita e calcita com o AGEM B e depressor de nanocelulose de Eucalipto 62
Tabela 11 - Testes de bancada com amido convencional 66
Tabela 12 - Testes utilizando o nanoamido 66
Tabela 13 - Testes com apenas coletor vegetal 67
Tabela 14 - Tabela de ANOVA para os testes com nanoamido e sem nanoamido 67

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12
2 OBJETIVO 15
2.1 Objetivo geral 15
2.2 Objetivos específicos 15
3 REFERENCIAL TEÓRICO 16
3.1 Depósitos fosfáticos 16
3.2 Minério Fosfático 17
3.3 Métodos de concentração 18
3.3.1 Flotação 19
3.3.2 Flotação de minério fosfático 21
3.3.3 Microflotação 22
3.4 Tecnologia de nanomateriais 24
3.4.1 Nanociência e nanotecnologia 24
3.4.2 Nanoestruturas 26
3.4.3 Nanocelulose 29
3.5 Sonicador (Disruptor Ultrassônico) 32
4 MATERIAIS E MÉTODOS 34
4.1 Preparação das amostras minerais 34
4.2 Caracterização da amostra 37
4.3 Preparação dos reagentes 37
4.3.1 Produção das nanofibrilas celulósicas – *Pinus* e *Eucalyptus* 38
4.3.2 Produção dos nanocristais de celulose de *Eucalyptus sp.* 41
4.3.3 Produção das amostras de polpa residual de amido de batata 42
4.4 Ensaios de microflotação 45
4.5 Testes de bancada 49
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 52
5.1 Caracterização dos minerais puros 52
5.2 Granulometria da amostra 53
5.3 Caracterização dos nanocristais de celulose 55
5.4 Análise do nanoamido 57

5.5 Testes de microflotação 60
5.6 Testes com Nanoamido 62
5.7 Testes de bancada 65
6 Conclusão 69
REFERÊNCIAS 71

1 INTRODUÇÃO

Os fertilizantes estão definidos na legislação brasileira, de acordo com o Decreto 86.955, de 18 de fevereiro de 1982, como “substâncias minerais ou orgânicas, naturais ou sintéticas, fornecedoras de um ou mais nutrientes das plantas” (Dias e Fernandes, 2006). O manejo dos agentes nutritivos, através da aplicação de fertilizantes, proporciona um suprimento adequado de todos os compostos essenciais necessários para uma cultura durante o período de crescimento (Reetz, 2017). Além disso as deficiências que mais comumente acarretam as plantações são de nitrogênio (N), fósforo (P) e potássio (K). Destes três elementos vem a designação básica dos fertilizantes, NPK (Dias e Fernandes, 2006).

Apesar da demanda crescente e do grande potencial agrícola no território brasileiro, o mercado de fertilizantes enfrenta alguns problemas. Nos últimos anos, a produção do Brasil cresceu abaixo do esperado, ficando aquém do aumento no consumo. Além disso, o Brasil depende significativamente das importações para atender à demanda interna de fertilizantes e matérias-primas relacionadas (Oliveira *et al.*, 2019).

A apatita é uma fonte crucial de elemento fósforo (P_2O_5) na natureza, com grande relevância tanto na indústria química quanto na ciência biológica. Sua composição mineralógica é notavelmente complexa, sendo encontrada em uma ampla variedade de ambientes geológicos (Chander e Fuerstenau, 1979).

E cabe ressaltar que a complexidade na concentração do minério fosfático por flotação está fortemente influenciada pela composição química variável da apatita, que apresenta diferenças significativas entre as diversas rochas que contém esse tipo de mineralização (Pearse, 2005). Além disso, alguns minerais, como a calcita, apresentam propriedades de superfície semelhantes às da apatita, o que prejudica a seletividade das operações. Essa similaridade, combinada com a complexidade mineralógica, baixa uniformidade, baixo teor de apatita e alto teor de carbonatos, características dos depósitos brasileiros, impacta negativamente o aproveitamento econômico desse recurso. Com base nesses desafios, diversos estudos estão sendo conduzidos para desenvolver novos reagentes que possam melhorar essa seletividade.

A comunidade científica está cada vez mais interessada na utilização de materiais sustentáveis, como as fibras naturais, que são polímeros de origem animal ou vegetal podendo ser extraída da natureza sem necessidade de passar por reações químicas de síntese ou modificações estruturais. As fibras vegetais, em particular, representam um material revolucionário com inúmeras vantagens, pois são abundantes na natureza, de baixo custo, atóxicas, biodegradáveis e contribuem para a redução do excesso de resíduos no meio ambiente,

uma vez que a matéria-prima utilizada são partes de frutas/plantas que de outra forma seriam descartadas pela sociedade (Gonçalves, 2020).

Fontes como frutas, vegetais e grãos têm a celulose como constituinte principal da parede celular. A celulose é o polímero orgânico mais abundante no mundo e pode ser sintetizada por alguns microrganismos (Basch *et al*., 2013). A celulose é amplamente reconhecida como o biopolímero mais prevalente na Terra, destacando-se em diversos materiais graças à sua biocompatibilidade, capacidade de biodegradação e natureza renovável (Kumar *et al.*, 2019). Uma revisão bibliográfica realizada por Pontes (2022) destaca o potencial dos filmes biodegradáveis de amido reforçados com nanocelulose como alternativa sustentável para embalagem, principalmente no setor alimentício. A abundância das matérias-primas, o incentivo ao uso de resíduos lignocelulósicos e o bom desempenho das propriedades mecânicas e de barreira reforçam sua relevância futura. O estudo conclui que, com o devido incentivo industrial e científico, esses materiais têm grande potencial para aplicações diversificadas e para o desenvolvimento de embalagens inteligentes e ambientalmente amigáveis.

Em 1998, Paul Anastas e John Warner propuseram os 12 Princípios da Química Verde (prevenção, economia atômica, síntese química mais segura, desenho de produtos químicos mais seguros, uso de solventes e auxiliares mais seguros, busca pela eficiência energética, uso de matéria-prima renovável, redução de derivados, catálise, projeto de produtos de degradação, analise em tempo real e prevenção de acidentes) com o objetivo de oferecer propostas e estratégias para minimizar os impactos ambientais causados pela indústria (Ribeiro, 2022). Baseando-se nos 12 Princípios da Química Verde, a adoção de reagentes alternativos na flotação é considerada uma abordagem “verde” para a indústria mineral. No entanto, a transição para uma produção mais limpa de concentrado requer tecnologias que aumentem a produtividade e reduzam o impacto ambiental (Nourivaara; Serna-Guerrero, 2020).

Pesquisas recentes exploraram o uso de nanocelulose, especialmente partículas de nanocristais de celulose, como um reagente de flotação mais sustentável para o beneficiamento de minério fosfático.

O foco deste estudo reside na investigação do uso de nanoestruturas polissacarídicas (nanocelulose e nanoamido) como agentes modificadores de superfície no processo de flotação da apatita. Essa abordagem representa uma alternativa inovadora e relevante, com potencial para promover ganhos expressivos em seletividade, eficiência e sustentabilidade, atendendo à crescente demanda por soluções eficazes na indústria mineral. Assim, o trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho desses potenciais depressores em minerais fosfáticos, com foco na apatita e na calcita, comparando seus efeitos aos do amido convencional em termos de

seletividade, recuperação metalúrgica e teor de P_2O_5, para determinar a viabilidade desses biopolímeros sustentáveis como alternativa aos reagentes tradicionais.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Investigar o desempenho de nanoestruturas polissacarídicas como agente depressores sustentáveis na microflotação da apatita e calcita, utilizando tubo de Hallimond e testes de bancadas, analisando sua eficiência, seletividade e potencial de aplicação no contexto do beneficiamento de minério fosfático.

2.2 Objetivos específicos

a) preparar amostras minerais a serem usadas nos ensaios de flotação;
b) caracterizar as amostras minerais;
c) produzir nanoestruturas por meio de tratamento químicos, desfibrilação mecânica, hidrolise ácida e sonicação;
d) caracterizar morfologicamente as nanoestruturas produzidas, por meio de Microscopia de força atômica (MFA);
e) avaliar o desempenho individual das nanoestruturas obtidas a partir de *eucaliptus, pinus* e amido de batata para as concentrações experimentais estabelecidas;
f) avaliar por meio de testes de bancada, o desempenho da nanoestrutura amilácea, considerando parâmetros de recuperação e teor.

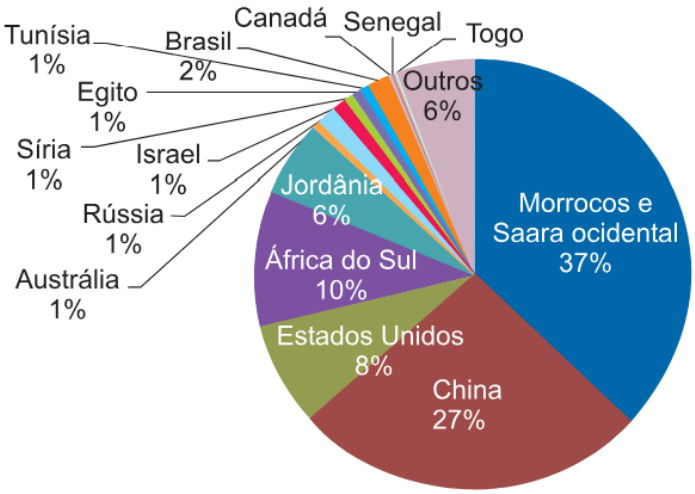
3 REFERENCIAL TEÓRICO

Nesse capítulo, serão abordados aspectos relacionados ao minério fosfático, aos fundamentos da flotação e aos principais equipamentos utilizados nos ensaios experimentais, incluindo o tubo de Hallimond e a célula de flotação de bancada.

3.1 Depósitos fosfáticos

As maiores reservas mundiais ne minério fosfáticos estão concentradas em apenas três países, que juntos detêm cerca de 75% do total. O Marrocos lidera com 42% das reservas, seguido pela China, com 26% e pelos EUA, com 7%. De acordo com a Internacional Fertilizer Industry Association (IFA), em 2008 dez países foram responsáveis por aproximadamente 90% da produção global de rocha fosfática, sendo EUA, Marrocos e Tunísia os principais fornecedores para o Brasil. A Figura 1 mostra a distribuição das reservas mundiais no mundo.

Figura 1 - Reservas mundiais de fosfato



Fonte: USGS (2009)

Os depósitos fosfáticos no mundo podem ser classificados em três tipos principais de origem: magmática, associada a complexos alcalino-carbonatíticos; sedimentar, representada pelo fosforitos marinhos; e de acumulação orgânica, como o guano (Silva e Lopes, 1991). Além disso, esses depósitos também podem ser subdivididos quanto à sua natureza em primário, de origem ígnea e secundários, resultantes do intemperismo e da reprecipitação de depósitos primários em rochas sedimentares (Amaral, 1997).

O Brasil detém apenas 2% das reservas mundiais de fosfato, mas desempenha papel relevante no mercado internacional de rocha fosfática, superando países que possuem reservas maiores, como África do Sul, Jordânia, Síria, Egito e Israel. As principais reservas brasileiras

estão concentradas nos estados de Minas Gerais (67%), Goiás (14%) e São Paulo (6%), que juntos respondem por 89,4% do total nacional. Os demais 10,6%, distribuem-se entre Santa Catarina, Ceará, Pernambuco, Bahia e Paraíba (Souza e Cardoso, 2008).

No Brasil, os principais depósitos fosfáticos são de origem ígnea e estão associados aos Complexos Alcalinos-Carbonatíticos. Essas intrusões apresentam formas ovaladas a subcirculares, com diâmetro que variam de algumas centenas de metros a vários quilômetros, geralmente encaixadas em rochas do embasamento pré-cambriano (Kahn, 1999). Caracterizados por elevada complexidade mineralógica, destacam-se os depósitos de Araxá e Tapira (MG), Catalão e Ouvidor (GO), Jacupiranga e Cajati (SP), além do complexo alcalino-carbonatpitico de Maicuru (PA), ainda em fase de estudo, todos relacionados a ambientes geológicos marcados por intensa atividade vulcânica.

3.2 Minério Fosfático

O fósforo é um elemento químico não metálico, com alta reatividade e, por isso, não é encontrado livre na natureza. Este é conhecido pelos seus sais denominados fosfatados e representa 0,23% da composição química da crosta terrestre. Mesmo com essa baixa representatividade, o fósforo é de grande importância geoquímica e econômica (Barros, 2005). As fontes de minerais de fósforos são originadas de rocha fosfática, conhecidas como “fosfatos naturais”, que são encontrados na forma de composto de ferro, alumínio e cálcio. Os fosfatos de ferro e alumínio têm sua solubilidade aumentada com a elevação do pH do solo. Os fosfatos de cálcio (apatita e fosforita) são mais solúveis em pH mais ácidos (Messias *et al*, 2008).

O fósforo irá se cristalizar na forma de apatita, durante a diferenciação magmática (Amaral, 1997). A apatita, $Ca_5(F, Cl, OH)(PO_4)_3$, é um mineral-minério de fósforo encontrado predominantemente em rochas carbonatíticas. Trata-se de um fosfato de cálcio cristalino com flúor, hidroxilas e cloro, eventualmente; apresentando cores variáveis, brilho vítreo, dureza cinco na escala Mohs e densidade entre 3 e 3,2g/cm³. Possui fratura conchoidal e teor de P_2O_5 que varia de 5 e 15% nos depósitos de origem ígnea. Eventualmente, exibe fluorescência amarela-laranja e termoluminescência branco-azulada. Quando bem cristalizada, pode ser considerada uma gema e ser confundida com outros minerais.

Os principais minérios fosfáticos brasileiros requerem tratamento complexo, sendo de difícil beneficiamento por apresentar essa mineralogia complexa, baixo grau de uniformidade, baixo teor de apatita e elevado teor de carbonatos, o que implica problemas no aproveitamento industrial (Guimarães *et al*, 2004; Lapido-Loureiro e Nascimento, 2003). Cerca de 15% de fósforo é perdido na lavra, 40% no beneficiamento e 5% no transporte. Esses índices levam a

um aproveitamento global de 8% do fosforo inicial (Barros, 1997). Como mostrado, a maior perda ocorre na etapa de beneficiamento, exigindo um melhor aperfeiçoamento nesses processos, visando um melhor aproveitamento das reservas fosfáticas.

3.3 Métodos de concentração

A concentração de minerais requer três condições básicas: liberação, diferenciação e separação dinâmica (Silva, 1973 apud Peres e Araújo, 2006). A liberação dos grãos é obtida pelas operações de fragmentação (britagem e moagem) intercaladas com as etapas de separação por tamanho (peneiramento e classificação). A separação dinâmica está ligada ao equipamento utilizado. A Tabela 2 mostra os métodos de concentração relacionando com as respectivas propriedades diferenciadora (Chaves, 2009).

Tabela 1 - Métodos de concentração e propriedades diferenciadoras

MÉTODOS	PROPRIEDADES
FLOTAÇÃO	Separa partículas com base na afinidade superficial (hidrofóbica/hidrofílica), usando reagentes para modificar a superfície mineral e promover adesão a bolha de ar
CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA	Diferenças de densidade, tamanho e forma entre partículas para separação por ação da gravidade ou força centrifuga
LIXIVIAÇÃO	Explora propriedade química, como solubilidade seletiva, por meio de reagentes ácidos ou básicos, para dissolver minerais de interesse
SEPARAÇÃO MAGNÉTICA	Utiliza diferença de susceptibilidade magnética para separar materiais ferromagnético e não magnéticos
SEPARAÇÃO ELETROSTÁTICA	Baseia-se na condutividade elétrica e na capacidade de adquirir carga sob campo elétrico
SELEÇÃO MANUAL	Baseada em características físicas simples, ainda usada em situações de baixa complexidade operacional

Fonte: Adaptado de Cidades & Minerais, 2022

Dentre os métodos de concentração mineral, a flotação destaca-se pela capacidade de separar partículas com propriedades superficiais distintas, mesmo quando outras diferenças físicas são pouco expressivas. Devido à sua alta seletividade e aplicabilidade em sistemas complexos, este trabalho adota a flotação como método principal para a separação entre apatita e calcita, com o foco no uso de reagentes alternativos e sustentáveis.

3.3.1 Flotação

A propriedade explorada na flotação é a característica de superfície, um campo conhecido como química de superfície, química das interfaces ou propriedades das interfaces (Valadão e Araujo, 2012). Para Baltar (2008), a flotação é a mais versátil, eficiente e complexa técnica de beneficiamento de minério. As demais técnicas existentes se baseiam nas diferenças de propriedades físicas (densidade, susceptibilidade magnética, condutividade etc.). A flotação por espuma (*froth flotation*), e alguns processos semelhantes se baseiam em propriedades menos evidentes que as anteriores.

A flotação por espuma, desenvolvida no início do século XIX, é uma técnica de concentração de minérios baseada na separação de minerais com superfícies hidrofóbicas daqueles com superfícies hidrofílicas. As partículas hidrofóbicas, que possuem superfície apolar, aderem às bolhas de ar (compostas por moléculas apolares) e são transportadas até a superfície da célula de flotação, onde são removidas na espuma. Por outro lado, as partículas hidrofílicas, com superfície polar, interagem com a água (uma molécula polar) e permanecem em suspensão até serem removidas da célula (Baltar, 2021; Valadão e Araujo, 2012).

A hidrofobicidade, entretanto, não é regra do reino mineral, pois praticamente todas as espécies minerais (sulfetos, carbonatos, óxidos, silicatos e sais) imersas em água tendem a molhar sua superfície. Porém são poucos os minerais naturalmente hidrofóbicos, como a molibidenita, o talco, o carvão, o enxofre e a grafita que apresentam naturalmente essa propriedade (Chaves *et al*, 2010).

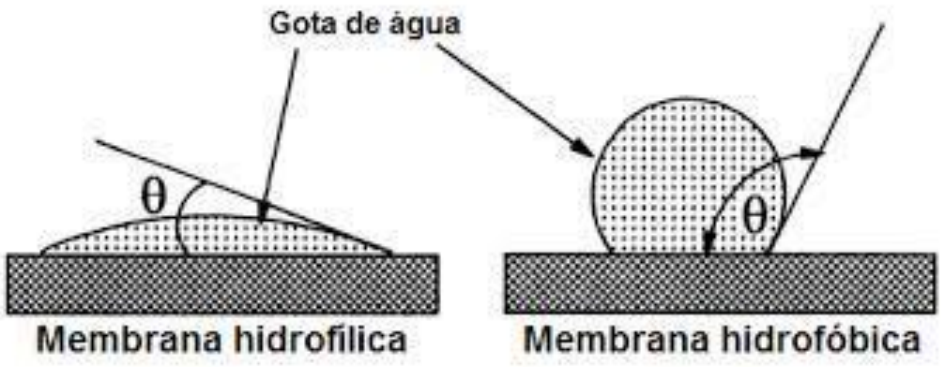
O fator primordial para o sucesso da flotação é que, ao contrário das técnicas de concentração física, onde as propriedades físicas básicas dos minerais não podem ser alteradas, as propriedades superficiais dos minerais podem ser manipuladas. Tendo dois minerais presentes na polpa, é possível induzir uma hidrofobicidade em apenas um deles, ou seja, uma hidrofobicidade seletiva. A utilização de reagentes específicos altera ou amplia as diferenças superficiais pré-existentes, aumentando a eficiência da separação. A possibilidade de manipulação da superfície mineral torna a flotação uma técnica de separação com potencial de uso para qualquer tipo de minério (Baltar, 2021; Alves, 2015).

Na flotação, os principais reagentes são depressores, coletores, espumantes e reguladores de pH, cada um com uma função específica no processo. Os depressores, adicionados primeiro, mantêm a superfície mineral hidrofílica, bloqueando a ação dos coletores e impedindo a adesão às bolhas de gás; geralmente, possuem muitos grupos polares hidrofílicos (Nunes, 2011). Já os coletores alteram a superfície do mineral para hidrofóbica, facilitando sua adesão às bolhas e

recuperação no produto flotado (Valadão, 2012). Os espumantes reduzem a tensão superficial entre líquido e gás, evitando a fusão de bolhas e favorecendo a união das partículas hidrofóbicas (Veras, 2010). O pH é uma variável crucial, pois influencia as interações desses reagentes, e os reguladores de pH, ao liberarem H+ ou OH- em água, modulam o pH para otimizar a eficiência da flotação (Baltar, 2021).

Uma forma de descobrir o grau de hidrofobicidade da partícula é pelo ângulo de contato, a Figura 2 mostra essa interação sólido/líquido, quanto maior esse ângulo, mais hidrofóbica é a partícula.

