

Dissertação de Mestrado

**APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA NA FLOTAÇÃO DE
MINÉRIOS FOSFÁTICOS**

Autor: **Leandro Rodrigues de Lima**

**OURO PRETO
2022**

Universidade Federal de Ouro Preto
Escola de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM

Leandro Rodrigues de Lima

APLICAÇÃO DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIOS FOSFÁTICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de Concentração: Tratamento de Minérios

Orientadora: Prof^a Dr^a Otávia Martins Silva Rodrigues

**OURO PRETO
2022**

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

L732a Lima, Leandro Rodrigues de.
Aplicação de resíduos da indústria alimentícia na flotação de minérios fosfáticos. [manuscrito] / Leandro Rodrigues de Lima. - 2022.
73 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Otávia Martins Silva Rodrigues.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro Preto. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral.
Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

1. Flotação - Depressores. 2. Calcita. 3. Dolomita. 4. Indústria alimentícia - Resíduos. 5. Potencial elétrico - Potencial zeta. I. Rodrigues, Otávia Martins Silva. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 622.765.061

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



FOLHA DE APROVAÇÃO

Leandro Rodrigues de Lima

Aplicação de resíduo da indústria alimentícia na flotação de minérios fosfáticos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Mestre

Aprovada em 30 de maio de 2022.

Membros da banca

[Doutor] - Otávia Martins Silva Rodrigues - Orientador(a) (Universidade Federal de Ouro Preto)

[Doutor] - Denilson da Costa Silva - (Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará)

[Doutor] - Francielle Câmara Nogueira - (Universidade Federal de Minas Gerais)

Otávia Martins Silva Rodrigues, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 29/07/2022.



Documento assinado eletronicamente por **Otavia Martins Silva Rodrigues, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 29/07/2022, às 17:01, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0370652** e o código CRC **3038F084**.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais pelo apoio, ensinamentos e amor.

Aos meus familiares e amigos por sempre me incentivarem.

A minha orientadora Otávia Martins pelos ensinamentos, confiança, oportunidades, incentivo e paciência.

A Rafaela Tavares pela ajuda nos experimentos.

Aos professores Rosa Malena Fernandes e José Aurelio Medeiros pelo suporte para realizar os experimentos.

Aos funcionários do Demin.

Aos colegas de laboratório, Eduardo, Hemerson e Amélia pelos auxílios e conversas.

Aos colegas da pós-graduação Jorge, Bruna, Walerson e Paulo.

E a todos que de alguma forma me ajudaram a desenvolver o trabalho.

RESUMO

A busca por reagentes para a substituição do amido é um desafio técnico e uma necessidade para o setor mineral devido ao fato do amido ser um componente nutricional. O objetivo deste trabalho foi avaliar alguns resíduos da indústria alimentícia como reagente para deprimir as gangas carbonáticas (calcita e dolomita) no processo de flotação de rochas fosfáticas. O bagaço de cana (resíduo de indústrias de açúcar), o bagaço de malte e *trub* quente (resíduos de indústria de cerveja) foram avaliados como possíveis substituintes do amido, os quais apresentaram os seguintes teores de carboidratos 38,7%, 45,0% e 9,75% respectivamente. A quantificação de carboidratos nos resíduos foi feita pelo método de Lane-Eynon. As amostras minerais (apatita, calcita e dolomita) tiveram suas purezas determinadas por difração de raios-X e densidade por picnometria a gás. A faixa de concentração dos resíduos e pH foram definidos a partir de experimentos preliminares utilizando amido convencional. O coletor usado foi oleato de sódio na concentração de 5 mg/L e pH 9. Os preparos do bagaço de cana e de malte foi realizada com água ou solução de NaOH, com e sem aquecimento. O *trub* quente foi apenas diluído. Os três resíduos deprimiram a calcita, sendo os valores de flotabilidade abaixo de 10%. Entretanto, de modo geral, os resíduos mostraram baixa seletividade entre a dolomita e a apatita. O Melhor resultado foi para o bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento, o qual apresentou a melhor janela de seletividade entre apatita e os minerais de ganga. A flotabilidade da apatita foi 81%, da calcita 2% e da dolomita 22%, usando a concentração de 7,5 mg/L. O amido de milho convencional não apresentou desempenho superior. A melhor janela de seletividade entre apatita e calcita foi 36% e entre apatita e dolomita 30%. Os resultados da medida de potencial zeta mostraram variações significativas para a calcita e dolomita utilizando o amido de milho, bagaço de cana e bagaço de malte. A presença dos depressores alterou o sinal do potencial zeta dos minerais, de positivo para negativo, sugerindo que a adsorção do oleato predominantemente eletroestática, uma vez que foi menos efetiva quando os depressores tornaram o sinal do potencial zeta negativo. As medidas de potencial zeta, aliadas aos resultados de microflotação, sugerem adsorção química do oleato na superfície da apatita e adsorção eletrostática do coletor na superfície da calcita e dolomita.

Palavras-chave: calcita, dolomita, depressor, resíduos alimentícios, potencial zeta.

ABSTRACT

The search for reagents for starch substitution is a technical challenge and a necessity for the mining industry due to the fact that starch is a nutritional component. The objective of this work was to evaluate some residues from the food industry as a reagent to depress the carbonate gangue (calcite and dolomite) in the flotation process of phosphate rocks. The Sugarcane bagasse (residue from sugar industries), malt bagasse and hot *trub* (residue from brewing industry) were evaluated as possible starch substitutes. which showed the corresponding carbohydrate contents of 38.7%, 45.0% and 9.75% respectively. The quantification of carbohydrates in the residues was performed by the Lane-Eynon method. The mineral samples (apatite, calcite and dolomite) were determined by X-ray diffraction and density by gas pycnometry. The residue concentration range and pH were defined from preliminary experiments using conventional corn starch. The collector used was sodium oleate at a concentration of 5 mg/L and at pH 9. The preparation of sugarcane bagasse and malt was performed with water or NaOH solution, with and without heating. The hot *trub* was only diluted. All three residues depressed calcite, with flotability values below 10%. However, in general, the residues showed low selectivity between dolomite and apatite. The best result was for sugarcane bagasse, prepared with NaOH without heating, which showed the best selectivity between apatite and gangue minerals. The floatability of apatite was 81%, calcite 2% and dolomite 22% using the concentration of 7.5 mg/L. Conventional corn starch did not show superior performance. The best selectivity between apatite and calcite was 36% and between apatite and dolomite 30%. The results of zeta potential measurement showed significant variations for calcite and dolomite using cornstarch, sugarcane bagasse, and malt bagasse. The presence of the depressants changed the sign of the zeta potential of the minerals from positive to negative, suggesting that the adsorption of oleate was predominantly electrostatic, since it was less effective when the depressants made the sign of the zeta potential negative. The zeta potential measurements, together with the microflotation results, suggest chemical adsorption of oleate on the apatite surface and electrostatic adsorption of the collector on the calcite and dolomite surface.