Figura 2 - Demonstração do ângulo de contato



Fonte: Adaptado de Cheryan, 1998

A flotação é um processo fundamentalmente dividido em três etapas interligadas. Inicialmente, a colisão bolha-partícula é determinada pelo sistema hidrodinâmico, onde a agitação, o tamanho das bolhas e a granulometria do minério influenciam a frequência das colisões, resultando em um contato inicial não seletivo entre as partículas na polpa e as bolhas de ar. Em seguida, a adesão das partículas às bolhas é controlada por fatores químicos, como coletores e modificadores que alteram a superfície das partículas, permitindo que apenas partículas hidrofóbicas sejam seletivamente coletadas, a partir da formação do conjunto estável partícula/bolha. Por fim, o transporte deste é influenciado por fatores químicos que afetam a estabilidade dos agregados formados, e por fatores hidrodinâmicos, onde a agitação adequada é crucial para evitar o rompimento prematuro dos agregados e garantir o transporte eficiente das partículas hidrofóbicas aderidas até a espuma. O sucesso da flotação depende da sinergia entre as três etapas. A colisão proporciona o contato inicial, a adesão seleciona as partículas hidrofóbicas e o transporte as leva para a espuma. Se uma etapa falhar, a flotação não será eficiente (Baltar, 2021).

Portanto, a flotação é uma separação feita numa suspenção em água, denominada polpa. A diferenciação entre as espécies minerais é dada pela capacidade de suas partículas se prenderem as bolhas de gás. Se a partícula conseguir se aderir a uma bolha de gás o conjunto bolha/partícula se torna menos denso que o fluido, desse modo o agregado se desloca verticalmente para a superfície, onde fica retido e é separado na espuma, enquanto as demais partículas mantem sua rota inalterada (Chaves *et al*, 2010). As máquinas de flotação se caracterizam por possuírem mecanismos capazes de manter as partículas em suspensão e possibilitar a aeração da polpa (Valadão e Araujo, 2012).

Uma operação eficiente de flotação depende de equipamentos confiáveis que garantam tanto o desempenho metalúrgico quanto a capacidade volumétrica, permitindo o fluxo contínuo de alimentação, flotado, deprimido, água e ar. As primeiras células utilizadas foram pneumáticas, ainda empregadas em casos específicos. Contudo, a maior parte dos equipamentos atuais são células mecânicas sub-aeradas, que podem ou não injetar ar ou outros gases, incluindo as de grande volume ("tank cells"). Equipamentos com ar disperso ou dissolvido também são usados. As colunas de flotação, introduzidas no fim do século passado, tornaram-se uma tendência irreversível, com o Brasil sendo um dos líderes mundiais em unidades instaladas (Chaves, 2009).

As células de flotação são tanques projetados para receber continuamente a polpa a ser processada por uma de suas faces laterais, enquanto a espuma é descarregada pela parte superior e o restante da polpa, contendo o material afundado, é liberado pela face oposta. Normalmente, utiliza-se um conjunto de células em série para garantir que todas as partículas passíveis de flotação sejam coletadas. No interior da célula, um rotor fornece a energia mecânica necessária para manter a polpa em suspensão. O movimento rotacional do rotor gera uma pressão negativa, o que permite a aspiração do ar, que é conduzido através de um tubo por onde o eixo gira (Chaves, 2009). As células pneumáticas não têm peças móveis e o ar é alimentado através de um injetor no fundo da célula.

3.3.2 Flotação de minério fosfático

Para que seja possível a separação da apatita na espuma durante a flotação, deve-se mudar o seu caráter superficial. A separação dela, usualmente, se faz com um processo de flotação em meio alcalino e com a utilização de ácidos carboxílicos (coletores) para a mudança da molhabilidade de sua superfície. Esses ácidos adsorvem depositando o sal ácido na superfície da apatita, por um processo chamado quimissorção (Barros, 1997).

A resposta semelhante dos minerais fosfáticos e dos carbonatos, frente a um processo de flotação, é justificada pela similaridade de sua superfície e pela alta reatividade dos coletores comumente utilizados nesses minerais. Adicionalmente as características de dissolução desses minerais impactam diretamente na eficácia da separação por flotação. Além disso, a interação entre os íons presentes na solução de polpa com a superfície dos minerais prejudica a seletividade do processo, possibilitando a adsorção na apatita e na ganga (Guimarães *et al.*, 2005; Chaves, 2009).

Ademais, estudos de caracterização tecnológica de minério fosfático revelaram que a presença de filossilicatos exerce uma influência significativa no processo de flotação da apatita, devido à alta capacidade desses minerais em realizar trocas iônicas. Íons como Fe^{2+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, etc. migram da superfície dos filossilicatos para a solução aquosa e podem ser adsorvidos, especificamente pela apatita, alterando o seu comportamento quanto à sua flotabilidade (Barros, 1991; Guimarães, *et al.,* 2005).

Os minérios de fosfatos de origem sedimentar, como os encontrados no Norte da África e nos Estados Unidos, são os mais abundantes e menos dispendiosos. Eles contêm contaminantes que podem ser separados mais facilmente por técnicas como a flotação. Por outro lado, os minérios fosfáticos provenientes de depósitos ígneos, como os da Rússia e do Brasil, requerem um beneficiamento mais complexo e oneroso. Estes minérios, apresentam uma diversidade de minerais de ganga que demandam o uso de reagentes específicos, além de ser necessário um processo de moagem mais fina. Como resultado, a etapa de concentração, como a flotação, pode resultar em uma recuperação menor de P_2O_5 (Santana, 2007).

3.3.3 Microflotação

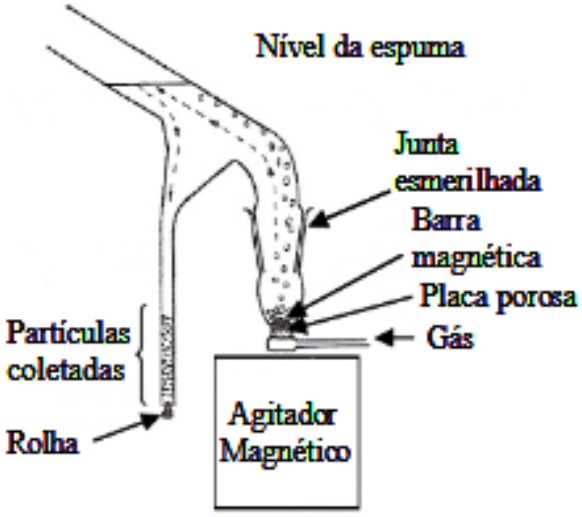
A microflotação tem como função o entendimento dos mecanismos de interação entre os reagentes e as superfícies minerais e o levantamento das melhores condições físico-químicas do sistema. As principais vantagens dessa metodologia é a utilização de pequenas porções de amostra, equipamento delicado, ensaio bem controlados, rápidos e reprodutíveis, fatores que permitem a triagem das melhores condições do sistema. Vale ressaltar que a correlação para a flotação de bancada deve ser realizada com cautela, já que se trata de um sistema simplificado e com condições especiais (Luz, 1996).

O equipamento mais usado nos ensaios de microflotação é o Tubo de Hallimond modificado, como mostra a Figura 3. Ele consiste em uma vidraria com uma suave inclinação na parte superior onde é retirado o material flotado. Na parte inferior localiza-se uma placa

porosa por onde é injetado o ar. Logo acima dessa placa, uma barra magnética é utilizada para a agitação da polpa no condicionamento e dispersão das bolhas na etapa de flotação.

O Tubo de Hallimond é muito utilizado para estudos fundamentais de um determinado mineral. Na estrutura, é colocado o mineral puro e dessa forma pode-se avaliar variáveis como diferentes valores de pH, diferentes reagentes (coletores e depressores), diferentes concentrações dos reagentes e gases entre outras variáveis.

Figura 3 - Tubo de Hallimond



Fonte: Araújo *et al*, 2005

Um estudo realizado por Silva *et al* (2015) teve o objetivo de testar o comportamento do óleo de castanha de macaúba (OCM) como coletor em teste de microflotação para a apatita. Após a realização dos testes verificou-se que o óleo de castanha de macaúba saponificado (OCM) apresentou boa recuperação nas concentrações de 7,5 e 10,0 mg/L para o pH 8 e 9, confirmando seu potencial como coletor na microflotação de apatita. No entanto, ao ser comparado ao Flotigam 5806, um coletor amplamente utilizado industrialmente na flotação de rocha fosfática, o OCM mostrou recuperações menores em todos os pH e concentrações testados.

Um estudo realizado por Santos (2019), utilizando a microflotação, mostrou que a adição de nanocelulose de *Pinus* na flotação de apatita reduziu sua flotabilidade em cerca de 47,89%, para uma concentração de 3,75mg/L. Nessa mesma condição, a calcita teve uma redução em sua flotabilidade de 51,11%. Esse mesmo estudo utilizou a nanocelulose de *Eucalyptus* e constatou que ambos os reagentes, tiveram comportamento similar ao depressor utilizado comumente na flotação. Esses resultados foram obtidos utilizando o coletor Hidrocol® (sabão de ácido graxo) com uma concentração de $5x10^{-5}$ mol/L.

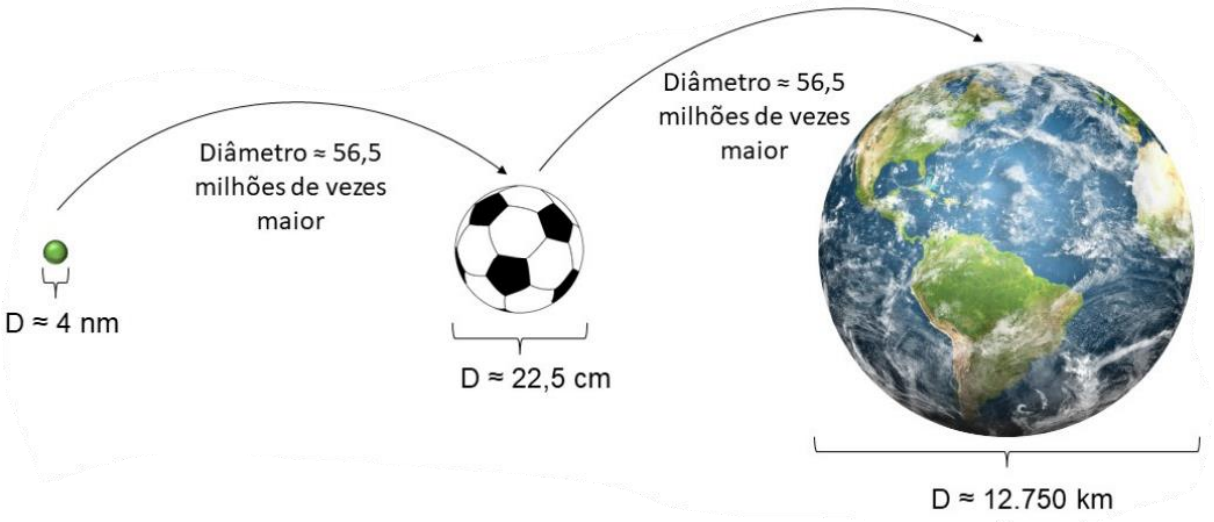
3.4 Tecnologia de nanomateriais

Os nanomateriais, organizados em escala nanométrica (1-100nm), apresentam propriedades distintas dos materiais em escala macroscópica devido à alta relação superfície-volume e efeitos quânticos. Essas características, aliadas à capacidade de manipulação promovida pela nanociência e nanotecnologia, permitem aplicações inovadoras em áreas como medicina, eletrônica, engenharia de materiais e meio ambiente.

3.4.1 Nanociência e nanotecnologia

A nanociência é o estudo dos materiais em escala nanométrica, enquanto a nanotecnologia trata da aplicação prática desses materiais. Ela envolve a capacidade de manipular átomos e moleculas para criar estruturas altamente organizadas, resultando em novos materiais e dispositivos com propriedades únicas (Sanfelice *et al*, 2022). A Figura 4 mostra um demonstrativo de quão diminuto é a escala nanometrica.

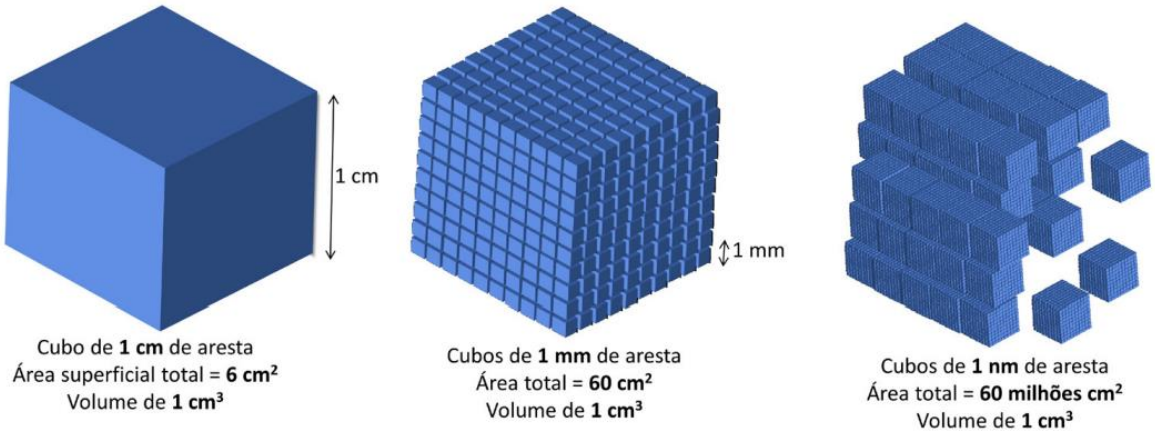
Figura 4 - Comparativo de escala



Fonte: Sanfelice *at al*, 2022

Os materiais nessa escala podem apresentar propriedades físicas (como elétricas ou magnéticas) e químicas (como catalíticas) muito diferentes das observações no mesmo material em escala micro ou macroscópica. Essas mudanças ocorrem principalmente devido ao aumento da razão entre a área de superfície e o volume do material. A Figura 5 mostra como a área muda mantendo o volume.

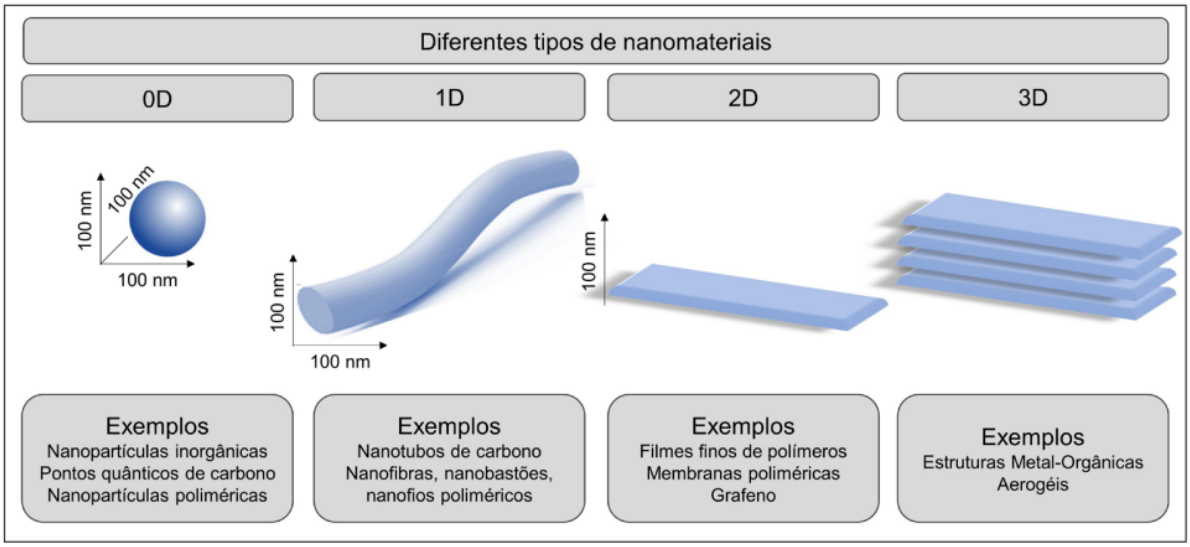
Figura 5 - Demonstrativo da diferença de área



Fonte: Sanfelice at al, 2022

Os nanomateriais podem ser classificados conforme suas dimensões: 0D, quando todas estão na escala manométricas (como nanopartículas e pontos quânticos); 1D, com duas dimensões manométricas e uma microscópica (nanotubos, nanofios e nanoceluloses); 2D, com apenas uma dimensão nanométrica (nanofilmes); e 3D, formados por unidades manométricas organizadas tridimensionalmente, como nanocompósitos e materiais porosos. A Figura 6 tem um esquema gráfico dessa classificação.

Figura 6 - Representação das estruturas nanométricas



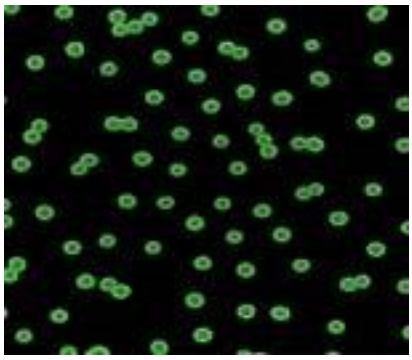
Fonte: Sanfelice at al, 2022

3.4.2 Nanoestruturas

As nanoestruturas apresentam dimensões entre 1 e 100nm e tem uma alta razão superfície/volume. Podem ser classificadas conforme sua composição e morfologia, permitindo otimização para diferentes usos.

- **Nanotubos de carbono (NTC):** são átomos de carbono arranjados em anéis aromáticos condensados, formados a partir de lençóis de grafeno enrolados em cilindros. Essa estrutura molecular única e altamente organizada confere aos NTC uma resistência mecânica excepcional.
- **Nanoshells:** são esferas metálicas na escala nanométrica, com dimensões da ordem de bilionésimos de metro, capazes de absorver ou dispersar a luz em uma ampla faixa de comprimento de onda (NUNES *et al*), como mostrado na Figura 7.

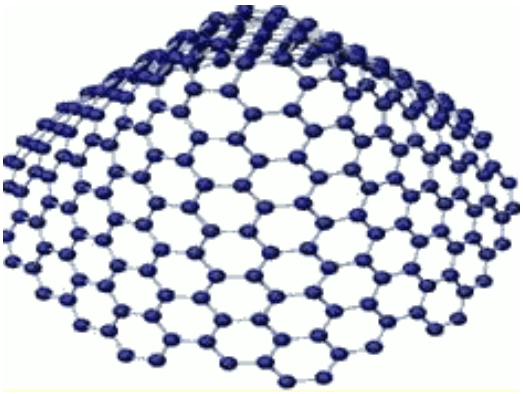
Figura 7 - Nanoshells



Fonte: Nunes *et al*

- **Nanohorns:** são nanotubos em formato cônico, como mostrado na Figura 8, que formam agradados de cerca de 100nm, apresentando alta área superficial e facilitando o fluxo de gases ou líquidos, o que os tornas promissores para eletrodutos em células de combustíveis.

Figura 8 - Representação de um nanohorns



Fonte: Nunes *at al*

- **Nanoporos:** são minúsculas aberturas, presentes em materiais como filtros e sensores. Devido à sua enorme área interna, podem ser utilizados como meio alternativo de armazemanemto de combustível. Além disso, pesquisadores acreditam que permitem a passagem de DNA, o que pode tornar o processo de sequenciamento genético mais eficiente (NUNES, *et al*).
- **Nanoesponja:** trata-se de um material polimérico com nanoporos, capaz de reter e remover contaminantes orgânicos da água, promovendo uma purificação eficiente ao reduzir significativamente sua concentração inicial.

3.4.2.1 Propriedades

As nanoestruturas apresentam propriedades distintas em relação aos materiais convencionais, resultado do confinamento quântico e da elevada razão superfície/volume.