Keywords: Calcite, dolomite, depressant, food residues, zeta potential.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estrutura do ácido oleico	17
Figura 2– Efeito da concentração de oleato de sódio na recuperação de apatita e calcita.	18
Figura 3 – Efeito da concentração de oleato de sódio na recuperação de apatita e dolomita.....	19
Figura 4: Flotabilidade das gangas carbonáticas com o aumento da dosagem de oleato de sódio.....	20
Figura 5 - Estrutura da amilopectina e amilose.....	22
Figura 6: Estrutura do carboximetilcelulose	23
Figura 7: Estrutura goma guar.....	24
Figura 8: Mecanismo de adsorção ácido/base de Brönsted.....	25
Figura 9 – Estrutura celulose.....	28
Figura 10: Estrutura hemicelulose.....	28
Figura 11: Bagaço de cana	29
Figura 12: Processo de produção de cerveja e os resíduos gerados	30
Figura 13: Bagaço de malte.....	31
Figura 14: <i>Trub</i> quente	32
Figura 15: Preparo das amostras minerais.....	33
Figura 16: Difratoograma: (a) apatita, (b) calcita e (c) dolomita	40
Figura 17: Flotabilidade em relação a concentração do oleato de sódio.....	43
Figura 18: Flotabilidade dos minerais em relação ao pH.....	44
Figura 19: Flotabilidade referente ao tempo de condicionamento do oleato de sódio	45
Figura 20: Tempo de flotação	46
Figura 21: Flotabilidade em relação a concentração do amido de milho.....	47
Figura 22: Flotabilidade em relação ao tempo de condicionamento do amido.....	48
Figura 23: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de malte preparado com NaOH sem aquecimento	49
Figura 24: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de malte preparado com NaOH com aquecimento.....	50
Figura 25: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e sem aquecimento com concentração de 7,5 mg/L	51

Figura 26: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e aquecimento com concentração de 7,5 mg/L.	52
Figura 27: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento.....	53
Figura 28: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de cana preparado com NaOH com aquecimento.....	54
Figura 29: Flotabilidade dos minerais com bagaço de cana preparado com água sem aquecimento na concentração de 7,5 mg/L.	55
Figura 30: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e aquecimento na concentração de 7,5 mg/L.	56
Figura 31: Flotabilidade dos minerais com o <i>trub</i> quente.....	57
Figura 32: Flotabilidade da dolomita com íons Ca^{2+}	58
Figura 33: Flotabilidade dos minerais na presença dos íons de Ca^{2+}	59
Figura 34: Potencial zeta em relação ao amido de milho.....	60
Figura 35: Potencial zeta em relação ao bagaço de cana	60
Figura 36: Potencial zeta em relação ao bagaço de malte.....	61
Figura 37: Potencial zeta em relação ao <i>trub</i> quente.....	61
Figura 38: Potencial zeta da calcita em função do pH	62
Figura 39: Potencial zeta da dolomita em função do pH	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Densidades da apatita, dolomita e calcita.....	41
Tabela 2: Determinação do teor de carboidrato do bagaço de cana e bagaço de malte	41
Tabela 3: Determinação de açúcares redutores e não redutores no <i>trub</i> quente	42
Tabela 4: Teor de amido nas análises da validação do método.....	43

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	11
2.	OBJETIVO.....	13
2.1	Objetivos específicos.....	13
3	REVISÃO DA LITERATURA.....	14
3.1	Rochas fosfáticas.....	14
3.2	Flotação de rochas fosfáticas.....	15
3.3	Coletores utilizados na flotação do minério fosfático.....	17
3.3.1	Mecanismo de adsorção dos ácidos graxos	20
3.4	Depressores utilizados na flotação do minério fosfático	21
3.4.1	Mecanismo de adsorção dos depressores	24
3.5	Resíduos da indústria alimentícia utilizados como depressores.....	27
3.6	Bagaço de cana.....	28
3.7	Bagaço de malte	29
3.8	<i>Trub</i> quente	31
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Preparação e caracterização das amostras minerais	33
4.2	Preparo do resíduo de bagaço de cana, bagaço de malte e <i>trub</i> quente	34
4.3	Caracterização do resíduo de bagaço de cana e bagaço de malte	34
4.3.1	Preparo de soluções.....	35
4.3.2	Quantificação do teor de carboidratos dos resíduos de bagaço de cana e bagaço de malte.....	35
4.4	Caracterização do resíduo de <i>trub</i> quente	37
4.5	Métodos de preparação para os resíduos de bagaço de cana e bagaço de malte.....	38
4.6	Testes de microflotação.....	38
4.7	Medidas de potencial zeta	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1	Caracterização das amostras minerais.....	40
5.2	Teor de carboidratos para os resíduos	41
5.3	Testes de microflotação.....	43
5.3.1	Definição da concentração do oleato de sódio	43
5.3.2	Definição do pH	44
5.3.3	Definição do tempo de condicionamento do Oleato de sódio.....	45
5.3.4	Definição do tempo de flotação	46

5.3.5	Definição da concentração do amido	46
5.3.6	Definição do tempo de condicionamento do amido.....	47
5.4	Microflotação utilizando os resíduos como depressor	48
5.4.1	Microflotação com bagaço de malte preparado com NaOH sem aquecimento ..	49
5.4.2	Microflotação com bagaço de malte preparado com NaOH e aquecimento	49
5.4.4	Microflotação com bagaço de malte preparado com água e aquecimento.....	51
5.4.5	Microflotação com bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento....	52
5.4.6	Microflotação com bagaço de cana preparado com NaOH e aquecimento	53
5.4.7	Microflotação com bagaço de cana preparado com água e sem aquecimento....	54
5.4.8	Microflotação com bagaço de cana preparado com água e com aquecimento ...	55
5.4.9	Microflotação com o <i>trub</i> quente	56
5.4.10	Microflotação com íons de cálcio	57
5.5	Determinação do potencial zeta em relação ao amido de milho e os resíduos ...	59
6.	CONCLUSÃO	64
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1. INTRODUÇÃO

Em perspectivas mundiais, o Brasil alcançou um papel importante na alimentação mundial, na qual os principais alimentos são o café, açúcar, suco de laranja, soja e carne de frango. Com isso nota-se a importante contribuição do agronegócio do país, o qual representa 22% do Produto Interno Bruto - PIB do país (INSTITUTO DE ENGENHARIA, 2018). Com o aumento da população mundial, há a necessidade de maior produção de alimentos e, conseqüentemente, maior produção de fertilizantes. Os fertilizantes são compostos por nitrogênio, fósforo e potássio. O Brasil é responsável por 7% do consumo mundial de fertilizantes, ficando atrás apenas da China, Índia e Estados Unidos (RICHETTI, 2018).