- **Propriedades mecânicas:** os nanomateriais apresentam, em geral, propriedades mecânicas superiores em relação aos seus equivalentes em maior escala. Um exemplo notável são os nanotubos de carbono, que combinam elevada resistência à tração e rigidez – superiores ao aço – com extrema leveza (Lima, 2017). Tais características decorrem da estrutura singular das ligações covalentes que formam esses materiais. Esse desempenho mecânico diferenciado permite o desenvolvimento de compósitos avançados para aplicação em engenharia e construção civil, resultando em estruturas mais duráveis e com menor peso (Sanfelice *et al.*).
- **Propriedades biológicas:** a biocompatibilidade dos nanomateriais são cruciais em aplicações médicas, pois permitem interações especificas com células e tecidos, impulsionando diagnósticos e tratamentos. Na oncologia, nanopartículas podem transportar fármacos diretamente às células cancerígenas, preservando tecidos

saudáveis, aumentando a eficácia e reduzindo efeitos colaterais. Além disso, a nanotecnologia possibilita formulações que melhoram a solubilidade dos compostos ativos e otimizam sua biodisponibilidade (Portal Telemedicina)

- **Propriedades elétricas:** diferem das dos materiais convencionais devido ao confinamento quântico, que altera o band-gap e pode reduzir ou aumentar a condutividade conforme a dimensão e morfologia. Em semicondutores nanoestruturados, o band-gap maior tende a diminuir a condutividade, enquanto em estruturas 1D ou 2D a redução do efeito pode elevá-la. Essa versatilidade torna-os promissores para eletrônica, sensores e armazenamento de energia (Sanfelice *et al*).
- **Propriedades ópticas:** são influenciadas fortemente pelo seu tamanho e forma. Esse fenômeno é decorrente do efeito quântico, no qual os níveis de energia dos elétrons em nanopartículas são quantizados de maneira distintas em relação aos materiais em maior escala. Um exemplo notável é o das nanopartículas de ouro, que podem exibir diferentes cores conforme seu tamanho, devido à ressonância plasmônica de superfície das partículas. Essa propriedade singular torna os nanomateriais especialmente promissores para aplicações óticas, incluindo sensores, dispositivos fotônicos e tecnologias de imagem médica.
- **Propriedades térmicas:** a condução térmica em nanomateriais pode diferir consideravelmente da observada em materiais em escala macroscópica. Como o transporte de energia térmica ocorre por meio das redes cristalinas, a redução de escala altera o comportamento desse processo. Um exemplo notável são os nanotubos de carbono, reconhecidos com sua excepcional capacidade de conduzir calor (Lima, 2017). Essas variações nas propriedades térmicas são cruciais para aplicações em gestão térmica, no desenvolvimento de compósitos avançados e em dispositivos eletrônicos que demandam controle térmico eficiente.
- **Propriedades químicas:** na escala nanométrica, os materiais tornam-se mais reativos devido à maior proporção de átomos na superfície, o que os torna especialmente eficazes em aplicações catalíticas. Nanopartículas metálicas podem atuar como catalizadores sob condições brandas, ampliando seu uso em processos industriais e ambientais. Além disso, a possibilidade de funcionalizar suas superfícies expande suas aplicações em medicina e química fina (Sanfelice *et al*).

3.4.3 Nanocelulose

A nanocelulose é um nanomaterial em destaque na pesquisa atual, graças à sua versatilidade, biodegradabilidade e propriedades mecânicas, químicas e óticas únicas. Embora a abordagem tradicional envolva a hidrólise da celulose de polpa de madeira usando ácidos inorgânicos fortes, há métodos mais sustentáveis disponíveis. Além disso, várias fontes celulósicas alternativas, como resíduos agrícolas, recursos marinhos e materiais pós-consumo, oferecem novas possibilidades para a obtenção de nanocelulose, promovendo tanto a sustentabilidade quanto a diversificação de suas aplicações industriais (Oliveira, 2019).

Alguns resíduos de materiais alimentares, como borra de café, bagaço de cana, casca de uva, trigo, cevada, amêndoas e cenoura, também podem ser utilizados para isolar nanocelulose. Isso agrega valor ao cultivo dessas culturas, pois aproveita partes não utilizadas de materiais alimentares, como pedaços de plantas deixadas no campo para apodrecer, casca de sementes e polpa restante após a extração de sucos. Outra forma de obtenção de nano celulose é através de certas bactérias (Afrin e Karin, 2017).

Um estudo de revisão realizados por Sigauke *et al*. 2025, mostrou que devido ao tamanho nanométrico, as nanopartículas apresentam elevada área superficial, grande capacidade de adsorção, alta energia livre de superfície e reatividade acentuada. Já as nanobolhas, ao aderirem a superfícies hidrofóbicas, favorecem a aglomeração de partículas finas e aumentam a mineralização das bolhas. Sua estabilidade e baixa velocidade de ascensão na polpa elevam as chances de colisão com minerais finos, o que resulta em maior eficiência de flotação, especialmente em sistemas envolvendo calcopirita, carvão, quartzo e apatita.

A nanocelulose se divide em três tipos de acordo com a origem, formato, razão de aspecto e composição cristalina e amorfa: os nanocristais de celulose (CNC), as nanofibrilas de celulose (CNF) e as celulose bacteriana (BC). Os dois primeiros tipos, CNC e CNF, têm como principal fonte as plantas, e sua preparação é feita pela desintegração de materiais vegetais, utilizando o método *top-down*. A celulose bacteriana, por sua vez, é preparada pela biossíntese de microrganismos, utilizando o método *bottom-up* (Zang *et al.*, 2021; Lavoratti, 2015). Os três tipos de nanocelulose são normalmente considerados biocompatíveis, não são tóxicos nem inflamatórios, imunogênicos ou alérgicos. Além disso, eles auxiliam na proliferação, adesão, crescimento, migração e diferenciação de células, tanto isoladamente quando em forma de compósitos com outros materiais (Eslahi *et al.*, 2020; Khan *et al.*, 2021). A Tabela 3 mostra algumas características dos três tipos de nanocelulose.

Tabela 2 - Propriedades dos tipos de Celulose

TIPO DE NANOCELULOSE	SINÔNIMOS	FONTES TÍPICAS	FORMAÇÃO
MICROFIBRILA DE CELULOSE (CMF)	Nanofibrila de celulose (NFC), celulose nanofibrilar (CNF), microfibrila	Madeira, linho, cana-de-açúcar	Pressão mecânica, tratamento químico e enzimáticos. Diâmetro: 5-60nm. Comprimento: vários micrômetros
CELULOSE NANOCRISTALINA (CNC)	Nanocristais de celulose (NCC), *whiskers*	Madeira, algodão, linho, Avicel, tunicado, celulose de alga e bactéria	Hidrólise ácida (H2SO4); tratamento enzimático. Diâmetro: 5-70nm. Comprimento: 100nm a vários micrômetros (a partir de celulose de tunicados, algas, bactérias)
NANOCELULOSE BACTERIANA (BNC)	Celulose bacteriana, biocelulose	Açucares de baixo peso molecular e álcoois	Síntese bacteriana (*Acetobacter sp*). Diâmetro: 20-100nm. Diferentes tipos de nanoceluloses

Fonte: Adaptado de PAULA, 2021

3.4.3.1 Nanofibra de Celulose:

As nanoceluloses de celulose (CNFs), também conhecidas como celulose microfibriladas (CMFs) ou nanofibrilas, são obtidas principalmente através da desintegração mecânica das fibras de celulose, o que rompe a parede celular das plantas e aumentam a área de contato da superfície externa da celulose. Esse processo, que pode ser realizado por micromoagem, homogeneização ou microfluidização, resulta em fibras com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica e produz um gel com alto teor de água. A secagem por aspersão pode então transformar este gel em um pó de celulose (Lavoine *et al*, 2012).

Na técnica de micromoagem das fibras de madeira, estas são reduzidas de tamanho e sua área específica aumenta, permitindo mais ligações entre as nanofibrilas e resultando em maior densidade e transparência, embora com alto consumo de energia (Jonoobi *et al*, 2009). No processo de microfluidização, a celulose passa por uma bomba intensificadora que aumenta a pressão de saída, seguida de uma câmara onde as fibras são desfibriladas pela força de

cisalhamento (Khalil *et al*, 2014). No processo de homogeneização, as fibras de celulose são submetidas a rápidas quedas de pressão, gerando alta força de cisalhamento e impacto sobre a válvula de homogeneização (Yano e Nakagaito, 2004).

As CNFs possuem regiões amorfas e cristalinas, além de áreas com grandes redes de fibrilação devido às forças de cisalhamento aplicadas durante sua produção, resultando em cadeias mais alongadas que intensificam as ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxila (Pääkko *et al*, 2007). Essas nanoceluloses de celulose destacam-se por sua alta resistência mecânica, alta transparência óptica e baixa expansão térmica. Seu comprimento está na ordem de micrômetros e o diâmetro varia de 5 a 60nm (Klemm *et al*, 2011).

3.4.3.2 Nanocristais de celulose:

As celuloses nanocristalinas (CNCs), também conhecidas como *whiskers*, são nanopartículas cristalinas com formato alongado, semelhante a bastões (Siró e Plackett, 2010). A obtenção das CNCs envolve um processo químico de hidrolise ácida seguido por procedimentos mecânicos (Eichhorn *et al*, 2010). Durante a hidrólise, as regiões amorfas das fibrilas elementares são removidas, pois as regiões cristalinas são insolúveis em ácidos e permanecem intactas devido à sua alta organização molecular (Pääkko *et al*, 2007). Após a hidrólise, a suspensão resultante passa por etapas de lavagem por centrifugação, diálise até atingir neutralidade, dispersão dos nanocristais e filtração (Silva *et al*, 2005).

As CNCs, devido à ausência de regiões amorfas, exibem baixa flexibilidade, mas apresentam um alto grau de cristalinidade, variando entre 55% e 88,5%, e uma maior rigidez em comparação com as nanoceluloses de celulose (CNFs) (Gambarato, 2010). Essas características permitem que as CNCs melhorem o desempenho mecânico de materiais compósitos, além de aprimorar suas propriedades térmicas e óticas, conferindo maior estabilidade térmica e potencial para aplicações diversas em materiais avançados (George e Sabapathi, 2015).

3.4.3.3 Celulose Bacteriana:

A celulose bacteriana (BNC) é produzida pela cultura de *Acetobacter xylinum* e destaca-se por sua alta massa molecular e elevada cristalinidade em comparação à celulose vegetal (Barud, 2006). Estruturalmente semelhante à celulose vegetal, a BNC não contém lignina nem hemicelulose e possui diâmetro entre 20 e 100nm (Klemm *et al*, 2011). A produção de BNC ocorre por meio de um processo de fermentação estático, resultando em uma película de aspecto gelatinoso (Nascimento, 2018).

Devido às suas propriedades, como alta capacidade de absorção de água, elevado teor de pureza e excelente adaptabilidade biológica, a BNC é amplamente utilizada em biomateriais. Suas principais aplicações incluem enxertos vasculares, implantes cartilaginosos e curativos para tratamento de queimaduras (Klemm *et al*, 2011).

Um estudo realizado por Krivishapkina *et al* (2019) teve o objetivo de investigar as propriedades eletrocinéticas das dispersões de sílica e titânia, suas suspensões conjuntas e o concentrado de leucoxeno em várias proporções de componentes e pH do meio, utilizando microeletroforese. Baseando-se no estudo da energia de interação de um reagente de flotação à base de nanocelulose com componentes minerais usando a teoria DLVO, o artigo propõe um mecanismo para fixar a nanocelulose na superfície dos óxidos. A pesquisa determinou um intervalo de pH (2-3) em que as cargas das partículas de silício e titânio são opostas, permitindo a separação dessas partículas da mistura por meio de flotação por espuma. Conclui-se que a adição de nanocristais de celulose na solução nesse intervalo de pH resulta na formação de partículas com cargas opostas: CNC e titânia, confirmando os dados experimentais e teóricos.

3.5 Sonicador (Disruptor Ultrassônico)

De acordo com o PRISMA LAB, o sonicador ou disruptor ultrassônico, é um equipamento de laboratório que utiliza ondas sonoras de alta frequência para agitar e homogeneizar amostras. Essas ondas produzem vibrações mecânicas que se propagam pelo material, permitindo aplicações como ruptura de células, a homogeneização de misturas e aceleração de reações químicas.

As nanoestruturas, devido à elevada razão superfície/volume, apresentam instabilidade energética e tendem a se agregar com o tempo. Esse comportamento é causado por forças intermoleculares, como as interações de Van der Waals, que promovem a aglomeração das partículas para reduzir a energia livre superficial (Lima, 2014).

O dispositivo funciona emitindo ondas ultrassónicas de alta frequência por meio de uma sonda, geralmente de titânio, inserida na amostra liquida. Essas ondas provocam cavitação acústica, formando microbolhas que ao colapsarem, liberam intensas forças de cisalhamento. Tais forças promovem a ruptura de estruturas celulares, a dispersão de partículas e a homogeneização e soluções (PRISMA LAB, 2025).

O aparelho disruptor ultrassonico, mostrado na Figura 9, é amplamente utilização em diversas áreas de pesquisa cientifica, incluindo:

- **Ruptura celular:** o sonicador promove a disrupção de membranas celulares, facilitando a extração controlada de componentes intracelulares como proteínas, ácidos nucleicos

e organelas. Esta aplicação é fundamental em proteômica, genômica e outras áreas da biologia molecular.

- **Homogeneização de amostras:** o equipamento e utilizado para dispersar de forma homogênea suspensões celulares e outras misturas, garantindo a uniformidade da amostra. Essa etapa é crucial na preparação para análise química e bioquímica que exigem ala precisão.
- **Fragmentação de DNA/RNA:** para protocolos de sequenciamento e PCR, o sonicador realiza a fragmentação controlada de DNA ou RNA em tamanhos específicos. Essa fragmentação precisa é essencial para a eficiência e reprodutibilidade das análises genéticas subsequentes.
- **Desagregação de Nanopartículas:** em nanotecnologia, o sonicador é empregado para desagregar aglomerados de nanopartículas, assegurando uma dispersão uniforme e estável em solução. Essa aplicação é vital para a síntese e a cauterização de nanomateriais.
- **Preparação e emulsões e lipossomas:** o equipamento facilita a produção de emulsões e lipossomas de alta uniformidade. Essa capacidade é indispensável para sistema de entrega de fármacos e para pesquisa em farmacologia e biotecnologia.

Figura 9 - Sonicador

Fonte: Próprio autor

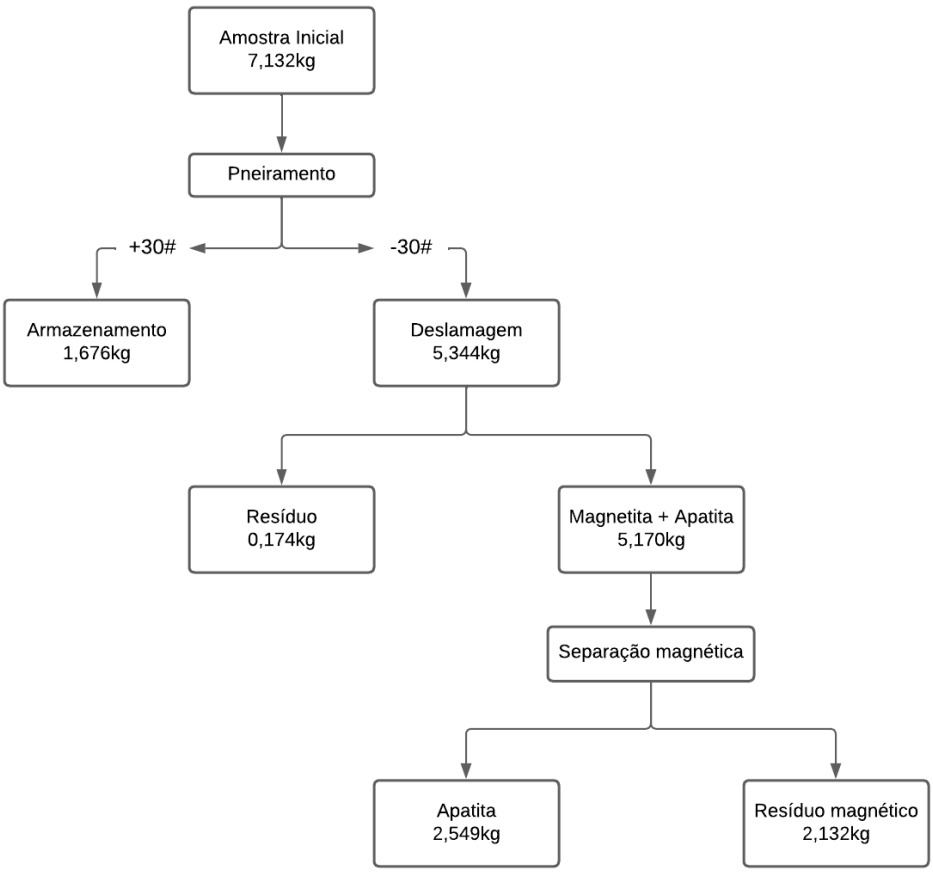
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esse capítulo descreve os procedimentos adotados para a preparação das amostras e a realização dos ensaios de microflotação e flotação de bancada, incluindo o preparo e a dosagem dos reagentes utilizados. Também são detalhadas as etapas de caracterização dos minerais e apresentadas as especificações das nanoestruturas empregadas, fornecendo uma base metodológica completa para a compreensão dos experimentos realizados.

4.1 Preparação das amostras minerais

Para os testes de microflotação foram utilizadas amostras de apatita, proveniente da cidade de Patrocínio/MG. A amostra de calcita foi adquirida previamente preparada com o Laboratório de Tratamento de minérios do CEFET-MG, campus Araxá. A adequação granulométrica da amostra foi realizada no Laboratório de Tratamento de Minério do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET/MG), Campus Araxá. A Figura 10 mostra um modelo esquemático das etapas utilizadas no processo da preparação da apatita.

Figura 10 - Esquema da preparação das amostras de apatita



Fonte: Próprio autor

Inicialmente a amostra passou por um escalpe em 30# (0,50mm), resultando em uma massa de 1,676kg, esse produto escalpado foi armazenado. O material passante por essa peneira seguiu para uma etapa de deslamagem, visando a retirada dos argilominerais presentes.

O processo de deslamagem foi realizado em uma célula mecânica do tipo Denver, ilustrada na Figura 11. Primeiramente foi preparado uma polpa com 25% de solido (668g de sólido e 2.000mL de água). Essa polpa foi agitada durante 5min e, em seguida, colocada em repouso por mais 5min. Passado o tempo de repouso da polpa, foi retirada a água até a interface com o sólido. Feito essa drenagem, foi adicionado água até completar o volume inicial. Esse procedimento foi realizado por sete vezes até se conseguir uma água clarificada. O material foi deixado em uma estufa por 24h a 100º C.

Figura 11 - Célula de flotação

Fonte: Próprio autor

Após o período na estufa, o material passou por uma separação magnética a seco. Foi montada uma camada fina com o material e na sequência utilizou-se um imã de ferrite (± 650 Gauss), e o magnético foi separado, como ilustrado na Figura 12a. Posteriormente, foi utilizado um imã de neodímio com um campo de 10.000 Gauss (Figura 12b).

Figura 12 – a) Separação magnética com imã de ferrire; b) comparativo entre material antes da separação (esquerda) e o material depois da separação (direita)

Fonte: Próprio autor

Após essa separação magnética foi realizada outra etapa da mesma operação, dessa vez a úmido com separador de matriz. Para essa etapa foi preparada uma polpa com 30% de sólido (150g de sólido e 350mL de água). Foi utilizado 1L de água de lavagem, 20A de corrente (aproximadamente 10.300 Gauss). A Figura 13 mostra o separador magnético de carrossel INBRAS modelo L-4, utilizado nessa etapa.

Figura 13 - Separador magnético

Fonte: próprio autor

4.2 Caracterização da amostra

Com o material devidamente seco, cerca de 152g de apatita, após a etapa de purificação, foi realizada a análise granulométrica, via peneiramento a seco com as peneiras de 35# (0,420mm); 45# (0,355mm); 100# (0,150mm); 150# (0,106mm); 200# (0,075mm); 270# (0,053mm) e 325# (0,045mm).

A faixa granulométrica que foi utilizada nos ensaios de microflotação está entre 212µm e 75µm, foi determinada baseada em um estudo realizado por Pachêco *et al.* (2016). Utilizaram amostras com granulometria nessa faixa porque, estatisticamente, amostras dentro desse intervalo tendem a distribuir a maioria dos elementos de maneira mais homogênea (Valadão, 2017). Estudos prévios indicam que a flotação apresenta melhor desempenho para partículas com granulometria entre 10 e 300 µm. Fora desse intervalo, a seletividade do processo é significativamente reduzida, uma vez que as condições hidrodinâmicas deixam de ser adequadas para garantir a flotabilidade eficiente das partículas, comprometendo a recuperação mineral (Lima, 2010).

A Fluorescência de raios-X (FRX) e a Difração de raios – X (DRX) da apatita e da calcita foram realizadas no Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais do CEFET-MG, Campus I.

4.3 Preparação dos reagentes

Para os ensaios de microflotação, foram utilizados nanoceluloses (nanocristal de eucalipto, nanocelulose de eucalipto e nanocelulose de pinus) e nanoamido. Os reagentes em

questão foram utilizados, inicialmente, como coletor e posteriormente como depressor nos testes. Também foram utilizados o coletor convencional (óleo vegetal) e amido de batata residual gelatinizado.

O coletor utilizado foi o óleo vegetal AGEM B da empresa RJMG Óleo Química. A saponificação do coletor ocorreu da seguinte forma: pesaram-se 5g do óleo; 7,85g de H_2O; 7,15g de NaOH (10%) e 180g de H_2O (para diluição). Misturaram as 5g de óleo, 7,85g de H_2O e 7,15g de NaOH durante 10min, em um agitador magnético. Após este tempo, adicionaram 180g de H_2O para diluir o produto, obtendo-se 200g de solução a uma concentração de 2,5% (m/m). Misturou-se com agitador magnético por mais 10min (Oliveira, 2020).

A gelatinização do reagente depressor, amido de batata residual, em escala macro, foi realizada também conforme proposto por Oliveira (2020). Pesaram – se: 5g de amido; 45g de H_2O; 12,5g de NaOH (concentração 10%) e 104,16g de H_2O (para diluição). Misturaram – se 5g de amido, 45g de H_2O e 12,5g de NaOH (concentração 10%) durante 10 minutos, em um agitador magnético. Após este tempo, adiciona-se a água de diluição (104,16g) e agita – se por mais 10 minutos (Oliveira, 2020, p. 36).