É consenso geral que a população mundial continuará crescendo, fato preocupante, considerando a quantidade de alimento necessário para conciliar o grande número de pessoas. Para isso é preciso investir em novas tecnologias para a produção de alimentos e, também, em fertilizantes. Dentre os compostos presentes nos fertilizantes está o elemento químico fósforo, que é encontrado na apatita. O principal meio de extração do fosfato é através da mineração, na qual a partir do processo de flotação consegue-se aumentar o teor de fósforo. Os concentrados de fosfato são expressos na sua forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5).

A flotação das rochas fosfáticas é um processo complexo, devido às características superficiais semelhantes entre o mineral minério (apatita) e as gangas carbonáticas (calcita e dolomita) que estão associadas a estas rochas. De modo geral, os coletores aniônicos possuem afinidade com a superfície dos três minerais. Para solucionar essa baixa seletividade, utiliza-se o amido como depressor. O amido adsorve-se preferencialmente nas superfícies dos minerais de ganga, favorecendo a seletividade, conseqüentemente, aumentando a concentração do fosfato no produto flotado.

O amido é um polissacarídeo utilizado como alimento em todo o mundo, o que faz com que seu uso pelas mineradoras seja questionado. O uso de resíduos de indústrias alimentícias, principalmente as lignoceluloses, pode ser uma alternativa para a substituição do amido. Esses materiais contêm grandes quantidades de celulose e hemicelulose que apresentam estruturas moleculares semelhantes ao amido. Dentre os resíduos estão o bagaço de cana, o bagaço de malte, os quais foram testados nesta dissertação. Outra alternativa são os resíduos que contêm açúcares, como o resíduo chamado de *trub* quente, que também foi utilizado no trabalho. O bagaço de cana é um resíduo gerado por indústrias de açúcar e álcool, enquanto o bagaço de malte e o *trub* quente são resíduos gerados por indústrias cervejeiras.

O tema desta dissertação possui dois pontos relevantes e relacionados entre si: (i) substituição de amido, um alimento usado para nutrição humana, (ii) busca por avanços na flotação de fosfatos, um recurso primário para produção de fertilizantes.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de três resíduos da indústria alimentícia (bagaço de cana de açúcar e de malte e o *trub* quente) como depressores seletivos para calcita e dolomita, considerando a separação desses minerais em minérios fosfáticos.

2.1 Objetivos específicos

- a) Purificar as amostras de apatita, calcita e dolomita
- b) Quantificar o teor de carboidratos nos resíduos de bagaço de cana, de malte e *trub* quente.
- c) Fixar parâmetros dos testes de microflotação (pH, concentração de coletor, tempo de condicionamento do coletor e depressores, tempo de coleta) para identificar o desempenho dos resíduos.
- d) Realizar testes de microflotação avaliando diferentes maneiras de preparar as soluções do resíduo de bagaço de cana e de malte (aquecimento, adição de soda) e diferentes diluições para o *trub* quente.
- e) Avaliar a influência das concentrações dos resíduos na seletividade da separação entre os minerais de ganga e apatita.
- f) Investigar o processo de adsorção dos resíduos na superfície dos minerais calcita e dolomita, por medidas de potencial zeta.

3 REVISÃO DA LITERATURA

Nesta seção estão apresentadas as revisões da literatura quem apoiaram o presente trabalho.

3.1 Rochas fosfáticas

De acordo com Guimarães, Araújo e Peres (2005), os depósitos de rochas fosfáticas podem ser divididos em três grupos, de acordo com sua origem. Os depósitos podem ser ígneos, sedimentos marinhos e biogénéticos.

Mundialmente, os depósitos de origem sedimentares constituem 85%, enquanto os depósitos ígneos constituem próximos de 15% e o restante é complementado pelos depósitos bioenergéticos. Os depósitos bioenergéticos são constituídos por concentrações orgânicas nitrogenadas que são originadas pelos dejetos de aves (SOUZA e FONSECA, 2009).

Em relação ao ponto de vista econômico, os depósitos sedimentares e os ígneos são os mais interessantes. Os depósitos bioenergéticos não contém grande importância econômica (SOUZA e FONSECA, 2009).

Segundo Souza e Fonseca (2009) os depósitos de origem ígnea representam 80% das jazidas fosfáticas naturais no Brasil. Esses depósitos apresentam quantidades acentuadas de rochas carbonatíticas e minerais micáceos que fazem com que as jazidas contenham baixo teor de fósforo. Os concentrados fosfáticos são usualmente descritos nos meios técnicos e científicos em função de seu percentual em pentóxido de fósforo (P_2O_5).

A rocha fosfática é considerada a única fonte viável de fósforo e os minerais que contém fósforo pertencem ao grupo das apatitas (SCHUELER; DOURADO; RIZZO, 2019). A apatita apresenta composições e variações bastante complexas, devido ao fato de ocorrer em todos os ambientes geológicos (RODRIGUES e BRANDÃO, 1993).

A apatita apresenta a seguinte fórmula $Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$ e dependendo do íon presente, pode ser denominada como hidroxiapatita, cloroapatita ou fluorapatita (SCHUELER; DOURADO; RIZZO, 2019). Toledo e Pereira (2001) registram que a fluorapatita ocorre tipicamente como uma apatita de origem ígnea, a hidroxiapatita ocorre em ambiente sedimentar sob influência de guano (excremento de aves) e a formação da

cloroapatita pode ocorrer em rochas ígneas básicas, em rochas afetadas por metassomatismo com cloro e, também, em alguns ambientes sedimentares.

As características químicas, além das características físicas e morfológicas, podem influenciar o comportamento do mineral durante a concentração e o beneficiamento (TOLEDO e PEREIRA, 2001).

Rochas fosfáticas estão sempre acompanhadas de vários minerais de gangas, como as gangas carbonáticas calcita, CaCO_3 , e dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ (AMIRECH, BOUHENGUEL e KOUACHI, 2018). O processo de concentração mais utilizado para separar a apatita das gangas é a flotação em espuma.

3.2 Flotação de rochas fosfáticas

A flotação é um processo que consiste na separação aplicado as partículas solidas que explora as características superficiais entre as espécies presentes. A seletividade no processo de flotação ocorre devido aos minerais apresentarem graus de hidrofobicidade, aversão a água, distintos (PERES e ARAUJO, 2013).

Apatita (mineral minério), a calcita e dolomita (minerais de ganga) são hidrofílicos assim se faz necessário a mudança das características superficiais da apatita ou dos minerais de ganga para que o minério fosfático possa ser concentrado por flotação. Usualmente, na concentração de minérios fosfáticos, a apatita é flotada e os minerais de ganga são deprimidos caracterizando um circuito de flotação aniônica direta (DERHY *et al.*, 2020).

A complexidade da flotação de rochas fosfáticas ocorre devido às características químicas superficiais da apatita e dos minerais de ganga e, também, pela interação dos coletores com todos os minerais na flotação aniônica (BARROS, 2013). Os três minerais (apatita, calcita e dolomita) são sensíveis às dosagens de coletor e depressor. Alta dosagem de depressor causa a depressão de todos eles e alta dosagem de coletor resulta na flotação dos três minerais.

Minerais levemente solúveis obtém desempenhos similares devido às suas características superficiais e pela alta atividade superficial dos coletores usados no processo de flotação (LEAL FILHO, 1988).

De acordo com Derhy *et al.* (2020) foi sugerido que a superfície da apatita é ativada por íons de CaOH^+ e sua carga superficial depende da presença dessas espécies químicas e não apenas do pH. Os mesmos autores descrevem que a calcita é um mineral

semisolúvel e libera íons de Ca^{2+} e CO_3^{2-} , podendo ocasionar a adsorção de CaOH^+ e de HCO_3^- na superfície hidratada da calcita dependendo do pH da solução. A dolomita é também um mineral solúvel em meio aquoso que libera íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} e CO_3^{2-} , contendo uma superfície semelhante a calcita.

Um estudo realizado por Oliveira e Peres (2010) determinou que em pH alcalino os íons Ca^{2+} e Mg^{2+} podem interferir no processo de flotação dos minerais fosfáticos. Os autores também descrevem que em meio alcalino irá ocorrer a formação de hidrox-complexos CaOH^+ e MgOH^+ que podem se adsorver na superfície dos minerais apatita, calcita e dolomita, tornando suas superfícies ativas para a adsorção do coletor e consequentemente, aumentando a recuperação na flotação.

Ruan *et al.* (2018) realizaram um estudo avaliando o efeito dos íons metálicos na flotação de apatita, dolomita e quartzo. Os autores determinaram que o Ca^{2+} na concentração abaixo de $2,5 \times 10^{-3}$ M não influenciou na flotação realizada em pH neutro, mantendo a recuperação da dolomita em torno de 80%. Porém, acima da concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M apresentou efeito negativo na flotação que abaixou a flotabilidade da dolomita em torno de 40%. Para a apatita, a recuperação aumentou de 60% para em torno de 80% quando adicionou-se o cátion Ca^{2+} até a concentração de $5,0 \times 10^{-3}$ M, e, acima dessa concentração a flotabilidade diminuiu para 60%.

Barros (2013) relata que a dolomita apresenta boa flotabilidade quando se emprega condições necessárias para a flotação da apatita e que a presença deste mineral pode ocasionar quedas na qualidade do concentrado.

Oliveira (2007) descreve que os minerais classificados como levemente solúveis (calcita, apatita, barita e dolomita) apresentam propriedades químicas superficiais semelhantes, o que dificulta o processo de flotação para esses minerais. Segundo a autora, vários reagentes apresentam baixas seletividades para esses minerais e dentre esses reagentes estão os ácidos graxos que são muito utilizados no processo de flotação aniônica direta.

A influência do pH é outro parâmetro fundamental na flotação da apatita. Horta, Monte e Filho (2016) avaliaram o efeito da cinética de dissolução na flotação da apatita. Os autores determinaram que em pH 8 a apatita obteve maior cinética de reação e maior recuperação do que no pH 10. Portanto, concluíram que quanto maior a dissolução, maior a recuperação da apatita na flotação.

3.3 Coletores utilizados na flotação do minério fosfático

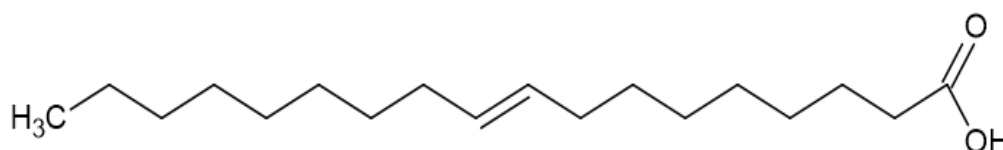
Nos processos de flotação, a seletividade de separação entre os minerais geralmente ocorre através da adição de reagentes. Os reagentes de flotação podem ser compostos orgânicos ou inorgânicos que são utilizados para atuar na superfície dos minerais. Os coletores são os reagentes que atuam na superfície dos minerais alterando a característica de hidrofílico para hidrofóbico (PERES e ARAUJO, 2013).

Ácidos graxos e seus sais, são utilizados como coletores para flotar as partículas de apatita na flotação aniônica direta. Entretanto, esses coletores apresentam baixa seletividade e por isso o sistema necessita de outro reagente que promova a seletividade, para impedir que o(s) mineral(is) de ganga sejam flotado(s). Esse reagente é chamado de depressor.

Os ácidos graxos necessitam passar por um processo de saponificação para que possam ser utilizados como coletores. Esse processo consiste na transformação do ácido graxo em um sal através da hidrólise alcalina, saponificação, (COSTA, 2012). Após esse processo, o sal de ácido graxo irá atuar como um surfactante.

O surfactante é uma espécie orgânica contendo uma estrutura que apresenta uma parte apolar (cadeia hidrocarbônica) e uma parte polar (PERES e ARAUJO, 2013). No trabalho, em questão foi realizada a saponificação do ácido oleico, estrutura apresentada na Figura 1, com hidróxido de sódio para gerar o sal de ácido graxo que é denominado de oleato de sódio.

Figura 1: Estrutura do ácido oleico

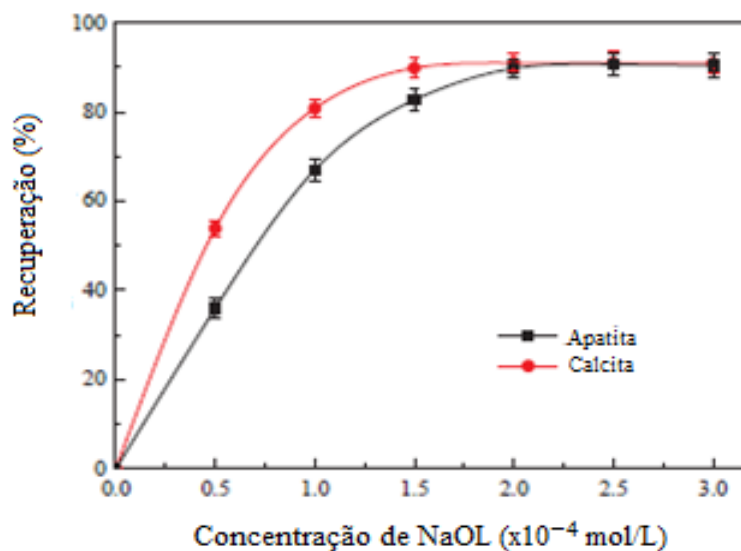


Fonte: Próprio autor

Liu, Zhang e Li (2019) realizaram testes de microflotação com amostras de calcita e apatita de alta pureza para avaliar o efeito da concentração de oleato de sódio na recuperação em pH 8,5. Os testes mostraram, de acordo com a Figura 2 que ambos os minerais tiveram a recuperação aumentada com o aumento da concentração do coletor e,

que acima da concentração $1,5 \times 10^{-4}$ mol/L, ambos os minerais apresentaram recuperação acima de 80%.