4.3.1 Produção das nanofibrilas celulósicas – *Pinus* e *Eucalyptus*

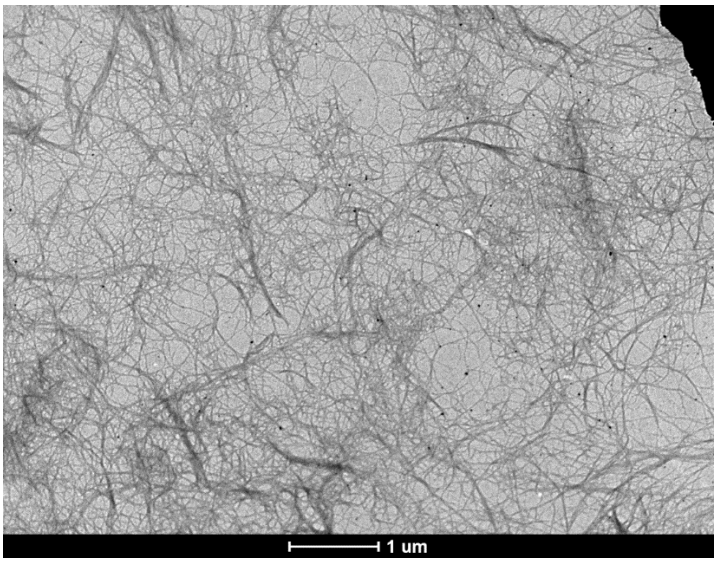
Polpas Kraft branqueadas e secas de *Pinus sp.*, de 1,23±0,03mm de comprimento; 25,99±0,16µm de diâmetro, com 83,3±1% de celulose, 16,7±1% de hemiceluloses (Dias *et al*., 2019), cedidas pela Empresa Klabin S.A. (Paraná/Brasil), sem nenhum tratamento adicional, além daqueles realizados pela empresa (polpação e branqueamento), foram utilizadas, nesse estudo. Polpas Kraft branqueadas e secas de *Eucalyptus sp*., de 0,7±0,01mm de comprimento; 15,92±0,01µm de diâmetro, com 84,1±1% de celulose, 15,7±0,3% de hemiceluloses (Dias *et al*., 2019), cedidas pela Empresa Klabin S.A. (Paraná/Brasil), sem nenhum tratamento adicional, além daqueles realizados pela empresa (polpação e branqueamento), foram utilizadas, nesse estudo. O comprimento médio da fibra, bem como o valor de sua largura média, foi medido usando um analisador de imagem de fibra (Valmet FS5, Espoo, Finlândia).

Em seguida, utilizou-se, para ambas as amostras, a oxidação medida por tempo, conforme Fukuzuni *et al.* (2009). Inicialmente, as fibras celulósicas de *Pinus sp.* e *Eucalyptus sp.* (60g) foram suspensas em 4.000mL de água destilada, obtendo uma suspensão de 1,5% (m/v). 0,96g do TEMPO – 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-*N*-oxyl - (0,016g/1g de celulose) foi solubilizado em 250mL de água destilada e permaneceu sob agitação constante por 1 hora. 6g de brometo de sódio (0,6g/1g de celulose) também foi solubilizado em 100mL de água sob agitação constante por 1 hora. Posteriormente os dois reagentes foram adicionados na suspensão de

ambas as fibras celulósicas e o sistema ficou sob agitação constante por 20min. Após esse período, foi adicionado aos poucos 156mL de hipoclorito de sódio a 12% ((2,6mL/1g de celulose) 6,2g; 10,0mmol), para fibras de *Pinus sp.* E 156mL hipoclorito de sódio a 12% ((2,6mL/1g de celulose) 6,2g; 5,0mmol), para fibras de *Eucalyptus sp.*, deixando o pH do sistema em torno de 10. Em seguida, manteve-se o pH com a adição de gotas de solução de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 0,5M. A reação foi deixada prosseguir durante 3 horas sob agitação constante e à temperatura ambiente. Após 3 horas de reação, foram adicionados 100mL de etanol para interromper a reação e o pH do sistema foi corrigido para 7 pela adição de gotas 0,5 M de ácido clorídrico (HCl). Finalmente, as fibras de *Pinus sp*. e *Eucalyptus sp*., foram lavadas em água corrente, onde a primeira água de lavagem foi armazenada para tratamento posterior. As fibras celulósicas de *Pinus sp.* (45 g) foram suspensas em 3000mL de água destilada obtendo uma suspensão com concentração de 1,5% (m/v), enquanto fibras celulósicas de *Eucalyptus sp.* (30 g) foram suspensas em 2000mL de água destilada, obtendo também uma suspensão de 1,5%(m/v).

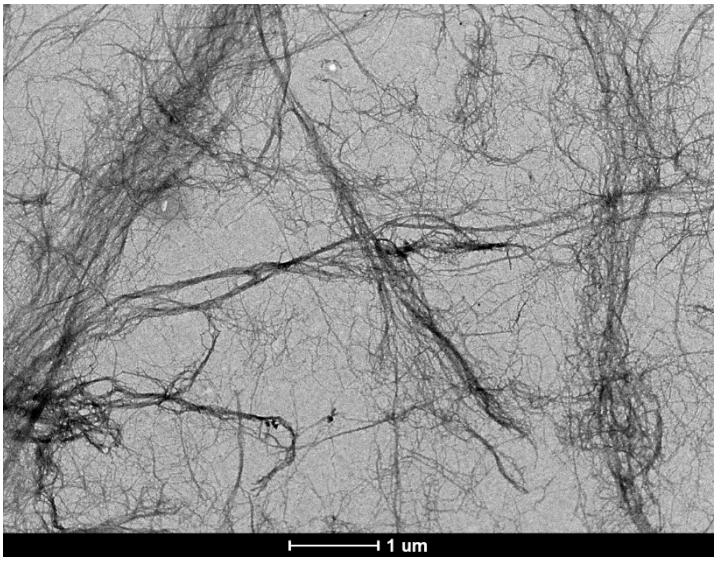
O processo de desfibrilação foi realizado em um Super Masscolloider Masuko Sangyo MKCA6 – 2 (Japão) operando a 1.500rpm com um "*gap*" entre os discos de 200 a 50µm. Para as suspensões de *Eucalyptus sp.* e 200 a 100µm, já para as suspensões de *Pinus sp.*, utilizando 15 (quinze) passagens (Guimarães *et al.*, 2015a; Guimarães *et al.*, 2015b; Scatolino *et al.*, 2017; Tonoli *et al.*, 2016). O valor médio da corrente consumida foi de cerca de 5,5A. Como resposta final, cerca de 30% das nanofibrilas de *Eucalyptus sp.* obtidas ficaram entre 30 e 45nm, enquanto, para as nanoceluloses de *Pinus sp.*, o número foi um pouco maior. Cerca de 38% das nanoceluloses medidas ficaram entre 30 e 45nm. A Figura 14 e 15 mostram o resultado, de Eucalipto e Pinus, respectivamente, obtido após a passagem pelo Masuko Sangyo MKCA6 – 2.

Figura 14 - Micrografias das nanofibrilas celulósicas de Eucalyptus sp. após processo mecânico de desconfiguração da parede celular



Fonte: Guimarães, 2015

Figura 15 - Micrografias das nanofibrilas celulósicas de Pinus sp. após processo mecânico de desconfiguração da parede celular



Fonte: Guimarães, 2015

4.3.1.1 Caracterização das nanofibrilas celulósicas

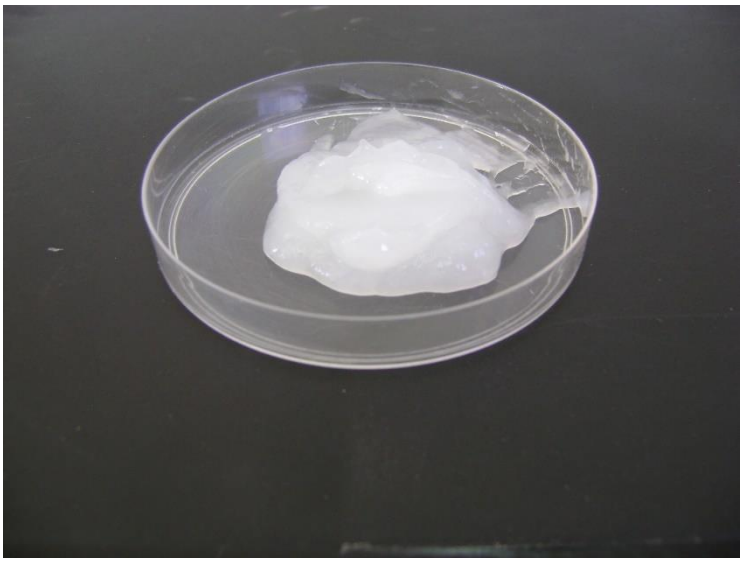
A morfologia dos CNFs foi investigada utilizando um instrumento Tecnai G2-12 (empresa FEI, Hillsboro, OR, EUA) com tensão acelerada de 120 kV. A preparação da amostra e as configurações do TEM seguiram as recomendações de Tonoli *et al.* 2016. As amostras foram preparadas com a suspensão de nanoceluloses diluídas (0,001%), adicionando acetato de uranila como agente de coloração e misturando completamente. Uma gota de suspensão foi depositada em grades de cobre de malha 400# revestidas com formvar/carbono e secas antes da visualização com TEM. O diâmetro médio das micro/nanofibrilas foi determinado por análises de imagem digital

(Imagem 1.48v, National Institutes of Health, EUA) das micrografias de TEM, usando apenas imagens representativas de cada condição de tratamento. Um mínimo de 100 medições foi coletado para análises de dados.

4.3.2 Produção dos nanocristais de celulose de *Eucalyptus sp.*

Para a obtenção de nanocristais de celulose optou-se por utilizar o processo de hidrólise ácida com ácido sulfúrico. Mas antes da hidrólise, as polpas celulósicas de *Eucalyptus sp.* foram moídas em um moinho do tipo FRITSCH pulverisette até a obtenção de partículas reduzidas de fibras. A fração de celulose foi composta por cerca de 92,2 % de α-celulose; 6,9 % de β-celulose e 0,9% de γ-celulose, conforme padrões adotados pela TAPPI T 203 cm-99 (2009). Seus teores de hemiceluloses (SCAN C 4:61, 1961) e lignina (SCAN C 1:77, 1977) foram de cerca de 13,9 % e 0,1 %, respectivamente. Os teores de extrativos (SCAN C 7:62, 1962) e cinzas (SCAN C 6:62, 1962) foram de cerca de 0,1 % e 0,6 %, respectivamente. Os nanocristais de celulose foram extraídos das polpas branqueadas de *Eucalyptus sp.*, com ácido sulfúrico a 65 % (m/m) a 45° C, em reação de aproximadamente 60 minutos (Siqueira et al. 2009; Tonoli et al. 2012) sob agitação mecânica constante. Após o tempo estipulado de hidrólise, a suspensão resultante foi submetida ao processo de centrifugação, durante o tempo de 10 minutos, a 10.000rpm, com posterior descarte do sobrenadante para auxiliar a eliminação do ácido. Na sequência, o material foi lavado e neutralizado via processo de diálise (pH entre 6 e 7), sob fluxo contínuo de água. Após esta etapa, foi então diluído em água destilada e centrifugado a 1.000rpm durante 10 minutos, recolhendo-se o sobrenadante para posterior centrifugação a 5.000rpm durante mais 10 minutos. O precipitado foi então recolhido com os nanocristais de celulose concentrados. A suspensão de nanocristais foi preparada em um homogeneizador Ultra Turrax modelo T25 (Siqueira, 2009) a 20.000rpm. Na sequência foi utilizado um aparelho sonicador ultrassônico para dispersão dos nanocristais de celulose, com um tempo de 10min, uma potência de 90% e um pulso contínuo.

Figura 16 - Suspensão de nanocristais de celulose de Eucalyptus sp.



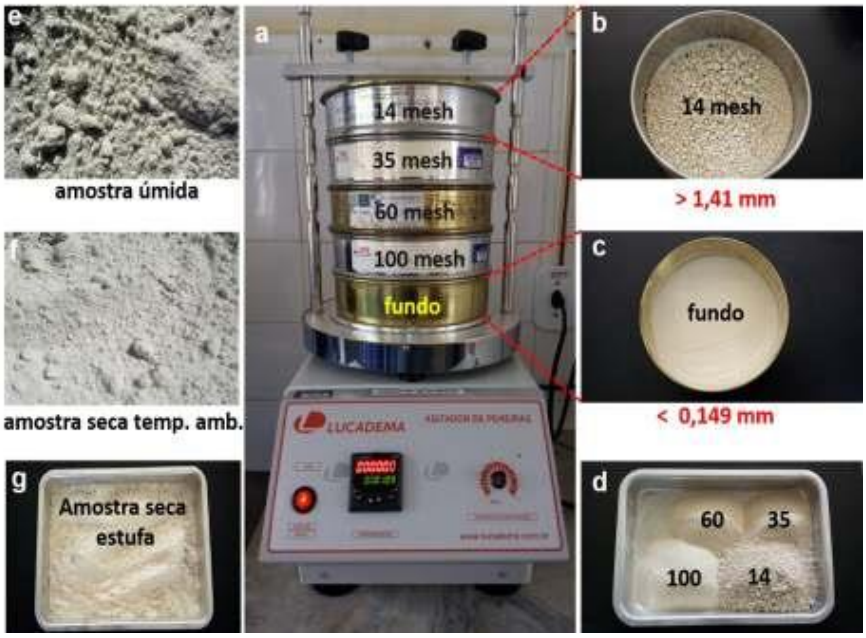
Fonte: Guimarães, 2015

4.3.3 Produção das amostras de polpa residual de amido de batata

As nanoestruturas de amido foram produzidas a partir da Polpa Residual de Amido de Batata (PRAB), proveniente da linha de processamento de batatas pré-fritas da empresa Bem-Brasil Alimentos, em Araxá/MG, no ano de 2017. O ácido sulfúrico de grau analítico empregado na síntese foi fornecido pelo Laboratório de Polímeros e Materiais Nanoestruturados do CEFET-MG/Araxá. A preparação baseou-se no método de hidrolise ácida descrito por Angellier *et al.* (2006), que visa preservar as regiões cristalinas dos grânulos sob a forma de nanocristais, promovendo a solubilização seletiva das frações amorfas.

As amostras foram coletadas após a etapa de descascamento, corte e lavagem das batatas após processo de decantação das mesmas na forma de polpa de batata residual (PBR) sem a presença de casca. As amostras foram coletadas junto a sacos trançados de polietileno (PEBD) do tipo “Big Bag” de 50 litros, com umidade total em torno de 75%. Após a coleta as amostras foram secas à temperatura ambiente durante 5 dias, seguida por secagem em estufa com circulação forçada de ar a 65º C durante 48 horas. Este procedimento foi efetuado para se evitar a contaminação e a proliferação microbiológica das amostras. Após a secagem das amostras até peso constante, as mesmas foram classificadas granulometricamente em aparelho vibratório com quatro peneiras (14 – 35 – 60 – 100mesh) e fundo objetivando a escolha daquelas com maior homogeneidade. As amostras foram inseridas em embalagens livre de umidade e acondicionadas a temperatura ambiente. A Figura 17 mostra as etapas de preparação da amostra.

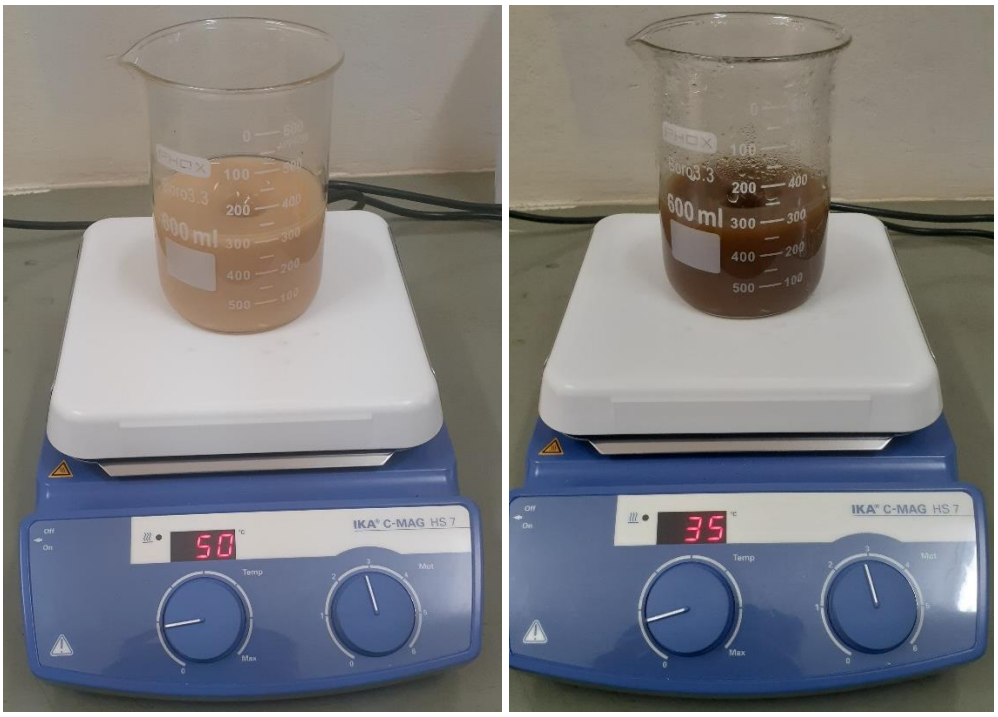
Figura 17 - Etapas de preparação das amostras de PRAB a) aparelho vibratório com quatro peneiras; b) peneira de classificação granulométrica com abertura de 1,41mm; c) peneira de classificação granulométrica com abertura de 0,59mm; d) amostra de PRAB após passagem



Fonte: Guimarães, 2015

Foram pesados 36,725g de grânulos de PRAB, os quais foram dispersos em 250mL de solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 14,5%m/v (3,21M v/v). A suspensão foi mantida sob agitação constante de 200rpm, à temperatura de 40º C. Considerando as perdas e variações térmicas internas e externas, o aquecedor foi ajustado periodicamente para assegurar a manutenção da temperatura. O processo foi conduzido por cinco dias, sendo possível observar alterações visíveis no aspecto da mistura ao longo do tempo. A Figura 18 mostra a diferença de coloração ao longo dos dias.

Figura 18 - Variação de coloração. Primeiro dia (a esquerda) x Terceiro dia (a direita)



Fonte: Próprio autor

A solução obtida foi submetida a lavagem por meio de centrifugações sucessivas em centrifuga Excelsa II (FANEM), Figura 19, operando a 4.500rpm por 15min em cada ciclo. Após o processo, a amostra presentou o aspecto ilustrado na Figura 20.

Figura 19 - Centrífuga FANEM

Fonte: Próprio autor

Figura 20 - Mistura centrifugada

Fonte: Próprio autor

As lavagens foram realizadas com água destilada gelada até que o pH da solução se aproximasse de 7. As suspensões aquosas obtidas foram então armazenadas em tudo de Eppendorf de 5mL, sob refrigeração a 5º C. Após as centrifugações, a concentração final das suspensões foi ajustada para cerca de 3,4% em massa.

4.4 Ensaios de microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em um tubo de Hallimond modificado, como mostrado na Figura 21, no Laboratório de Química do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Unidade Araxá. O coletor vegetal AGEM B foi utilizado em concentração constante de 100mg/L, foram conduzidos testes preliminares que demonstraram que essa concentração já foi suficiente para promover a flotação da apatita com desempenho próximo de 100%, evidenciando a elevada eficiência do reagente mesmo em baixas dosagens. Enquanto o nanoamido e as nanoceluloses foram empregados em várias concentrações diferente, o valor de pH em todos os testes foi de 9. Os demais parâmetros operacionais, como tempo de condicionamento, tempo de aeração (flotação) e vazão de ar, foram mantidos constantes, para a comparação dos resultados. A Tabela 4 mostra os parâmetros fixos durante os testes.

Figura 21 - Unidade experimental

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 - Parâmetros constantes

Parâmetros	Valor
Granulometria da amostra (µm)	-212 +75
Massa da alimentação (g)	0,8
Volume no tubo (mL)	250,0
Agitação	Constante*
Vazão de nitrogênio (mL/min)	50,0
Flotação (min)	1,0
Tempo de condicionamento (min)	5,0
PH	9,0

*O equipamento de agitação não dispões de indicação quantitativa de velocidade; portanto, a posição do seletor foi mantida constante em todos os ensaios.