Figura 2– Efeito da concentração de oleato de sódio na recuperação de apatita e calcita.



Fonte: Adaptado de LIU, ZHANG e LI, 2019

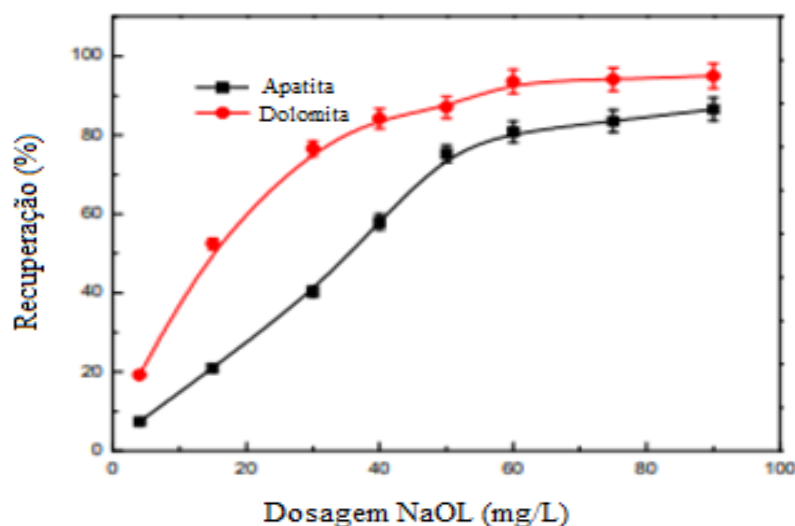
O estudo de Wang *et al.* (2019) reforçam a dificuldade da flotação de rochas fosfáticas. Os autores realizaram um estudo utilizando minerais de fluorapatita e de calcita que foram obtidas da África e obtiveram uma flotabilidade de ambos os minerais acima de 90% utilizando oletato de sódio, nas concentrações de 10^{-6} e 10^{-7} mol/L, em pH 9.

Oliveira e Peres (2010) mostraram, também, que a apatita, provenientes da mina de fosfato do Complexo Alcalino Carbonatítico de Catalão - GO, de propriedade da Fosfertil - Fertilizantes Fosfatados S.A, obteve sua maior recuperação em pH igual a 8 em testes feitos por microflotação, utilizando oleato de sódio. Os autores determinaram que ocorrem a formação de hemimicelas, pela coadsorção de espécies iônicas e moleculares no meio, já que no pH igual a 8 há o complexo sabão-ácido $(RCOO)_2H$. Portanto, quando o oleato se liga aos sítios de cálcio da superfície mineral, forma-se o oleato de cálcio e através da coadsorção ocorrida entres espécies neutras (sabão-ácido) e as espécies iônicas diminuirá a repulsão eletrostática entre os grupos polares formando agregados bidimensionais altamente hidrofóbicos que são as hemimicelas.

Chen *et al.* (2018) avaliaram a microflotação de amostras puras de apatita e dolomita em função da concentração de oleato. Os resultados apresentados na Figura 3,

mostram que a recuperação da dolomita foi maior do que a da apatita. Isto indica que o oleato teve maior ação coletora sobre a dolomita.

Figura 3 – Efeito da concentração de oleato de sódio na recuperação de apatita e dolomita.

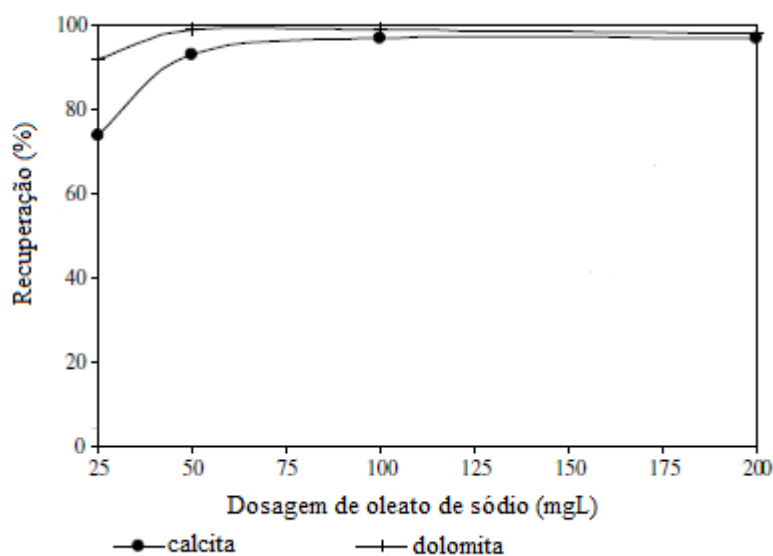


Fonte: Adaptado de Chen, 2018

Os resultados obtidos por Zhong *et al.* (2020), também, mostraram a baixa seletividade do oleato de sódio para a flotação da apatita e a dolomita. No trabalho realizado pelos autores, tanto a apatita quanto a dolomita apresentaram maior flotabilidade com o aumento da concentração de oleato de sódio. As flotabilidades de ambos minerais foram acima de 80% com a dosagem de 10^{-4} mol//L, o que evidencia que o coletor não foi seletivo.

Ensaio de microflotação realizados por Barros, Ferreira e Peres (2008) mostraram que a flotabilidade das gangas carbonáticas (calcita e dolomita) aumentou de acordo com a concentração de oleato de sódio, conforme ilustrado na Figura 4. Pelos resultados obtidos, os autores enfatizaram que há a necessidade de deprimir esses minerais para que ocorresse flotação seletiva para a apatita.

Figura 4: Flotabilidade das gangas carbonáticas com o aumento da dosagem de oleato de sódio



Fonte: Adaptado de BARROS, FERREIRA e PERES, 2008

Os trabalhos citados comprovam, assim como observa-se na prática industrial, que o coletor usado na flotação de minérios fosfáticos não é seletivo. Essa baixa seletividade do oleato de sódio é devido ao fato desse coletor se adsorver nos metais não terrosos presentes na estrutura cristalina desses minerais (LEAL FILHO, 1988).

3.3.1 Mecanismo de adsorção dos ácidos graxos

Viana (2006) registrou que a adsorção dos ácidos graxos em minerais levemente solúveis pode ser explicada pela formação de um sal do coletor na superfície do mineral e, também, através do mecanismo da adsorção física que aumenta a hidrofobicidade das superfícies a partir de associações das cadeias hidrocarbônicas, que são associações hidrofóbicas.

Viana (2006) também destaca que a solubilidade dos minerais e a solubilidade dos ácidos graxos apresenta fundamental importância na estabilidade do sistema que envolve a interação mineral/coletor, pois a estabilidade desse sistema é condicionada pela solubilidade dos minerais e dos ácidos graxos.