Os testes de microflotação para a apatita e calcita foram realizados seguindo os passos a seguir:

a) colocou-se a parte de inferior do tubo em cima do agitador magnético junto de uma barra magnética dentro da base;
b) encheu-se a base do tubo com cerca de 30mL da solução, nas condições estabelecidas, de nanocelulose ou nanoamido, a depender do teste;

c) o agitador foi ligado e adicionou-se a massa de aproximadamente 0,8g de apatita. Nesse momento foi realizado o condicionamento;
d) enquanto ocorria o condicionamento, o pH do teste foi ajustado para as condições determinadas;
e) após o tempo de condicionamento, é montado o tubo de Hallimond e seu volume é completo com água destilada;
f) a agitação é reduzida para ligar a vazão do gás nitrogênio para a realização do teste de flotação;
g) após a flotação, os produtos foram filtrados em um filtro de papel e secos em estufa a 95º C por 24h;
h) depois de seco, suas massas foram aferidas, anotadas e os cálculos de flotabilidade de acordo com a Equação 2.

$$Flotabilidade\ (\%) = \frac{m\ flotado}{m\ flotado + m\ afundado} * 100 \qquad \text{Eq. 1}$$

As variaveis operacionais consideradas nos ensaios incluíram o tipo de depressor, o volume e a concentração das soluções coletoras e depressores, alem da utilização do sonicador e do tempo de sonicação. Essas condições experimentais foram sistematizadas e estão apresentadas na Tabela 5. O tempo de sonicação foi ajustado ao longo do estudo, pois, devido ao uso de pequenos volumes associados a tempos prolongados de operação, o equipamento sofreu sobrecarga, ocasionando instabilidades e falhas no funcionamento. A concentração do coletor foi elevada em quatro vezes em função da redução do volume de ensaio, de modo a garantir que, após a adição do volume correspondente ao depressor, a diluição resultasse na concentração final desejada de 100 mg/L.

Tabela 4 - Parâmetros para os testes de microflotação

Teste	Volume Coletor (ml)	Concentração Coletor (mg/L)	Concentração Depressor (mg/L)	Sonicação	Tempo de Sonicação (min.)
Arraste	-	-	-	não	-
AGEM B	40	100	-	não	-
Nanoeucalipto	10	400	2500	sim	15
Nanoamido	10	400	2500	sim	15
	10	400	2500	não	-
	10	400	500	sim	3
	10	400	100	sim	3
Amido	10	400	2500	não	-

Visando avaliar a influência da utilização do sonicador no desempenho das nanoestruturas polissacarídicas aplicadas como reagentes coletores, foram realizados ensaios de microflotação em triplicata, com e sem o uso do aparelho. A aplicação do ultrassom teve como finalidade promover uma dispersão mais homogênea das nanoestruturas no meio, favorecendo sua interação com as superfícies minerais.

Os ensaios utilizando o equipamento sonicador ultrassônico da empresa Ultronique modelo DESRUPTOR (Figura 22) foram realizados no Laboratório de Polímeros e Materiais Nanoestruturados – LAPOMNA, do CEFET campus Araxá. Em cada teste foi estabelecida uma configuração no aparelho; 10min de ultrassom, uma potência da máquina em 90% e um pulso contínuo durante todo o teste.

Figura 22 - Aparelho sonicador

Fonte: Próprio autor

4.5 Testes de bancada

Os ensaios de flotação em célula de bancada foram realizados no Laboratório de Tratamento de Minério do CEFET/MG Campus Araxá, utilizando uma célula do tipo Denver. Inicialmente, foi preparado uma polpa com 30% de sólidos (255g de sólido e 510g de água), essa polpa foi despejada na cuba para a realização dos testes. Após 5 minutos de condicionamento com o depressor nos parâmetros de cada teste, adicionou-se o coletor na

dosagem de 250g/t, seguindo por mais 5 minutos de agitação. Em seguida, foram acrescentados 255g de água para diluição, resultando em uma polpa de 25% de sólidos, e liberou-se a vazão de ar para a condução do teste de flotação, que se prosseguiu até a completa exaustão das bolhas mineralizadas. A Tabela 6 mostra os testes realizados e as respectivas variáveis. Todos os testes foram realizados com rotação de 1.000rpm do impelidor. Foi avaliado o desempenho dessa nanoestrutura sob diferentes condições de pH buscando compreender sua influência na seletividade do processo de flotação.

Tabela 5 - Variáveis da primeira etapa

Teste	pH	Depressor (g/t)	Coletor (g/t)	Amido	Alimentação (g)
1	7	475	250	Convencional	255
2	7	475	250	Convencional	255
3	9	475	250	Convencional	255
4	9	900	250	Convencional	255
5	9	50	250	Nanoamido	255
6	7	475	250	Nanoamido	709
7	7	475	250	Nanoamido	709
8	9	475	250	Nanoamido	709
9	9	475	250	Nanoamido	709
10	9	-	250	-	709
11	9	-	250	-	709
12	5,5	475	250	Nanoamido	709
13	5,5	475	250	Nanoamido	709
14	5,5	-	250	-	709

A anlise dos resultados inclui dados de recuperação mássica e metalúrgica, teor de P_2O_5. Os valores obtidos para a recuperação mássica e a recuperação metalúrgica seguiram as equações apresentadas na Equação 2 e Equação 3, respectivamente.

$$Recuperação\ massica = \frac{massa\ flotado}{massa\ alimentação} * 100 \qquad Eq.2$$

$$Recuperação\ metalurgica = \frac{teor\ flotado * massa\ flotado}{teor\ alimentação * massa\ alimentação} * 100 \qquad Eq.3$$

A análise química dos produtos da flotação foi feita por Fluorescência de raios – X (FRX) realizada no laboratorio do Complexo de Mineração de Serra do Salitre – MG (CMSS), onde foram produzidas pastilhas das amostras para serem colocadas no equipamento. As partilhas foram confeccionadas por fundição, seguindo uma sequência de atividades que incluiu

pulverização da amostra, pesagem, adição de reagente e fundição. A Fundição das pastilhas foi realizada utilizando a maquina de fusão eletrica da marca Claisse, modelo TheOX. Após a produção e resfriamento das pastilhas, eslas foram identificadas e analisadas no equipamento de FRX, utilizando o modelo Axios da marca Panalytical.

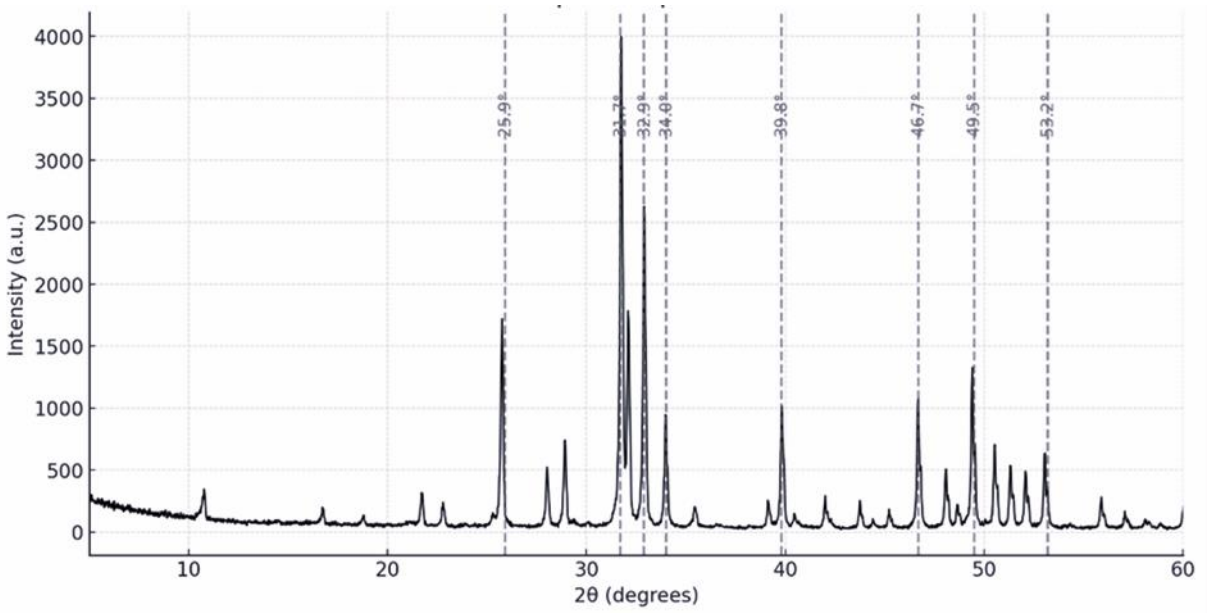
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados os resultados dos ensaios de microflotação com os minerais apatita e calcita, com ênfase na atuação de nanoestruturas polissacarídicas como reagentes depressores sustentáveis. Os experimentos foram conduzidos em tubo de Hallimond e célula de bancada.

5.1 Caracterização dos minerais puros

O resultado da DRX, da apatita, está mostrado na Figura 23. Nele pode-se ver o padrão representado pela linha tracejada e a amostra de apatita utilizada no trabalho com uma linha continua. Dessa forma, os picos da amostra coincidem com os picos esperado de amostras de apatita.

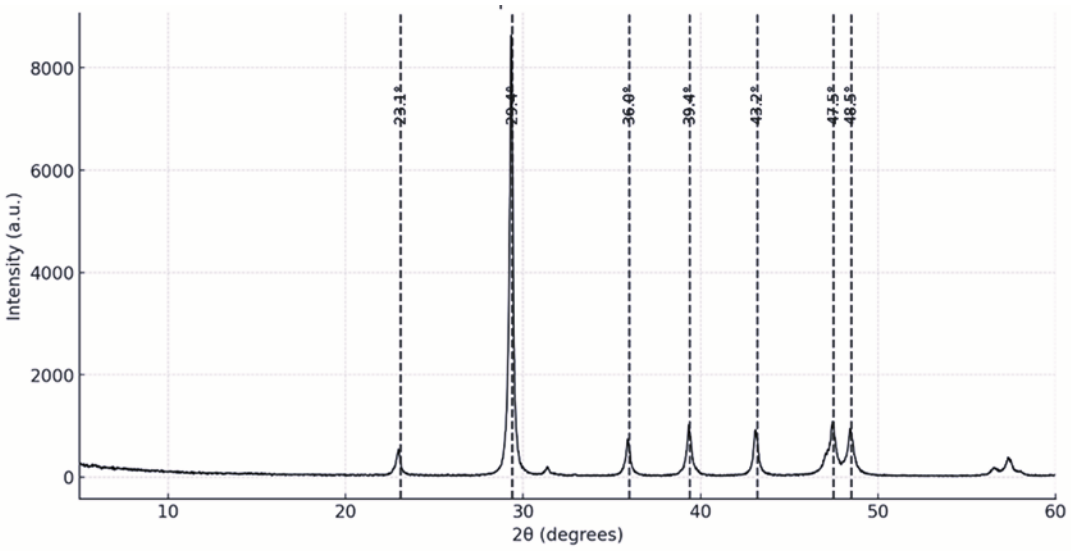
Figura 23 - DRX da apatita



Fonte: Próprio autor

A Figura 24 mostra o resultado da DRX da calcita. As linhas tracejadas mostram os picos padrão da calcita, a linha contínua em preto mostra os picos da amostra experimental.

Figura 24 - DRX da calcita



Fonte: Próprio autor

O resultado da análise química do mineral apatita e calcita está apresentada na Tabela 7 e Tabela 8, respectivamente. Considerando o teor dos óxidos conclui-se que a pureza alcançada para o mineral apatita foi igual a 95% e 93,04% para a calcita.

Tabela 6 - Resultado da fluorescência de raio - x para apatita

Faixa Granulométrica	Al_2O_3	CaO	Fe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	P_2O_5	SiO_2	TiO_2
-297µm +212µm	0,28	51,73	1,58	0,03	0,13	0,09	39,72	0,82	0,14
-212µm +106µm	0,17	52,61	0,84	0,01	0,05	0,04	40,47	0,41	0,11
-106µm +75µm	0,31	51,72	1,05	0,05	0,17	0,07	39,95	0,90	0,18

Tabela 7 - Resultado da fluorescência de raio - x para a calcita

Faixa Granulométrica	CaO	SrO	SiO_2	Eu_2O_3
-300µm +75µm	93,04	4,26	2,46	0,24

5.2 Granulometria da amostra

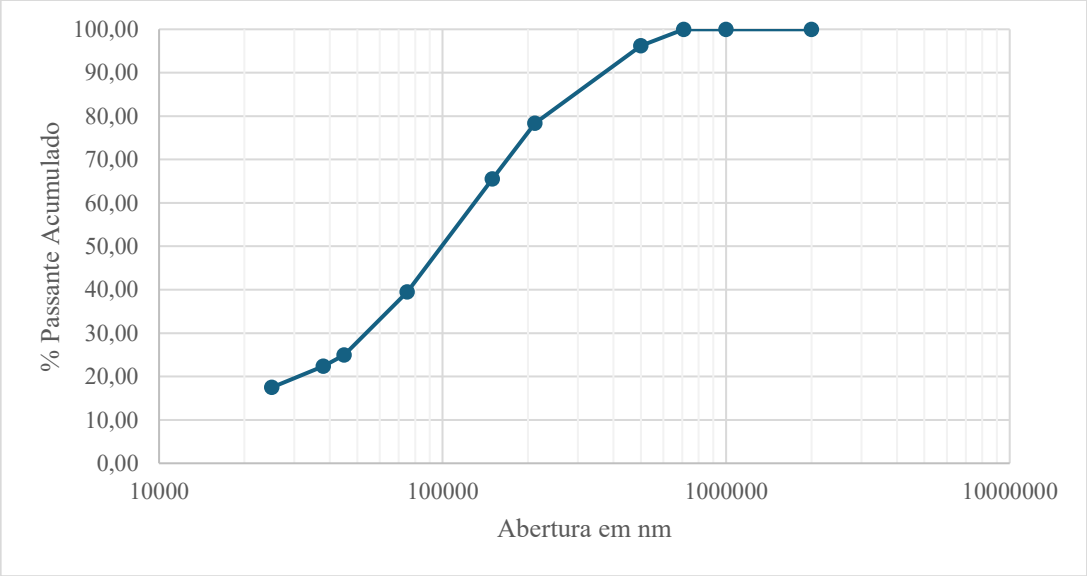
Nesse estudo foi utilizada uma amostra de minério fosfático proveniente da alimentação da etapa de condicionamento da flotação industrial, fornecida por uma mineradora localizado na região do Alto Paranaíba. A Tabela 7 mostras a distribuição granulométrica da alimentação que foi utilizada nos testes de bancada.

Tabela 8 - Distribuição granulométrica da alimentação dos testes de bancada

µM	MESH (#)	ABERTURA (MM)	MASSA(G)	RETIDO SIMP. (%)	RETIDO ACUM. (%)	PASSANTE ACUM. (%)
2000	9#	2,000	0,0	0%	0%	100,00
1000	16#	1,000	0,0	0%	0%	100,00
710	24#	0,710	0,0	0%	0%	100,00
500	32#	0,500	3,8	4%	4%	96,20
212	65#	0,212	17,87	18%	22%	78,33
150	100#	0,150	12,81	13%	34%	65,52
75	200#	0,075	26,04	26%	61%	39,47
45	325#	0,045	14,49	14%	75%	24,98
38	400#	0,045	2,62	3%	78%	22,36
25	500#	0,025	4,87	5%	83%	17,49
<25	<500#	<0,025	17,49	17%	100%	
			99,99	100%		

Com esses resultados foi possível produzir o gráfico de análise granulométrica mostrado na Figura 25. A granulometria selecionada para o presente trabalho foi de 100#.

Figura 25 - Análise granulométrica da alimentação



Fonte: Próprio autor

Foi feita uma análise granuloquimica que é mostrada na Tabela 8. Dessa forma é possível avaliar o desempenho das variáveis.

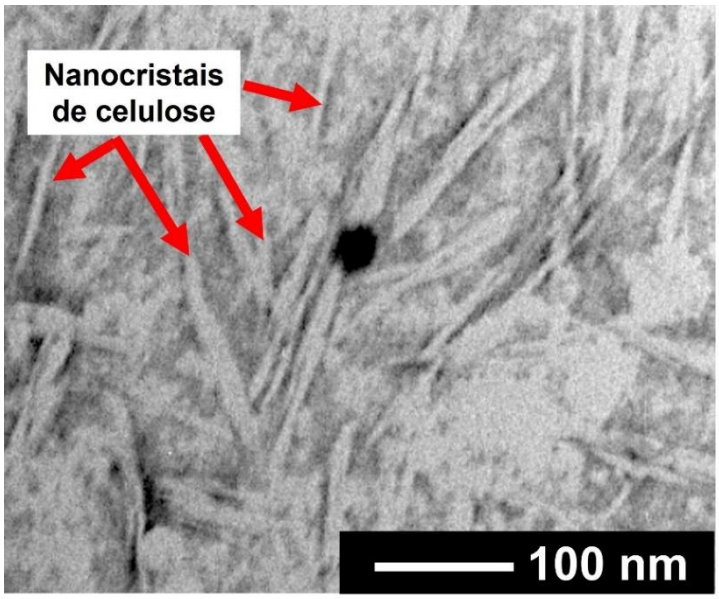
Tabela 9 - Análise de teores para a alimentação

µm	P_2O_5	Fe_2O_3	MgO	CaO	Al_2O_3	SiO_2	TiO_2	MnO	K_2O
500	2,19	21,55	7,36	8,13	7,4	37,98	7,15	0,28	3,3
212	2,94	21,27	8,62	10,42	7,4	35,56	7,08	0,26	3,09
150	4,14	22,03	7,78	13,2	6,3	33,64	7,56	0,24	2,69
75	5,57	22,09	6,59	16,62	5,4	31,81	8,42	0,22	2,37
45	5,97	18,74	4,05	17,27	4,31	29,25	9,57	0,26	1,99
38	6,09	21,84	5,25	17,94	4,83	30,52	9,57	0,22	2,16
25	5,73	23,51	4,77	17,38	4,59	30,16	9,97	0,23	2,04
	4,64	24,94	5,03	12,69	6,08	32,24	8,32	0,26	2,12
	4,71	**21,99**	**6,37**	**14,23**	**5,86**	**32,54**	**8,28**	**0,25**	**2,45**
	4,78	22,59	6,54	14,33	5,99	32,9	8,33	0,24	2,49

5.3 Caracterização dos nanocristais de celulose

Os nanocristais foram avaliados em um microscópio eletrônico de transmissão (MET) TecnaiTM G2 F20, e as amostras foram preparadas com uma suspensão diluída de nanocristais de celulose e acetato de uranila como corante e submetidas à sonicação (Branson 450) por 2 min. Uma gota da suspensão foi depositada sobre uma grade de cobre com filme Formvar (malha 400 - Ted Pella) e mantida em dessecador por 24 h para secagem antes do uso na análise TEM. O diâmetro e o comprimento foram determinados usando análise de imagem digital (Image-ProPlus 5-1.0.20, Cybermetrics Media, 2004). Um mínimo de 100 medições foi realizado para determinar a distribuição do diâmetro e comprimento dos nanocristais de celulose. As micrografias de MET mostraram que cerca de 80% dos valores medidos dos diâmetros dos nanocristais, ficaram em torno de 30 nm, enquanto 68% desses nanocristais exibiram valores de até 200 nm de comprimento. O resultado ainda mostra que os nanocristais de celulose foram individualizados em um formato semelhante a uma agulha devido à degradação de cadeias de glicose em estruturas de celulose amorfa pelo ácido sulfúrico. O diâmetro e o comprimento médios dos nanocristais após 30 min de hidrólise foram de 15 ± 6 nm e 175 ± 38 nm, respectivamente, dando uma razão de aspecto (AR) de cerca de 12.