Quando os coletores são adsorvidos quimicamente, eles podem se adsorver na superfície mineral e proporcionar a flotação mesmo que os minerais e os coletores possuam mesma carga se o pH não estiver em um valor muito elevado do PCZ (ponto de

carga zero), caso contrário, o coletor quimissorvido irá ser repellido da superfície mineral (COSTA, 2012).

3.4 Depressores utilizados na flotação do minério fosfático

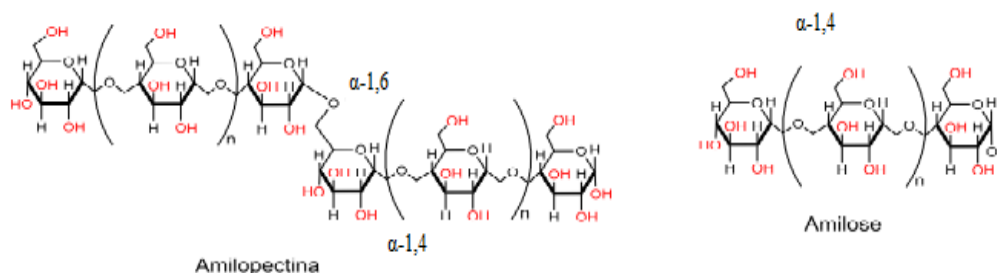
Como dito, devido à similaridade entre as superfícies da apatita e os minerais de ganga na interação com coletores, como os ácidos graxos, é necessário a utilização de depressor para aumentar a seletividade dos processos.

Os depressores são utilizados para inibir a ação dos coletores, ou seja, irão impedir a adsorção do coletor na superfície dos minerais (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007).

Muitos compostos podem ser utilizados como depressores e podem ser classificados como compostos orgânicos (amidos, dextrinas, derivados de celulose e entre outros) ou compostos inorgânicos (silicatos, fosfatos e vários ácidos inorgânicos) (NUNES e PERES, 2011). Laskowski, Liu e O'connor (2007) também reforçam que os polissacarídeos como o amido, dextrina, carboximetilcelulose e a goma guar podem ser usados como depressores.

O amido é um carboidrato encontrado em abundância na natureza e suas principais fontes são batata, milho, trigo e mandioca. Segundo Silva (2019), o amido é formado estruturalmente por cadeias de amilose e amilopectina. Conforme mostrado na Figura 5, a amilose é uma molécula linear formada por unidades de glicose e unidas por ligações glicosídicas α -1,4 e a amilopectina é uma molécula ramificada formada por unidades de glicose unidas em ligações α -1,4 e α -1,6 (OLIVEIRA, 2017).

Figura 5 - Estrutura da amilopectina e amilose

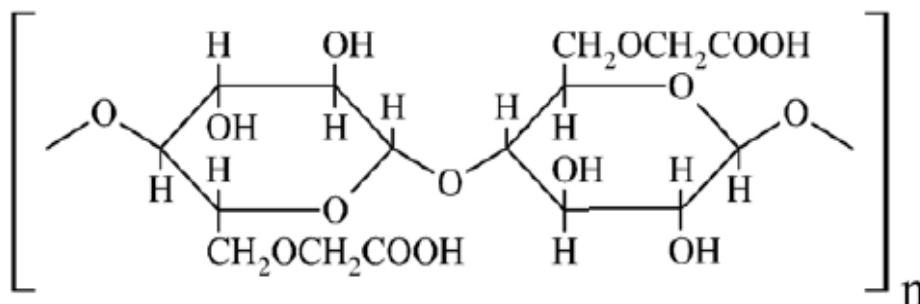


Fonte: Adaptado de Silva, 2019

A característica hidrofílica do amido é devido a presença dos grupos -OH nos monômeros de glicose que estão presentes nas duas macromoléculas. Para a utilização do amido é preciso solubiliza-lo, devido ao fato dos amidos convencionas não serem solúveis em água fria. Essa solubilização pode ocorrer com uma solução de hidróxido de sódio ou com o aumento da temperatura (NUNES e PERES, 2011).

A dextrina apresenta estrutura similar a amilopectina, a única diferença entre esses polissacarídeos está no peso molecular que a dextrina varia de 800u para 70000u e a amilopectina mais de um milhão (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007). A produção da dextrina ocorre por meio de hidrolise parcial ácida e/ou enzimática do amido ou glicogênio (SILVA *et al*, 2014).

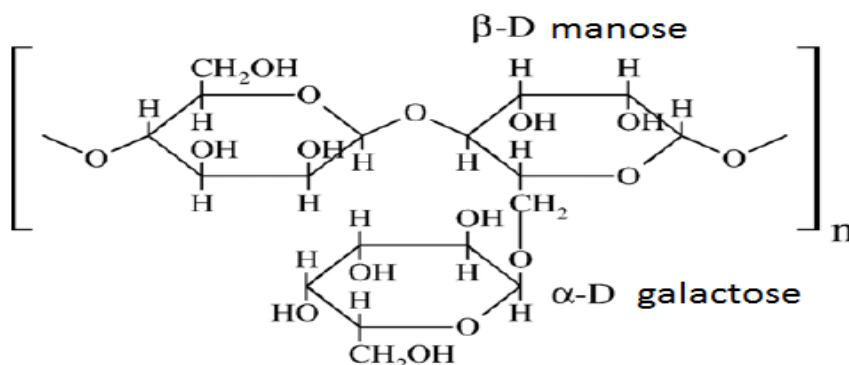
A carboximetilcelulose, Figura 6, é um dos mais importantes derivados da celulose e tem várias aplicações industriais (TOGRUL e ARSLAN, 2003). A produção da carboximetilcelulose é realizada através da conversão da celulose alcalina em solução de NaOH e um solvente orgânico com ácido monocloraético ou seu sal de sódio (HEINZE e PFEIFFER, 1999). O CMC é solúvel em água devido a presença dos substituintes com grupos $\text{-CH}_2\text{-COOH}$ na cadeia da celulose que produzirá um afastamento das cadeias poliméricas e permitirá uma maior penetração de água (ROHR, 2007). O CMC é um copolímero de duas unidades: β -D-glucose e β -D-glucopiranosose 2-O-(carboximetil)-sal mono-sódico, que estão distribuídas não aleatoriamente ao longo de macromoléculas interligadas via ligações β -1,4-glicosídica (TOGRUL e ARSLAN, 2003).

Figura 6: Estrutura do carboximetilcelulose

Fonte: LASKOWSKI, LI e O'CONNOR, 2007

A goma guar é um polissacarídeo com estrutura ramificada, onde a galactomanana é a unidade básica (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007). A goma guar é obtida do endosperma das sementes de plantas Leguminosae da família *Cyantopsis Tetragonolobus* (MORAIS, 2020). A estrutura molecular da goma guar, Figura 7, é constituída por ligações em cadeias (1-4) de β -D-manopiranosil com unidades α -D-galactopiranosil conectadas por ligações (1-6) (MORAIS, 2020). A goma guar apresenta conformação cis axial-equatorial pelo fato dos dois grupos $-OH$ estarem do mesmo lado do anel da glicose (LASKOWSKI, LIU e O'CONNOR, 2007).