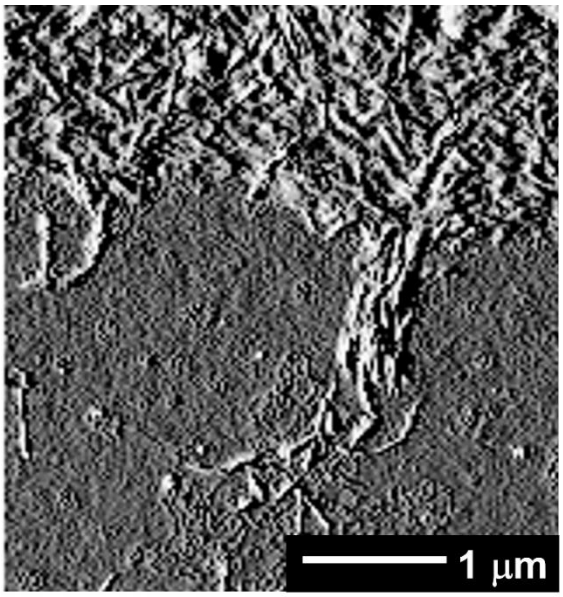
Figura 26 - Micrografia dos nanocristais de celulose após o processo de hidrólise ácida, diálise e centrifugação. Usando MET para uma concentração de 0,001%



Fonte: Guimarães, 2015

Microscopia de força atômica (MFA): O microscópio de força atômica Multimode Nanoscope IIIa Digital Instrument at tapping-mode (TM-AFM) foi usado para estudar a topografia da superfície da fibra e a morfologia da micro/nanocelulose, os dados foram adquiridos simultaneamente por meio de imagens de altura e fase. Cantilever de silício com uma constante de mola de cerca de 70N m−1 (Digital Instruments, 1996) e uma área de varredura de 3μm × 3μm foram usados e todas as imagens foram medidas em ambiente atmosférico (ar) (temperatura ca. 25° C e umidade relativa entre 50 e 65%). As amostras foram avaliadas como fibras individualizadas. Fibras e micro/nanoceluloses foram dispersas em uma concentração de cerca de 0,03g/L e algumas gotas foram depositadas em uma lâmina de microscópio de vidro. Antes da geração de imagens MFA, as amostras foram secas (60° C por 12h) nas lâminas de vidro e coladas nos tocos de amostra. As imagens foram processadas a partir de dados brutos usando o software NanoScope III versão 5.12b43 (2002) para realizar as medições dimensionais das fibras e micro/nanoceluloses. Aproximadamente dez medições foram feitas para cada condição, mas apenas imagens representativas das amostras são mostradas no presente trabalho. As micrografias AFM de whiskers obtidos por hidrólise ácida apresentaram 60% de seus cristais bem individualizados menores que 30nm de diâmetro, enquanto 80% dos nanocristais obtidos forma menores que 30nm de diâmetro. O diâmetro e o comprimento médios dos bigodes após 60min de hidrólise foram de 11±4nm e 142±49nm, respectivamente, dando origem a uma razão de aspecto (L/D) de cerca de 14.

Figura 27 - Micrografia de nanocristais de celulose após processo de hidrólise ácida, diálise e centrifugação. Utilizando MFA para concentração de 0,03g/L

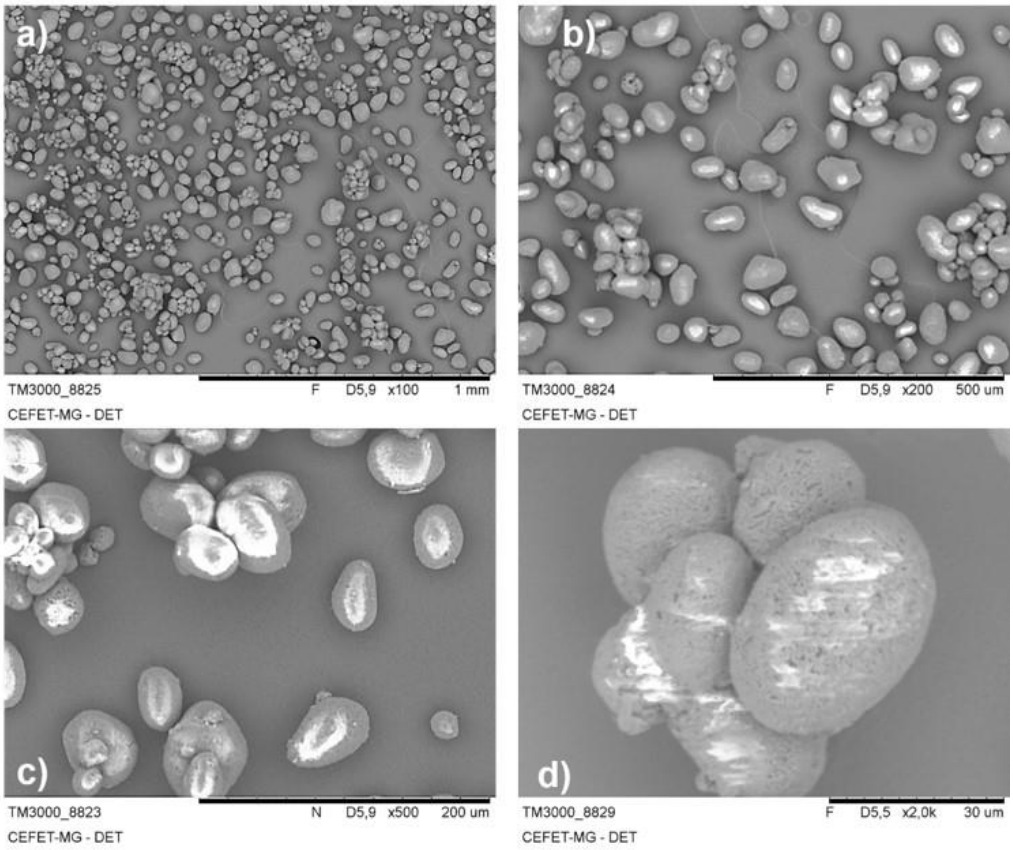


Fonte: Guimarães, 2015

5.4 Análise do nanoamido

A análise da forma e tamanho dos grânulos de polpa residual de amido de batata mostrou grânulos circulares e ovalados com grânulos com diâmetro na faixa de 13 a 52μm, conforme mostrado na Figura 20. Segundo Alexander (1995), os grânulos de amido de batata apresentam formas oval e esférica com diâmetro variando de 5 a 100μm e diâmetro médio predominante de 27μm. Analisando a forma e tamanho de grânulos de amido de cultivares de batata (Solanum tuberosum) utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) observaram diferenças significativas para estes parâmetros entre as cultivares. Quanto à forma, esta variou de oval para regular ou cuboidal, com diâmetros médios variáveis de 15 a 20μm e 20 a 45μm, respectivamente, para grânulos pequenos e grandes.

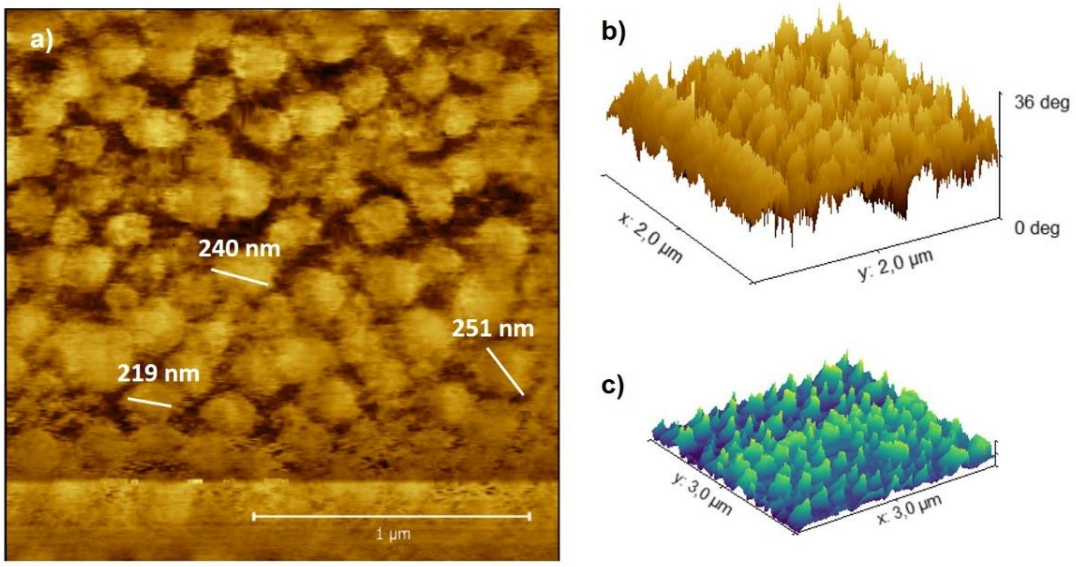
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura dos grânulos de polpa residual de amido de batata. Micrografias com vários valores de barras de escala. a) 1mm; b) 500µm; c) 200µm e d) 50µm



Fonte: Guimarães, 2015

A Figura 21 apresenta três imagens referentes as nanoestruturas. A Figura 21a mostra uma imagem em topografia com área de escaneamento de 64µm^2 (8µm x 8µm), onde podemos ver a presença de nanoestruturas de amido no formato esférico na escala nano, com diâmetros de 219, 240 e 251nm, após mensurações por meio de um cantilever com ponteiras de silício com curvaturas inferiores a 10nm, no modo dinâmico, a temperatura ambiente. À direita as Figuras 21b e 21c se refere a imagens 3D realizadas no modo fase, onde visualiza-se as três dimensões de algumas amostras em uma área de medida de 4µm^2 (2µm x 2µm) e 9µm^2 (3µm x 3µm), respectivamente. As imagens comprovam a presença da nanoestrutura, corroborando com todo o processo de preparação para sua obtenção.

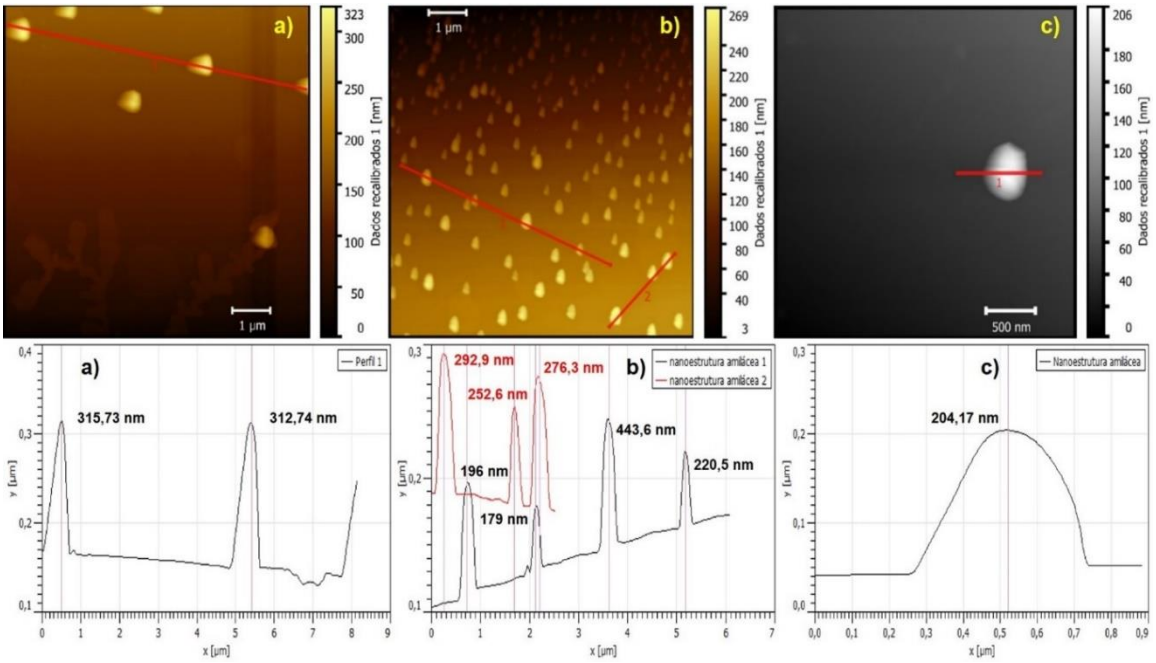
Figura 29 - Micrografias de MFA no modo a) topografia com área de medição de 64µm2, b) 4µm2 e c) 9µm2, de suspensões de nanoestruturas amiláceas de PRAB



Fonte: Guimarães, 2015

A Figura 22 mostra imagens de nanoestruturas amiláceas separadas, após várias tentativas de diluição, seguida de sonicação e secagem, com seus respectivos valores de diâmetro, encontrados através do software Gwyddion e WsXM. Após várias etapas de tratamentos, filtragens e mensurações, obteve-se as medidas concretas em tempo real de diâmetros de algumas nanoestruturas, após seleção de algumas placas de clivagem. O software encontrou uma média de aproximadamente 78nm de diâmetros para todas as medidas realizadas, em torno de 100 medidas para cada placa, em um total de 12. As Figuras a, b e c da parte superior foi plotada em imagens geradas do tipo topográficas e tratadas em softwares específicos para MFA, citados anteriormente. As Figuras a, b e c, referentes a parte inferior, trata-se de gráficos com picos que representam a altura das nanoestruturas nas placas clivadas de mica. Assim, como mostrado nas figuras a cimas e abaixo, nota-se que as medidas obtidas por meio das imagens selecionadas, apresentaram valores entre 179nm e 443,6nm. Portanto, fica comprovado a produção de nanoestruturas amiláceas de PRAB, obtidas por meio da hidrolise acida, seguida de centrifugação e sonicação.

Figura 30 - Micrografias de MFA no modo topografia com área de medição de 14 µm2, de PRAB. a) imagem topográfica em escala de 1µm com mensuração de diâmetros de duas nanoestruturas amiláceas, b) imagem topográfica em escala de 1µm com mensuração de diâmetros de três nanoestruturas amiáceasn na cor vermelha e mais três, na cor preta e c) imagem topográfica em escala de 500nm com mensuração de diâmetro de apenas 1 nanoestrutura amilácea. Os gráficos abaixo representam as medidas em escala nanométrica dos diâmetros das nanoestruturas das mesmas letras mostradas nos gráficos acima



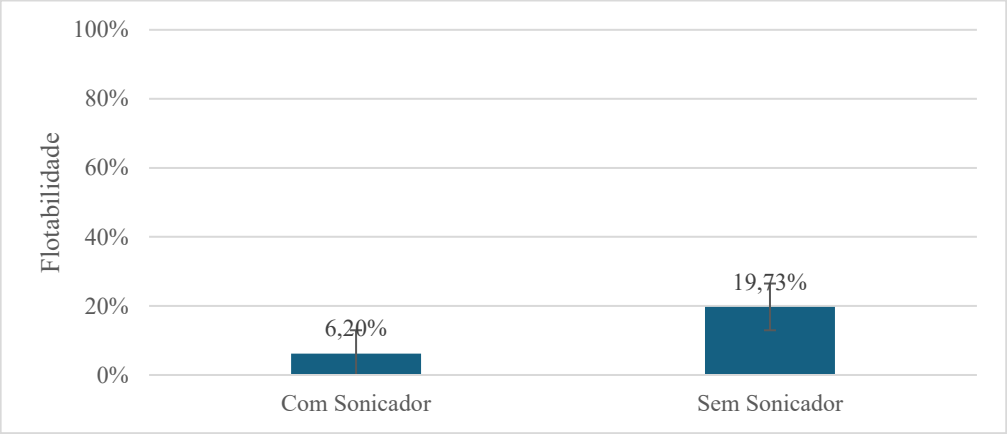
Fonte: Guimarães, 2015

5.5 Testes de microflotação

Os ensaios descritos a seguir foram conduzidos, com o objetivo de avaliar o comportamento das nanoestruturas polissacarídicas quando aplicada como reagentes coletores no processo de flotação, verificando sua capacidade de induzir hidrofobicidade seletiva nas superfícies minerais.

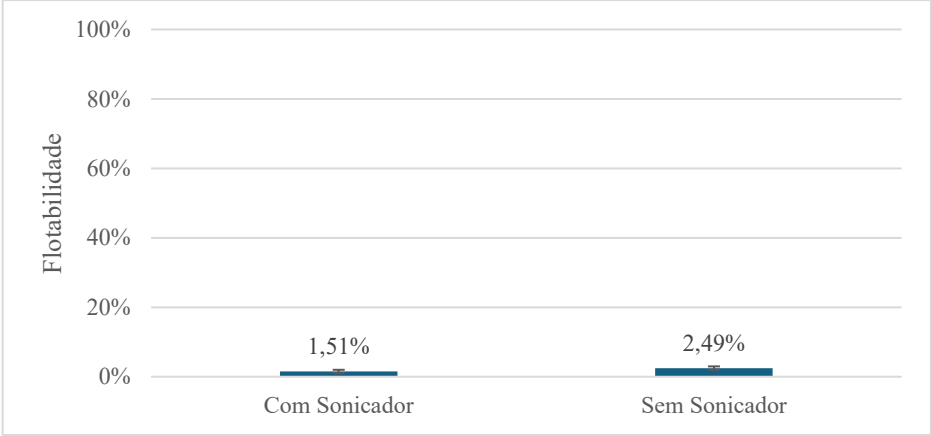
As Figuras 31 e 32 apresentam uma comparação da microflotação de apatita após condicionamento com a nanocelulose de eucalipto e pinus, respectivamente, com dispersão do reagente usando o sonicador e sem dispersão. Os resultados mostraram que, de fato, a utilização do sonicador (10min de utilização, 90% da potência) proporcionou um aumento na recuperação mássica. No entanto, apesar desse incremento, os valores de flotabilidade foram baixos em todas as condições avaliadas. Mesmo com a aplicação do sonicador, as nanoestruturas polissacarídicas não apresentaram desempenho satisfatório como reagentes coletores nas condições avaliadas. Todos os testes foram realizados seguindo os parâmetros mostrados na Tabela 4. A concentração para os testes com nanoceluloses, de eucalipto e pinus, foi de 0,5% (m/m).

Figura 31 – Comparativo da flotabilidade de apatita na presença de nanocelulose de Eucalipto (0,5% m/m)



Fonte: Próprio autor

Figura 32 – Comparativo da flotabilidade de apatita na presença de nanocelulose de Pinus (0,5%)



Fonte: Próprio autor

Diante da baixa flotabilidade observada, a hipótese de seu uso como coletor foi descartada, redirecionando para sua aplicação como depressor seletivo. Para os testes subsequentes, foi selecionado o óleo vegetal AGEM como coletor de referência, uma vez que se trata de um reagente amplamente utilizado em circuitos industriais de flotação de fosfato, reconhecido por sua eficácia na hidrofobização seletiva da apatita.

Como evidenciado na Figura 33, os ensaios de microflotação com o coletor vegetal AGEM na concentração de 100 mg/L e pH 9 demonstraram elevada flotabilidade tanto para a apatita (95,62%) quanto para a calcita (97,43%). Como o AGEM é um óleo vegetal a base de ácidos graxos, os resultados confirmam a adsorção desse composto nos sítios cálcio na superfície de minerais ligeiramente solúveis (apatita e calcita), que formam sais insolúveis (carboxilatos) e aumentam a hidrofobicidade da superfície mineral (Oliveira, 2007). Os testes utilizando nanocelulose de Eucalipto como depressor e pH 9 foram realizados em duplicata e os resultados de flotabilidade estão na Tabela 9.

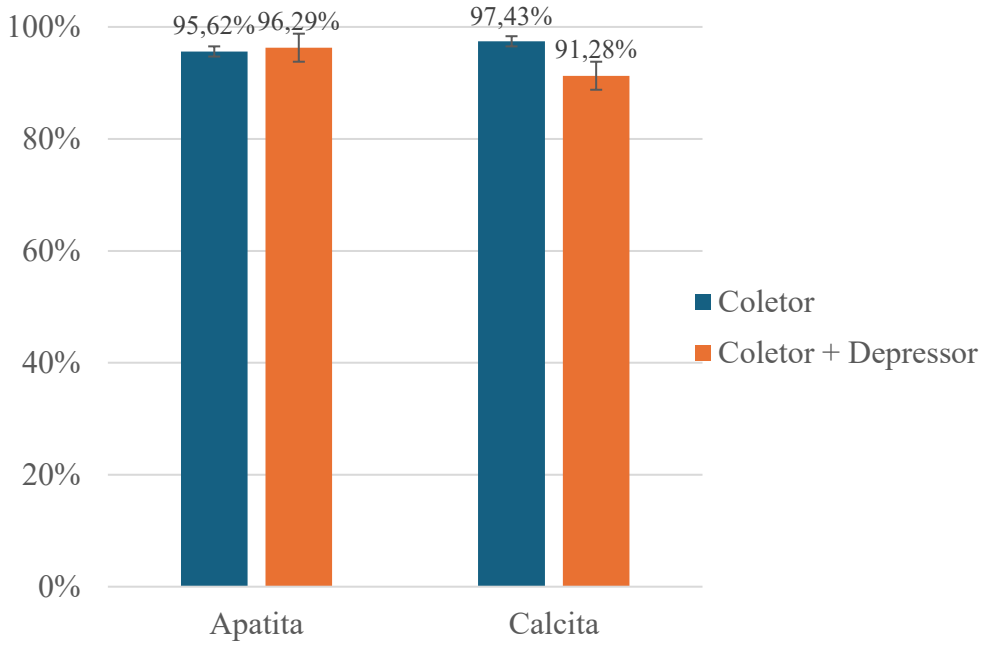
Tabela 10 - Flotabilidade da apatita e calcita com o AGEM B e depressor de nanocelulose de Eucalipto

Apatita (coletor)	Calcita (coletor)	Apatita (coletor + depressor)	Calcita (coletor + depressor)
94,51%	97,29%	97,87%	91,19%
96,72%	97,57%	94,71%	91,37%

Com esses resultados foi feito um teste de Tukey para saber se a diferença entre as médias apresentada pela Figura 33 é significativa. O teste de Tukey é empregado quando se deseja identificar quais grupos apresentam diferenças significativas entre si. Utilizando a Equação 3 conseguimos achar o valor do DMS = 0,05. E seguindo na análise de Tukey, vimos que essas diferenças não foram significativas nas condições dos testes, mostrando apenas a variabilidade experimental. Portanto, a nanocelulose não foi eficaz como reagente depressor, nas condições avaliadas.

$$DMS = q * \sqrt{\frac{QMR}{nº\ repetições}} \qquad Eq.4$$

Figura 33 – Flotabilidade dos minerais na presença de óleo vegetal (coletor) e nanocelulose de Eucalipto (depressor)



Fonte: Próprio autor

5.6 Testes com Nanoamido

A fim de ampliar a investigação sobre o uso de biopolímeros como reagentes modificadores de superfície na flotação de minerais fosfáticos, foi avaliado o desempenho do

nanoamido como potencial agente depressor. Os testes visam avaliar a eficiência do nanoamido na supressão seletiva da calcita em detrimento da apatita ou o contrário. Além disso, com o objetivo de avaliar o efeito da nanoestruturação sobre o desempenho de biopolímeros como depressores, foram realizados testes comparativos entre o amido convencional e o nanoamido na flotação de apatita e calcita. A proposta foi verificar se a conversão do amido para a forma monométrica influencia sua eficiência na supressão da flotação da apatita, considerando-se a potencial melhoria na interação com a superfície mineral.

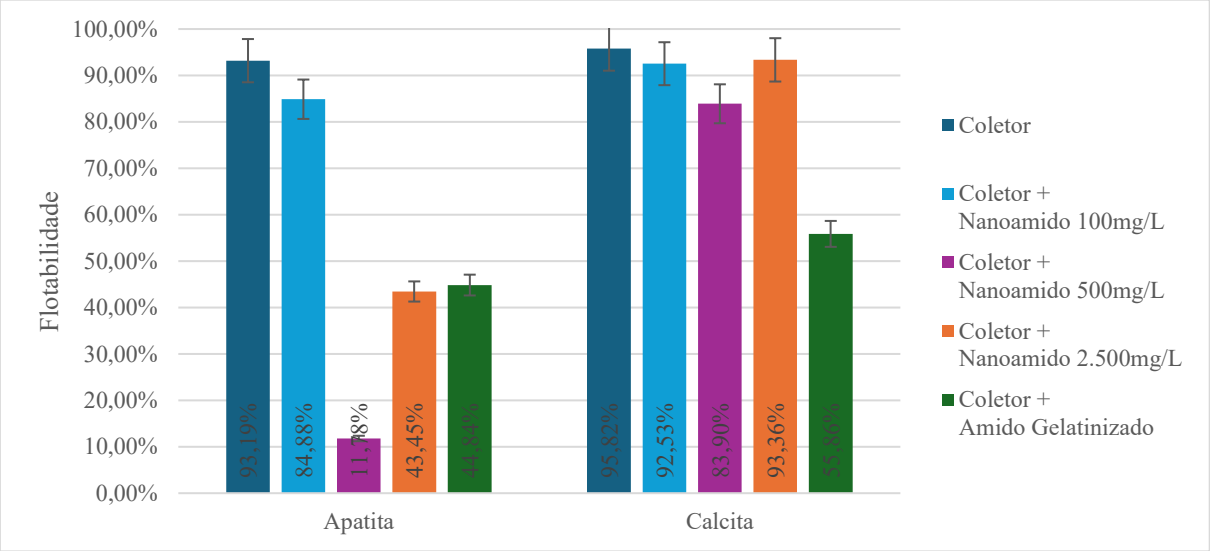
A Figura 34 mostra que para a apatita, observa-se que o uso isolado do coletor resultou em elevada recuperação (93,19%), enquanto a adição de nanoamido em concentração de 100 mg/L promoveu uma leve redução (84,98%). No entanto, concentrações mais altas de nanoamido (500 e 2.500 mg/L) reduziram drasticamente a flotabilidade da apatita, alcançando apenas 11% e 43,45%, respectivamente. O mesmo efeito foi observado com o amido gelatinizado, que reduziu a flotabilidade para 44,94%. Esses resultados evidenciam que a presença de polímeros, especialmente em maiores concentrações, exerce papel depressor sobre a apatita, possivelmente devido à cobertura da superfície mineral por adsorção do amido, dificultando a ação do coletor (Baltar, 2021).

No caso da calcita, o coletor isolado também apresentou alta eficiência (95,82%). A adição de nanoamido em 100 mg/L reduziu levemente a flotabilidade para 92,53%, enquanto concentrações mais elevadas promoveram reduções mais expressivas, recuperando 83,90% com 500 mg/L. Curiosamente, na concentração de 2.500 mg/L, a flotabilidade voltou a aumentar, atingindo 93,46%, valor próximo ao do coletor isolado. Esse aumento também foi observado na apatita. Pode ter acontecido uma agregação das nanoparticulas e indisponibilidade para adsorver na superfície. Já o amido gelatinizado exerceu maior efeito depressor sobre a calcita que a nanopartícula, reduzindo a flotabilidade para 55,86%, o que reforça seu potencial como depressor clássico.

De forma geral, verifica-se que o coletor isolado apresenta alta eficiência para ambos os minerais. O nanoamido atua como depressor, sendo mais eficiente para a apatita em concentrações intermediárias e para a calcita em concentrações baixas. O amido gelatinizado apresentou comportamento consistentemente depressor para os dois minerais, com efeito mais acentuado na apatita.

Esses resultados indicam que o nanoamido apresenta potencial como depressor seletivo, especialmente para a apatita, sendo uma alternativa interessante ao amido convencional, especialmente em uma flotação reversa de minério fosfático, embora seu desempenho dependa fortemente da concentração utilizada.

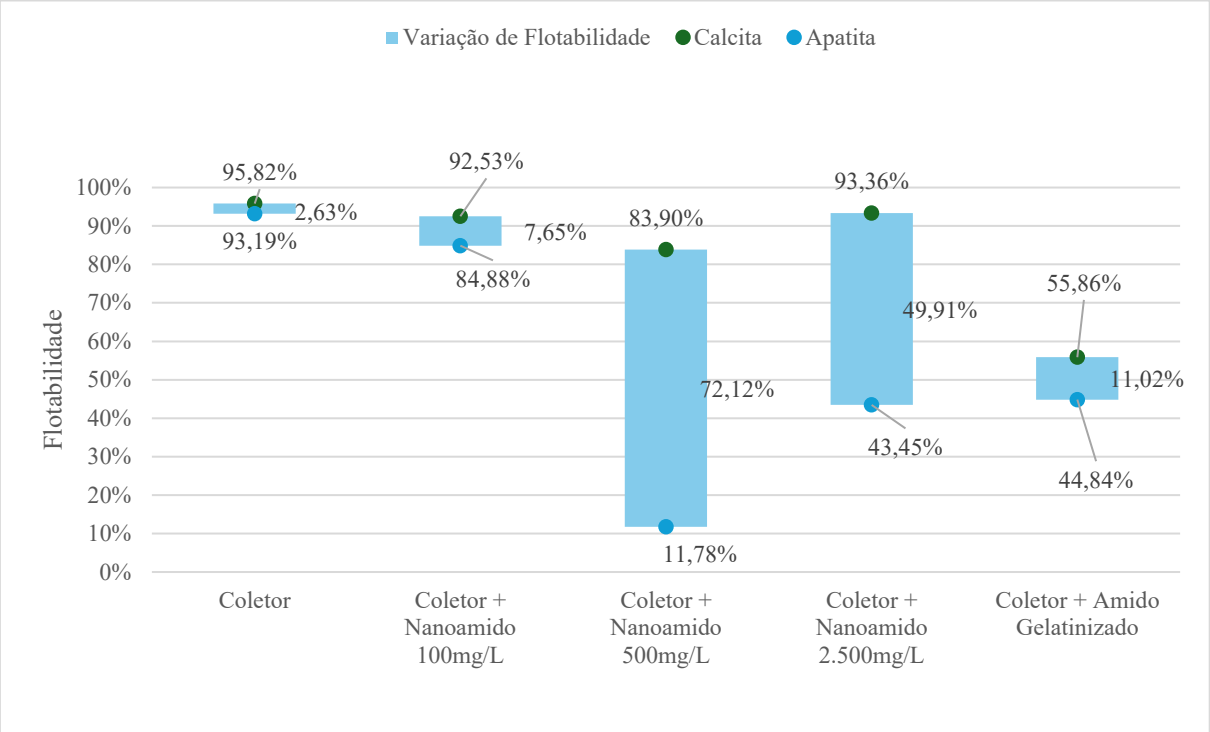
Figura 34 – Resultados da microflotação dos minerais na presença e ausência de polímeros.



Fonte: Próprio autor

Com a diferença entre a flotabilidade dos dois minerais em cada condição avaliada foi construída a Figura 34. Ela mostra que os ensaios realizados com a concentração de nanoamido de 100mg/L apresentaram uma ampliação na janela de seletividade em relação à condição com uso exclusivo do coletor, registrando uma diferença absoluta de 7,65%. As demais condições avaliadas com nanoamido e amido gelatinizado também resultaram em incremento dessa janela, destacando-se a concentração de 500mg/L, que apresentou a maior variação absoluta, de 72,12%, indicando uma possibilidade de separação da calcita e apatita.

Figura 35 – Diferença entre a flotabilidade da apatita e calcita (janela de flotabilidade)



Fonte: Próprio autor

5.7 Testes de bancada

Nessa parte do trabalho serão apresentados os resultados obtidos nos testes de bancada, os quais tiveram como objetivo avaliar o desempenho dos reagentes em condições experimentais mais próximos da realidade operacional, complementando os ensaios em tubo de Hallimond. Nos testes em célula de bancada foi avaliado a influência de variáveis qualitativas e quantitativa, considerando o tipo de amido empregado, o valor de pH e a concentração de depressor, enquanto a dosagem de coletor, AGEM, foi mantida constante em 250g/t.

A Tabela 11 demonstra os resultados obtidos com os testes em célula de bancada para o amido convencional como depressor. Após a análise dos resultados, pode-se constatar que os testes com dosagem de depressor em 475g/t e o pH em 7 tiveram as maiores recuperações metalúrgicas e os melhores teores para o P_2O_5. Quando se eleva o pH para 9 e o depressor para 900g/t ocorre uma diminuição na recuperação metalúrgica e no teor de P_2O_5. Esse resultado confirma o que foi apresentado na microflotação, uma maior concentração de depressor causa depressão da apatita, evidenciada pela redução no teor.

Tabela 11 - Testes de bancada com amido convencional

Teste	pH	Depressor (g/t)	Coletor (g/t)	Amido	Rec. Mass. (%)	Rec. Met. (%)	P_2O_5
1	7	475	250	Convencional	8,86%	66,76%	31,24%
2	7	475	250	Convencional	6,97%	58,70%	35,82%
3	9	900	250	Convencional	6,19%	39,84%	27,56%

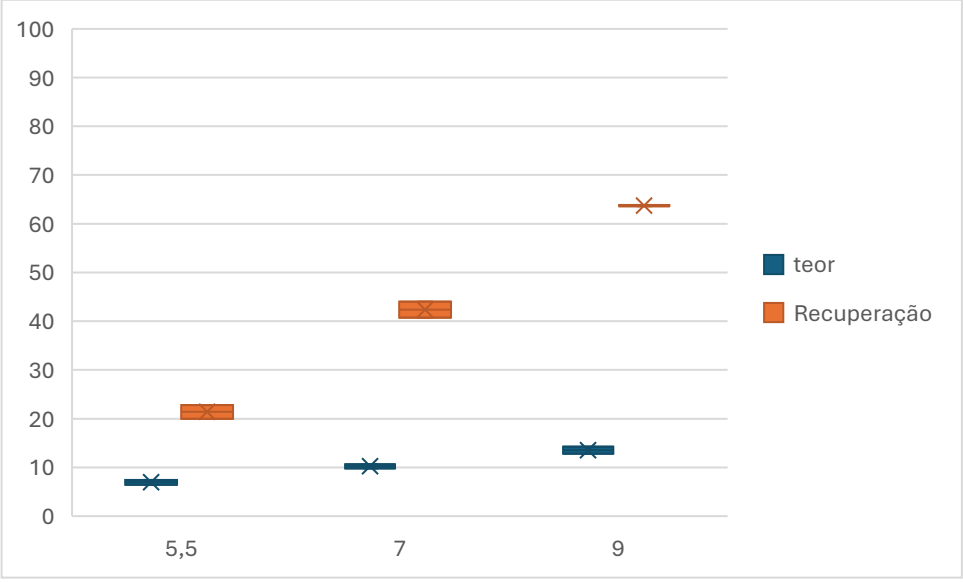
Já os testes com o nanoamido, mostrados na Tabela 12, tiveram resultados inferiores de teor de fosfato se comparados ao amido comumente utilizado. Utilizando uma dosagem de depressor constante, podemos avaliar a influência do pH na recuperação metalurgia. Os resultados obtidos mostraram uma relação proporcional entre a recuperação metalúrgica e o valor de pH.

Tabela 12 - Testes utilizando o nanoamido

Teste	pH	Depressor (g/t)	Coletor (g/t)	Amido	Rec. Mass. (%)	Rec. Met. (%)	P_2O_5
12	5,5	475	250	Nanoamido	14,66%	22,78%	6,46%
13	5,5	475	250	Nanoamido	11,37%	20,00%	7,44%
7	7	475	250	Nanoamido	17,71%	40,76%	9,81%
8	7	475	250	Nanoamido	17,34%	44,02%	10,64%
6	9	475	250	Nanoamido	20,78%	63,57%	12,79%
9	9	475	250	Nanoamido	19,29%	63,88%	14,26%

A Figura 36 mostra graficamente os resultados dos testes de bancada realizado utilizando o nanoamido e comparando os diferentes valores de pH. Como já mencionado por Hanumantha et al., (1989), a apatita apresenta maior solubilidade em pH ácido e isso se comprova nos testes, visto que a flotabilidade da apatia aumentou com o aumento do pH.

Figura 36 - Flotação direta em função do pH, dosagem de coletor 250g/t e depressor nanoamido 475g/t



Fonte: Próprio autor

A fim de comparar a influência da presença do nanoamido, foi realizado testes utilizando apenas o coletor AGEM, e os resultados mostraram que a participação desse reagente tem pouca representatividade no processo de flotação, utilizando células de bancada. A Tabela 13 mostra os resultados desses testes que foram feitos em pH 5,5 e 9.

Tabela 13 - Testes com apenas coletor vegetal

Teste	pH	Depressor (g/t)	Coletor (g/t)	Amido	Rec. Mass. (%)	Rec. Met. (%)	P_2O_5
10	9	-	250	-	13,56%	19,82%	6,25%
11	9	-	250	-	9,52%	19,60%	8,71%
14	5,5	-	250	-	14,87%	25,09%	7,11%

Para os ensaios realizados em pH 9, foi aplicado o teste de Tukey com o objetivo de verificar se as variações entre as medias era estatisticamente significativas. Os parâmetros avaliados foram a recuperação metalúrgica e o teor de P_2O_5, sendo que a recuperação apresentou resultados mais expressivos no teste, mostrados na Tabela 14. A diferença central entre as condições avaliadas foi a presença ou ausência de nanoamido, e os resultados indicaram que a utilização desse depressor exerceu influência positiva sobre a recuperação, quando comparado com os testes utilizando apenas o coletor, reforçando seu potencial de aplicação no processo de flotação. Esse comportamento pode ser evidenciado também nas figuras 37 e 38.

Tabela 14 - Tabela de ANOVA para os testes com nanoamido e sem nanoamido

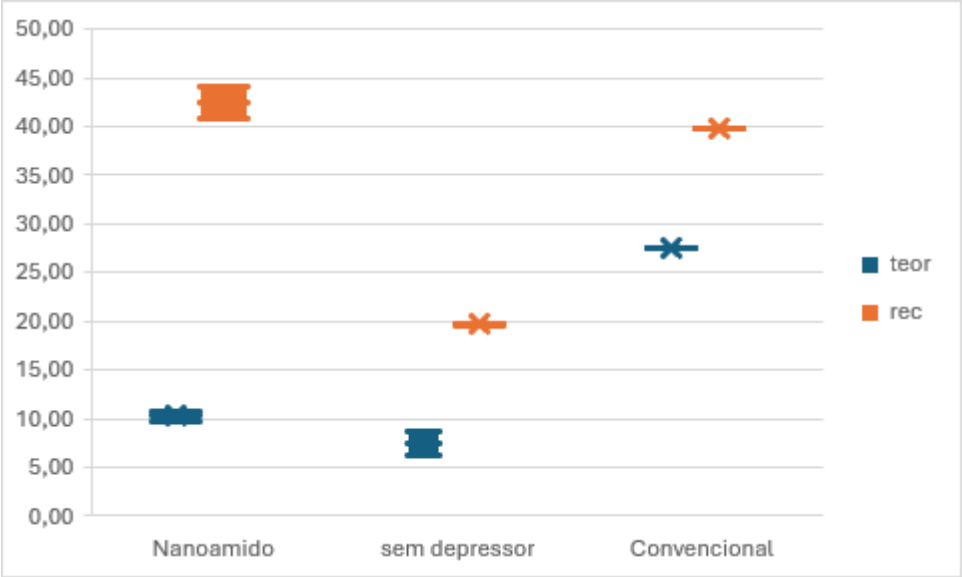
RESUMO

Grupo	*Contagem*	*Soma*	*Média*	*Variância*
Nanoamido	2	127,45	63,725	0,04805
Sem nanoamido	2	39,42	19,71	0,0242

ANOVA

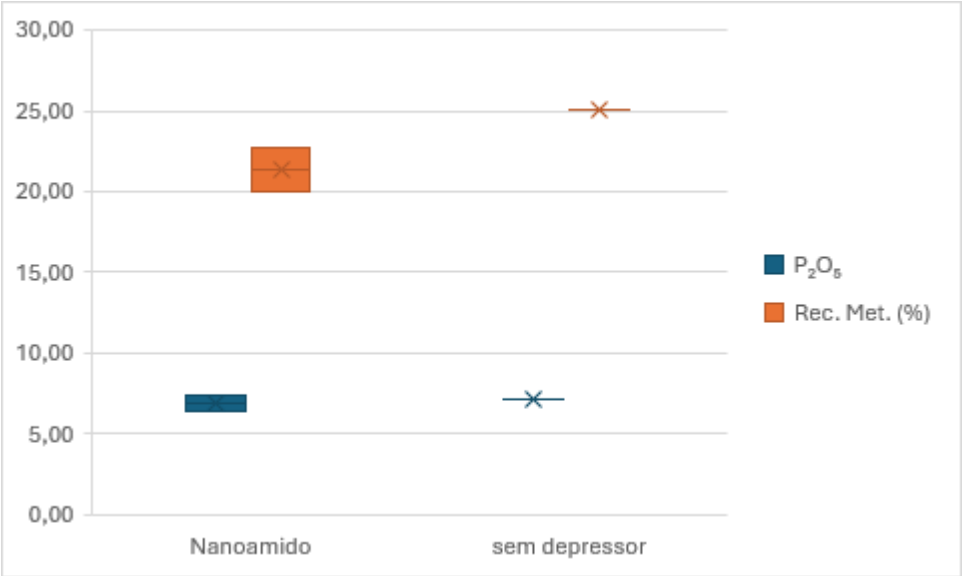
Fonte da variação	*SQ*	*gl*	*MQ*	*F*	*valor-P*	*F crítico*
Entre grupos	1937,320225	1	1937,320225	53628,2415	1,86464E-05	18,5128205
Dentro dos grupos	0,07225	2	0,036125			
Total	1937,392475	3				

Figura 37 - Resultados de flotação com pH 9, dosagem de coletor 250g/t e depressor 475g/t



Fonte: Próprio autor

Figura 38 - Resultados de flotação direta com pH 5,5, dosagem de coletor 250g/t e depressor 475g/t



Fonte: Próprio autor

6 CONCLUSÃO

Nesse capítulo são apresentadas as principais conclusões do estudo, destacando os resultados obtidos, as contribuições alcançadas e as perspectivas para trabalhos futuros. Os resultados obtidos contribuem para elucidar os mecanismos de adsorção e atuação das nanoestruturas, destacando seu potencial como alternativa ambientalmente amigável aos depressores convencionais no beneficiamento de minério fosfático.

A hipótese de que as nanoestruturas polissacarídicas apresentariam desempenho positivo na flotação de apatita e calcita, como coletor, foi descartada, uma vez que os resultados obtidos tanto com as nanoceluloses de *Eucaliptus* quanto com as de *Pinus* não evidenciaram efeitos significativos. Além disso, a utilização do sonicador demonstrou influencia insignificante na potencialização da flotabilidade, quando a nanocelulose foi usada como coletor.

Como esperado, a utilização apenas do coletor vegetal resultou nos maiores valores de flotabilidade, tanto para a apatita quanto para a calcita, condição em que a janela de seletividade se mostrou irrisória.

Os testes com nanocelulose de *Eucaliptus* como depressor, juntamente com o coletor a base de ácido graxo, não apresentaram desempenho significativo na flotação. Para a apatita, observou-se recuperação de 95,62% utilizando apenas o coletor vegetal e 96,29% com a adição da nanoestrutura. E o teste de Tukey confirmou que apesar da diferença numérica os resultados com a nanocelulose não tiveram influência significativa, confirmando que o reagente, nas condições avaliadas, não foi eficaz como depressor.