Figura 7: Estrutura goma guar



Fonte: Adaptado de LASKOWSKI, LI e O'CONNOR, 2007

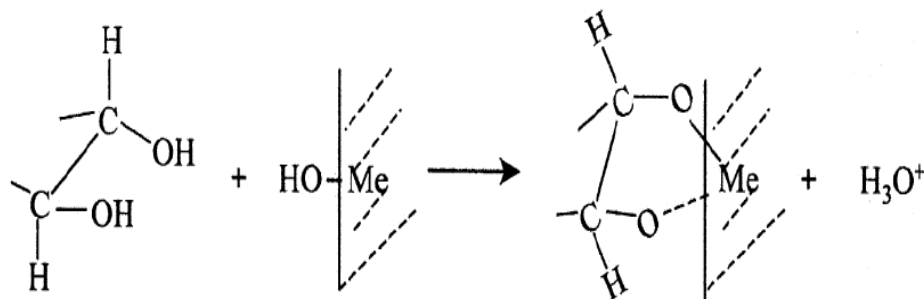
A ação depressora dos polissacarídeos é devido aos grupos hidroxilas (-OH) em suas estruturas, no qual ao se adsorver nas superfícies dos minerais irão proporcionar um caráter hidrofílico.

3.4.1 Mecanismo de adsorção dos depressores

De acordo com Oliveira (2017), reações do tipo ácido-base entre as espécies metal-hidroxilado ocorrem na superfície de minerais semi-solúveis de cálcio através da adsorção do grupo hidroxila. Neste tipo de reação, os metais-hidroxilados irão se comportar como a base e o amido como o ácido (SHRIMALI *et al*, 2018). Nunes e Peres (2011) descrevem que as ligações de hidrogênio, as interações eletrostáticas e interações hidrofóbicas são os outros tipos de mecanismos de adsorções.

Um mecanismo de interação ácido/base foi proposto por Liu, Zhang e Laskowski (2000), estando os minerais em suspensões aquosas, os grupos hidroxilas superficiais podem se comportar como ácido ou base de Brønsted, que podem aceitar (bases) ou doar (ácidos) prótons. O mecanismo sugere que as superfícies minerais doam um grupo de hidroxila (-OH) e os polissacarídeos doam os prótons (H^+). Com isso, a superfície do mineral se comporta como uma base de Brønsted e o polissacarídeo se comporta como um ácido, por doar os prótons como está ilustrado na Figura 8.

Figura 8: Mecanismo de adsorção ácido/base de Brønsted



Fonte: Liu, Zhang e Laskowski, 2000.

Ainda segundo Liu, Zhang e Laskowski (2000), o ponto isoelétrico de um óxido tem forte influência no seu comportamento de acidez ou basicidade. Na qual, em alto ponto isoelétrico indica que a superfície do mineral terá um comportamento básico e quando estiver em um baixo ponto isoelétrico a superfície terá um comportamento ácido.

Oliveira (2007) mostrou o efeito do amido em seus testes de microflotação para duas amostras de apatita, uma de calcita e uma de apatita. Os testes foram realizados com o amido, nas concentrações de 1 a 5 mg/L e oleato de sódio com 4×10^{-5} M e pH 9. De acordo com a autora, a presença do amido não influenciou na flotabilidade da calcita. Porém, reduziu a flotabilidade em 47% e 66% para as amostras de apatita e 53% para a amostra de dolomita na concentração de 1,5 mg/L de amido.

Ensaio de microflotação para calcita e dolomita foram feitos por Barros, Ferreira e Peres (2008), mostrou-se que o amido tem seletividade maior para a calcita do que para a dolomita. Os ensaios foram realizados utilizando oleato de sódio com concentração de 50 mg/L e em pH 10. Os resultados mostraram que, para deprimir a dolomita, precisou de elevada concentração de amido, cerca de 100 mg/L, enquanto para a queda de flotabilidade da calcita necessitou de menor concentração de amido, cerca de 25 mg/L.

Somasundaran (1969) concluiu em seu trabalho, no qual avaliou a adsorção do amido na calcita, que o mecanismo de adsorção na superfície da calcita pode ser uma combinação, que ocorre por uma formação de complexos entre o amido e o cálcio na superfície do mineral e, também, pela atração eletrostática entre os sítios positivos do mineral e do amido carregado negativamente.

Dong *et al.*, (2019) realizaram um estudo utilizando o polissacarídeo goma de xantana para avaliar seu desempenho nos minerais calcita e scheelita. Os autores

descrevem que os polissacarídeos formam quelatos com os íons de cálcio nas superfícies dos minerais e que ocorre mais quelatos na superfície da calcita do que na scheelita. A ligação de hidrogênio também tem desempenho importante sobre a adsorção da goma xantana sobre a calcita. Portanto, os autores concluem que a goma xantana inibe seletivamente a flotação da calcita.

Zheng e Smith (1997) estudaram alguns reagentes para poder deprimir a dolomita e um dos reagentes estudados foi o CMC, que apresentou melhores resultados entre os reagentes utilizados. De acordo com os autores, o CMC possui uma grande molécula que contém numerosos grupos carboxílicos aniônicos ativos.

Dong *et al.*, (2018) realizaram um trabalho utilizando CMC para avaliar o seu comportamento com depressor para os minerais scheelita e calcita. Os autores obtiveram resultados de flotabilidade da calcita abaixo de 20% utilizando uma concentração de 2 mg/L de CMC em um pH de 9,5 e uma concentração de $3,5 \times 10^{-5}$ mol/L de oleato de sódio, enquanto a scheelita obteve uma flotabilidade de acima de 80%. Essa diferença de flotabilidade foi justificada devido aos tipos de adsorção do CMC nas superfícies dos minerais, em que os autores acreditam que os principais mecanismos são de interações hidrofóbicas e complexação química. As interações hidrofóbicas ocorrem entre os grupos não polar das cadeias moleculares do CMC que resulta na formação de hemimicelas que se adsorve na superfície da calcita. A complexação química ocorre entre as espécies de cálcio e o CMC, que formam complexos solúveis na superfície da calcita.

Raju, Holmgren e Forsling (1997) realizaram um estudo sobre a adsorção da dextrina nas superfícies dos minerais apatita, fluorita, galena, magnetita, grafita e γ -alumina através de medidas de adsorção, potencial zeta e espectroscopia FT-IR. Os autores concluíram que a adsorção da dextrina nas superfícies dos minerais é fortemente dependente do pH, na qual o tipo de interação entre a dextrina e os sítios de metais alcalino ocorrem por meio de complexação química. Também propuseram que através de medidas de potencial zeta, foi revelado que quando o mineral e a dextrina possuem cargas superficiais opostas ocorrem interações eletrostáticas. E por fim, os autores descobriram que pode ocorrer interações hidrofóbicas entre os minerais e a dextrina. Entretanto, esse tipo de interação tem menor magnitude comparado com a complexação química.