Com relação ao nanoamido de batata empregado como depressor junto com o óleo vegetal como coletor no pH 9, a melhor condição operacional foi observada na dosagem de 500mg/L de nanoamido, que proporcionou a maior janela de seletividade, seguida pela concentração de 2.500mg/L.

Os resultados demonstraram que a utilização do nanoamido, em comparação à ausência de depressor, promoveu incremento na recuperação metalúrgica e no teor de P_2O_5, evidenciando seu potencial como depressor na flotação de minerais fosfáticos. Mas precisa de mais investigações, com condições diversas de dosagem e pH para melhorar o desempenho da flotação e atingir as especificações industriais.

Na comparação entre o amido convencional e o nanoamido em teste de flotação em escala de bancada, observou-se que o amido convencional apresentou os melhores resultados tanto em recuperação metalúrgica quanto em teor de P_2O_5, justificando sua aplicação consolidada no processo. Entretanto, mesmo com desempenho inferior, o nanoamido surge como alternativa

promissora, sobretudo por possibilitar o aproveitamento de rejeitos da indústria alimentícia, alinhando-se a práticas mais sustentáveis.

REFERÊNCIAS

AFRIN, S.; KARIN, Z. **Isolation and Surface Modification of Nabicellulose:** Necessity os Enzymes over Chemicals. ChemBioEng Reviews, v. 4, n. 5, p. 289-303, 2017.

ALVES, L. P. **Implantação de coluna de flotação no Laboratório de Tratamento de Minério do CEFET/MG, Unidade Araxá e realização de estudo exploratório.** 2015. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Araxá-MG, 2015.

AMARAL, A. J. R. Geologia do fosfato. In: SHOBBENHAUS, C.; QUEIROZ, E. T.; COELHO, D. E. S. **Principais depósitos minerais do Brasil.** Brasília: DNPM, 1997.

ANGELLIER, H.; MOLINA-BOISSEAU, S.; LEBRUN, L.; DUFRESNE A. **Thermoplastic starch–waxy maize starch nanocrystals nanocomposites.** Biomacromolecules. v. 7, p. 531–539, 2006.

ARAÚJO, A. C.; GALERY, R.; VIANA, P. R. M.; ARENARE, D. S. **Revisitando as técnicas de avaliação de flotabilidade: uma visão crítica**. In: XXI – ENTMME, 2005. Natal – RN. Anais. Natal, 2005. p 325 – 332.

BALTAR, C. A. M. **Flotação:** em uma nova abordagem. Recife: Ed. UFPE, 2021.

BALTAR, C. A. M. **Flotação no Tratamento de Minério.** 1. ed. Recife, Brasil: Departamento de Engenharia de Minas/UFPE, 2008.

BARROS, L. A. F. **Flotação da apatita da jazida de Tapira – MG.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas). Universidade de São Paulo: Escola Politécnica, São Paulo, 1997.

BARROS, L. A. F. **Caracterização Tecnológica de Minério Fosfático de Salitre Patrocínio – MG.** Tese (Doutorado em Engenharia de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2005.

BARUD, H. S. **Preparo e caracterização de novos compósitos de celulose bacteriana**. Dissertação (Mestra em Química). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química, 2006.

BUENO, Sinara. **Importações de adubos e fertilizantes.** Fazcomex, 19 ago. 2025. Disponível em: https://www.fazcomex.com.br/comex/importacoes-de-adubos-e-fertilizantes/. Acesso em: 25 ago. 2025.

BASCH, C. Y.; JAGUS, R. J.; FLORES, S. K. **Physical and Antimicrobial Properties of Tapioca Starch-HPMC Edibl Films Incorporatade with and/or Potassium Sorbate.** Food and Bioprocess Technology. v. 6, n. 9, p. 2419-2428, 2013.

CIDADES & MINERAIS. **Processo de concentração do minério e métodos utilizados.** Cidades & Minerais, 7 dez. Disponível em: <https://cidadeseminerais.com.br/geral/processo-de-concentracao-do-minerio-e-metodos-utilizados/>. Acesso em 18 julho. 2025.

CHANDER, S.; FUERSTENAU, D. W. **Interfacial Properties and Equilibrium in the Apatite-Aqueous Solution System.** Journal of Colloid and Interface Science, v.70. Nº3, p. 506-516. 1979.

CHAVES, A. P.; FILHO, L. S. L.; BRAGA, P. F. A. Flotação. *In:* LUZ, A.B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (ed.). **Tratamento de minério.** 5ª. ed. [S. l.: s. n.], 2010. cap 11, p. 456-516.

CHAVES, A. P. **Teoria e Prática do Tratamento de Minério.** 2ª ed. São Paulo, Signus, 2009.

CHERYAN, M. **Ultraflotation and Microfiltration Handbook.** 2ª Edição, CRC Press LLC, Boca Raton, 1998.

DIAS, M. C.; MENDONÇA, M. C.; DAMÁSIO, R. A. P.; ZIDANES, U. L.; MORI, F. A.; FERREIRA, S. R.; TONOLI, G. H. D. **Influence of hemicellulose contente of Eucalyptus and Pinus fiber on the grinding process for obtaining cellulose mocro/nanofibrils.** Holzforschung, v. 73, p. 1035-1046, 2019.

DIAS, V. P.; FERNANDES, E. **Fertilizantes: uma visão global sintética.** BNDES Serorial, n.24, p.97-138, set. 2006.

EICHHORN, S. J. *et al.* **Review: Current international resarch into cellulose nanofibres and nanocomposites**, 45, 2010.

ESLAHI, N.; MAHMOODI, A.; MAHMOODI, N.; ZANDI, N.; SIMCHI, A. **Processing and Properties of nanofibrous bacterial cellulose-containing Polymer composites:** A reviwe of recente advances for biomedical applications. Polymer Reviwes, v. 60, n. 1, p. 144-170, 2020.

FUERTENAU, M. C.; PALMER, B. R. **Anionic Flotation of oxide and silicate minerals. In: Fuerstenau, M. C. Flotation – A. M. Gaudin Memorial.** New York. v.1, p.148-196. 1964.

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

GAMBARATO, B. C. **Estabelecimento e Validação de Modelos de Oxidação de Ligninas**, 2010.

GEORGE, J.; SABAPATHI, S. N. **Cellulose nanocrystals: Sunthses, ffunctional Properties, and applications, Nanotechnol.** Sci. Appl. 2015.

GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. **Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando coletor óleo de soja hidrogenado**. REM: Revista Escola de Minas, Ouro Preto, 57(3): 203 – 207, set. 2004.

GUIMARÃES JR, M. *et al.* **Preparation of Cellulose Nanofibrils from Bamboo Pulp by Mechanical Defibrillation for Their Applications in Biodegradable Composites.** Nanoscience and Nanotechnology, v. 15, p. 1–18, 2015b.

GUIMARÃES, M. *et al.* **Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils.** Industrial Crops and Products, v. 70, p. 72–83, 2015a.

GUIMARÃES, R. C.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. **Reagents in igneous phosphate ores flotation.** Minerals Engineering, v.18, p.199-204, 2005.

GONÇALVES, V. **Nanocelulose Extraída de Fibras Vegetais.** Monografias Brasil Escola. Disponível em: https://monografias.brasilescola.uol.com.br/agricultura-pecuaria/nanocelulose-extraida-de-fibras-vegetais.htm. Acesso em: 7 de março de 2024.

HANUMANTHA R., K., BRITT-MARIE, A., FORSSBERG, E. **Flotation of phosphatic material containing carbonatic gangue using sodium oleate as collector and sodium silicate as modifier.** International Journal of Mineral Processing.1989, v. 26, p. 123-140.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. Disponível em: http://www.ibram.org.br. Acesso em: 6 março 2024.

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração. **Informações Sobre a Economia Mineral Brasileira 2020**, Brasília, dez. 2020.

IFA; Argus Media. **Phosphste Rock Resources & Reserves.** 2023. Disponível em: < https://www.fertilizer.org/wpcontent/uploads/2023/04/2023_Argus_IFA_Phosphate_Rock_Resources_and_Reserves_Final.pdf >. Acesso: julho de 2024

IIJIMA, S. **Helical microtubules of graphitic carbon**. Nature, v.354, p.56-58, 1991. Disponível em: <http://www.nature.com/nature/journal/v354/n6348/abs/354056a0.html>

JONOOB, K.; HARUM, M.; SHAKERI, J.; MISRA, A.; OKMAD, M. **Chemical composition, crystallinity, and termal degradation of bleached and unbleache kenaf bast (*Hibiscus cannabinus*) Pulp and nanofiber**, BioResources, 2009.

KHALIL, A. S.; DAVOUDPOUR, H. P.; ISLAM, Y.; MUSTAPHA, N.; DUNGANI, M. K.; JAWAID, R. **Production and modification of nanofibrillated celulose using various mechanical processes:** A review, Carbohydr. Polym., 2014.

KAHN, H. **Caracterização de materiais primarias minerais associadas a complexos alcalino-carbonatiticos.** 216p. Tese (Livre Docência) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, SP, 1999.

KHAN, S.; SIDDIQUE, R.; HUANFEI, D.; SHEREEN, M. A.; NABI, G.; BAI, Q. et al. Perspective applications and associated challenges of using nanocelullose in treating boné-related diseases. Frentiers in Bioengineering and Biotechnology, v. 9, p. 350, 2021.

KLEMM, D. *et al.* **Nanocelluloses: A new family of nature-basede materials**, Angew. Chemie – Int. ed. 50, 5438, 2011.

KLEMM, D.; KRAMER, F.; MORITZ, S.; LINDSTRÖM, T.; ANKERFORS, M.; GRAY, D. DORRIS, A. **Nanocelluloses: A new Family of Nature-Based Materials.** Angewandte Chemie Intternatinal Edition, 2011.

KRIVOSHAPKINA, E. F.; MIKHAYLOV, V. I.; PEROVSKIY, I. A.; TORLOPOV, M. A.; RYABKOV, Y. I.; KRIVOSHAPKIN, P. V. **The effect of cellulose nanocrystals and pH value on the flotation process for extraction of minerals.** Journal of Sol-Gel Science and Technology, v. 92, n. 2, p. 319-326, 2019.

KUMAR, V.; PATHAK, P.; BHARDWAJ, N. K.; **Resíduos de papel: uma fonte subutilizada, mas promissora, para a mineração de nanocelulose.** Internetional Journal of

Integrated Waste Management, Science and Technology, v.102, n. Elsevier Ltd., p.282 – 298, 2019.

LAPIDO-LOUREIRO, F. E.; NASCIMENTO, M. **Fertilizantes e Sustentabilidade na Agricultura: Uma Abordagem Mínero-Química-Metalúrgica.** CETEM, 2003.

LAVOINE, N.; DESLOGES, I.; DUFRESNE, A.; BRAS, J. **Microfibrillated cellulose – Its barrier Properties and applications in cellulosic materials:** A review, Carbohydr. Polym., 2012.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos poliéster/nanocelulose.** Programa de Pós-Graduação (Engenharia de Processos e Tecnologias). Centro de Ciências Exatas e Tecnologias – Universidade de Caxias do Sul. Caxias do Sul, 2015.

LEJA, J. **Surfasse Chemistry of Flotation.** Plenum Press, New York, 1982.
LIMA, L. C. G. **Processamento de compósitos de polipropileno e nanotubo de carbono utilizando o misturador interno Haake.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Materiais) – Centro Federal de Educação Tecnologica de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

LIMA, L. S. **Interações de van der Waals.** Rev. Ciência Elem., v.2. 2014.

LIMA, N. P. **Avaliação do processo de flotação para diferentes frações granulométricas**. 2010. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2010

LUZ, J. A. M. **Flotação Aniônica de Rejeito Itabirítico: Estudo de reagentes alternativos e modelamento polifásico de processo.** Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas – Escola de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 1996.

MARCO, B. A. *et all.* **Evolution fo green chemistry and its multidimensional impacts: a reviw.** Saudi Pharmaceutical Journal, [S. L.], v.27, n.1, p. 1-8, jan. 2019. Elsevier BV.

MESSIAS, A. S.; SILVA, D. J.; FREIRE, F. J.; SILVA, M. C. L. **Fertilizantes. In: Adubação para o Estado de Pernambuco.** Embrapa Semiárido, 2008.

MILHOMEM, F. O.; GOMES, B. O.; LUZ, J. A. M. **Microflotação de hematita e quartzo com óleo de manga.** Revista Cereus, Ouro Preto, v. 14, n. 1, p. 169-177, mar. 2022.

NAGARAJ, D. R.; FARINATO, R. S. **Evolution of flotation chemistry and chemical: a century of innovation and the lingering challenges.** Minerals Engineering, [S. L.], v. 96-97, p. 2-14, out. 2016. Elsevier BV.

NOURIVAARA, T.; SERNA-GUERRERO, R. **Unlocking the potential of sustainable chemicals in mineral processing: improving shalerite flotation using amphiphilic celulose and frother mixtures.** Journal Of Cleaner Production, [S. L.], v. 261, p. 121-143, jul. 2020. Elsevier BV.

NUNES, A.; GAMA, M. T.; *et al.* **Prisma – À Luz da Física.** Lisboa: Centro de Física Teórica e Computacional – Universidade de Lisboa. Disponível em: <

https://cftc.ciencias.ulisboa.pt/PRISMA/capitulos/capitulo4/modulo2/>. Acesso em 27 mai. 2025.

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

OLIVEIRA, E, I, S. **Nanocelulose obtida de fontes alternativas por hidrólise em meios ácidos sulfurados: Caracterização e aplicações em nanopaper e nanocompósitos.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2019.

OLIVEIRA, M. P.; MALAGOLLI, G. A.; CELLA, D. **Mercado de fertilizantes: dependência de importações do Brasil.** Revista Interface Tecnológica. 16(1):489-498, 2019.

OLIVEIRA, M. S. *et al*. **Apostila de Prática Experimenta de Tratamento de Minério.** Araxá. 2020.

OLIVEIRA, M. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatados: Estudo Fundamental.** 2007. 223f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), Minas Gerais, 2007.

PÄÄKKO, M. *et al.* **Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and Strong gels**, Biomacromolecules, 2007.

PACHÊCO, C. A. T. *et al*. **Microflotação de apatita com óleos da polpa e da castanha de macaúba.** Neves AF, Paula MH, Anjos PHR, Silva AG. Estudos Interdisciplinares em Ciências Biológicas, Saúde, Engenharias e Gestão. São Paulo: Blucher, p. 249-260, 2016.

PAULA, R. M. **Investigação e manipulação das propriedades mecânicas de nanocelulose.** Dissertação (Mestrado em Ciências Físicas de Materiais). UFOP. Ouro Preto, 2021.

PEARSE, M. J. **An interview of the use of chemical reagentes in mineral processing.** Minerals Engineering, v.18, p.139-149, 2005.

PERES, A. E. C.; ARAUJO A. C. **Flotação como operação unitária no tratamento de minério.** In: CHAVES, A. P.; Teoria e Prática do Tratamento de Minério – Flotação o Estado da Arte no Brasil, 1ªed. vol.4, p.1-29, 2006.

PONTES, K, L. **Nanocelulose como reforço em filmes de amido para aplicação em embalagens alimentícias – uma revisão.** 2022. Dissertação de Mestrado em (Programa de Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPGCEM. Universidade Federal do Amazonas (UFAM), Amazonas, 2022.

Portal Telemedicina. **Nanotecnologia na medicina:** inovações e avanços para o futuro da saúde. São Paulo, set. 2024. Disponível em: < https://portaltelemedicina.com.br/nanotecnologia-na-medicina-inovacoes-da-saude >. Acesso em: 21 jul. 2025.

RIBEIRO, A. S. B. **O Uso da Química Verde na Flotação de Minérios: Uma Revisão Bibliográfica.** Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Catalão. Catalão, 2022.

PRISMA LAB. Sonicador de Ponteira: Uso, Aplicações e Benefícios no Laboratório Científico. Disponível em: < https://www.prismalab.com.br/sonicador-de-ponteira-usos-aplicacoes-e-beneficios-no-laboratorio-cientifico?.com>. Acesso em: 14 jun. 2025

REETZ, H. F. **Fertilizantes e o seu uso eficiente.** Tradução: LOPES, A. S. São Paulo: ANDA, 2017. 178p.

SANFELICE, R. C.; PAVINATTO, A.; CORRÊA, D. S. **Introdução à nanotecnologia.** Brasília: Embrapa. 2022. Disponível em: < https://www.alice.cnptia.embrapa.br/alice/bitstream/doc/1148352/1/P-INTRODUCAO-A-NANOTECNOLOGIA.pdf>. Acesso em 15 mar. 2025

SANTANA, C. R. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna.** Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SANTOS, R. K. **Utilização de Nanocelulose como Reagente na Flotação de Apatita e Calcita**: Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Minas). Centro Federal de Educação Tecnologia de Minas Gerais. Araxá: 2019.

SCATOLINO, M. V. *et al.* **Impact of nanofibrillation degree of eucalyptus and Amazonian hardwood sawdust on physical properties of cellulose nanofibril films.** Wood Science and Technology, v. 51, n. 5, p. 1095–1115, 2017.
SCAN Standard C 1:77 Kappa number of pulp. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1977.

SCAN Standard C 4:61 Pentosans in pulp. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1961.

SCAN Standard C 6:62 Ash in wood and pulp. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1962.

SCAN Standard C 7:62 Dichloromethane extract of pulp. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committee, Stockholm, Sweden, 1962.

SEER. H. J.; MORAIS. L. C. Recursos minerais de Minas Gerais – Titânio, 2015. Disponível em: http://recursomineralmg.codemge.com.br/substancias-minerais/titanio/.

Sigauke, T., Johnson, O.T., Ndeshimona, V.L. et al. **Advancements in nanotechnology for the enhanced flotation of fine mineral particles: a review.** Discov Appl Sci 7, 317 (2025). https://doi.org/10.1007/s42452-025-06835-3

SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; ROCHA, T. W. P. **Microflotação de apatita utilizando óleo da castanha de macaúba (*Acrocomia aculeata*) como coletor.** Tecnol. Metal. Mater. Miner., São Paulo, v. 12, n. 2, p. 146-152, abr./jun. 2015.

SILVA, G. A.; LOPES, A. S. **Phosphate Fertilizers in Brasil:** Production and Use. Rev. Fac. Agron. (Maracay) v. 17, p.1-12. 1991.

SILVA, M. L. DEUSANILDE DE JESUS, OTERO, D`A. **Nanocristais de celulose,** 70, 32, 2005.

SIQUEIRA, G.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. **Cellulose whiskers versus microfibrils: influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites.** Biomacromolecules, v. 10, n. 2, p. 425-432, 2009.

SIRÓ, R.; PLACKETT, D. **Microfibrillatade cellulose and new nanocomposite materials:** A review, Cellulose. 2010.

SOUZA, A. E.; CARDOSO, V. R. S. **Sumário mineral brasileiro 2008:** fosfato. Departamento Nacional de Produção Mineral. 2008. 2p. Disponível em: http://www.dnpm.gov.br.

TAPPI Useful Method. T 203cm-99: Alpha-, beta- and gamma-cellulose in pulp. Technical Association of the Pulp and Paper Industry, Atlanta, GA, USA, 2009.

TONOLI, G. H. D. *et al.* **Properties of cellulose micro/nanofibers obtained from eucalyptus pulp fiber treated with anaerobic digestate and high shear mixing.** Cellulose, v. 23, n. 2, p. 1239–1256, 2016.

TONOLI, G. H. D.; TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; CAIXETA, L. A.; SILVA, M. A. P.; MATTOSO, L. H. C. **Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: preparation and properties.** Carbohydrate Polymers, v. 89, n. 1, p. 80-88, 2012.

VALADÃO, G. E. S.; ARAUJO, A. C. **Introdução ao tratamento de minério,** Belo Horizonte: Editora UFMG 2012.

VALADÃO, G. E. S.; CANELLAS, A. L. B.; AQUINO, R. A. S. **Tratamento de Minério.** 5ª edição. Rio de Janeiro: CETEM/MCTI, 2017.

VERAS, M. M. **Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação.** Tese (Mestrado) – PPGEMinas, UFPE, 2010.

YANO, H.; NAKAGAITO, A. N. **The effect of morphological changes form Pulp fiber towards nano-scale fibrillatade cellulose on the mechanical properties of high-strength plant fiber based composites**, Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process., 547, 2004.

YU, L.; BAI, S.; PAN, Y. **A Critical Review on the Flotation Reagents for Phosphate Ore Beneficiation. Minerals**, Kunming, v. 14, n. 8, p. 828, ago. 2024. Disponível em: https://www.mdpi.com/2075-163X/14/8/828. Acesso em: 5 nov. 2024.

ZHANG, W.; ZHANG, Y.; CAO, J.; JIANG, W. **Improving the performance of edible food packaging films by using nanocellulose as na addive:** Review. International Journal of Biological Macromolecules, v. 166, p. 288-296, 2021.