3.5 Resíduos da indústria alimentícia utilizados como depressores

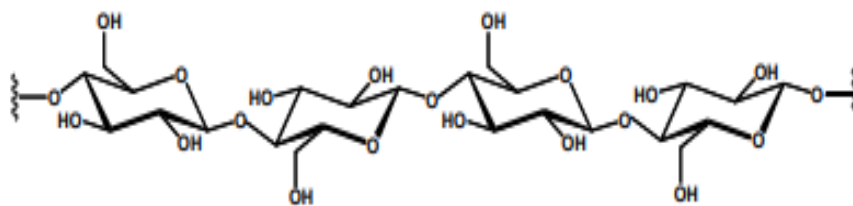
Marins, Rodrigues e Reis (2020) avaliaram o uso de bagaço de cana de açúcar e lodo de mandioca (resíduo do processamento da mandioca) como substituintes do amido. Entretanto, considerando o contexto do minério de ferro e não minério fosfático, foco deste trabalho. Os autores obtiveram êxito no uso de ambos os resíduos para substituir o amido na depressão de hematita. Tanto a presença de lodo de mandioca (solução preparada apenas com água) quanto a presença de bagaço de cana de açúcar (solução preparada com NaOH). Os valores de recuperação da hematita foram inferiores a 10%, mostrando a potencialidade dos resíduos na substituição do amido.

Carneiro *et al.* (2021) comparou o desempenho do amido de batata residual (polpa de batata) com outros cinco amidos comerciais como depressor na flotação aniônica direta de minerais fosfáticos ultrafinos. Os testes foram feitos em duplicada em uma célula de flotação de bancada Denver, em pH igual a 9,5 e utilizando amostras de minério fosfático ultrafino com 10,77% de P_2O_5 , com 80% das partículas menores do que 75 μm . A dosagem do coletor foi de 500 g/t. Os resultados mostraram que, utilizando o amido de batata residual, obteve-se um concentrado com 66,61% de recuperação metalúrgica média e 27,88% de teor médio de P_2O_5 e que esses resultados foram semelhantes comparado aos amidos comerciais.

Atualmente há muitos resíduos com considerável conteúdo de amido, ou que contém soluções residuais com altas concentrações de açúcares. Exemplos desses resíduos são o bagaço de cana, o bagaço de malte e o *trub* quente utilizados nesta dissertação.

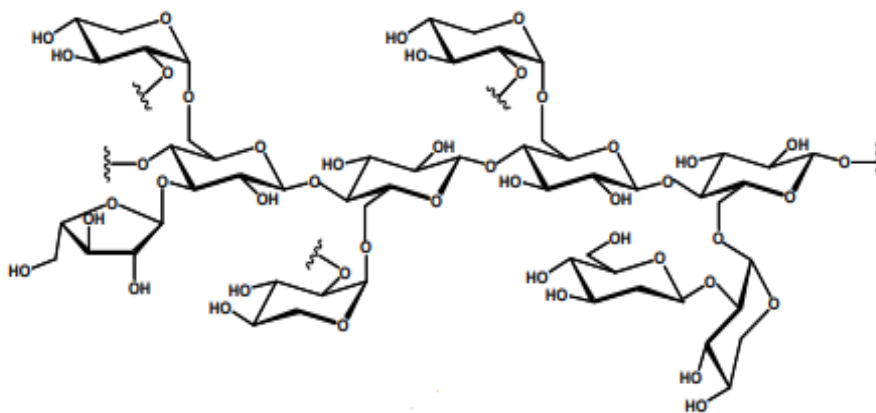
Muitos desses resíduos podem ser considerados como materiais lignoceluloses. De acordo com Pérez *et al.* (2002), os materiais lignoceluloses são derivados da madeira, resíduos agrícolas e resíduos florestais, e esses materiais são constituídos por celulose, hemicelulose e ligninas.

A celulose, Figura 9, é um polissacarídeo linear de forma geral $(C_6H_{10}O_5)_n$ na qual a estrutura molecular da celulose é formada por moléculas de anidro-glicose que são unidas por ligações glicosídicas do tipo β -(1,4), contendo uma parte cristalina e uma parte amorfa (ALVES, 2018). Percebe-se que a estrutura da celulose é parecida com a estrutura da amilose, diferenciando apenas no tipo de ligação α -1,4 (para a amilose) e β -1,4 (para a celulose).

Figura 9 – Estrutura celulose

Fonte: Adaptado de DONATE (2014)

A hemicelulose, Figura 10, apresenta uma estrutura complexa de carboidrato, porém é um polissacarídeo com peso molecular inferior ao da celulose. A estrutura da hemicelulose consiste nos açúcares D-xilose, D-manose, D-galactose, Ácidos D-glicose, L-arabinose, 4-O-metil-glucurônico, D-galacturônico e D-glucurônico que apresentam ligações β -1,4- e ocasionalmente β -1,3-glicosídicas. A hemicelulose apresenta ramificações com cadeias laterais curtas que são constituídas por diferentes açúcares e são facilmente hidrolisáveis (PÉREZ *et al.*, 2002).

Figura 10: Estrutura hemicelulose

Fonte: Adaptado de DONATE (2014)

3.6 Bagaço de cana

O bagaço de cana, ilustrado na Figura 11, é considerado um dos maiores resíduos gerados após extração do caldo da cana de açúcar. Geralmente esse resíduo é utilizado pela própria empresa que o gerou para o fornecimento de energia como combustível

utilizado nas caldeiras. Atualmente, vários são os processos que utilizam o bagaço da cana de açúcar. Tais como a produção de celulose e papel, geração de eletricidade e produtos baseados na fermentação (PANDEY *et al.*, 2000).

A extração do caldo de cana é realizada através de cilindros de moagem, na qual a cana é comprimida entre estes moinhos. Esse tipo de extração é realizado por muitas usinas de açúcar e álcool no Brasil. Logo após a extração, o caldo da cana passa por tratamento para que possa atender às especificações dos compradores e às exigências de órgãos governamentais ou entidades internacionais através das características físico-químicas (LOPES, 2011).

O resíduo bagaço de cana, é constituído por celulose, hemicelulose e lignina. Na qual, contém aproximadamente 50% de celulose, 25% de hemicelulose e 25 % de lignina (PANDEY *et al.*, 2000). A composição do bagaço da cana pode variar, como mostrado por Masarin *et al.* (2011) que avaliou 13 bagaços de cana e os teores mínimos e máximos de celulose, hemicelulose e lignina variaram de 38,2 a 43,2%, 25,2 a 31,6% e 16,8 a 24,5% respectivamente.

Figura 11: Bagaço de cana

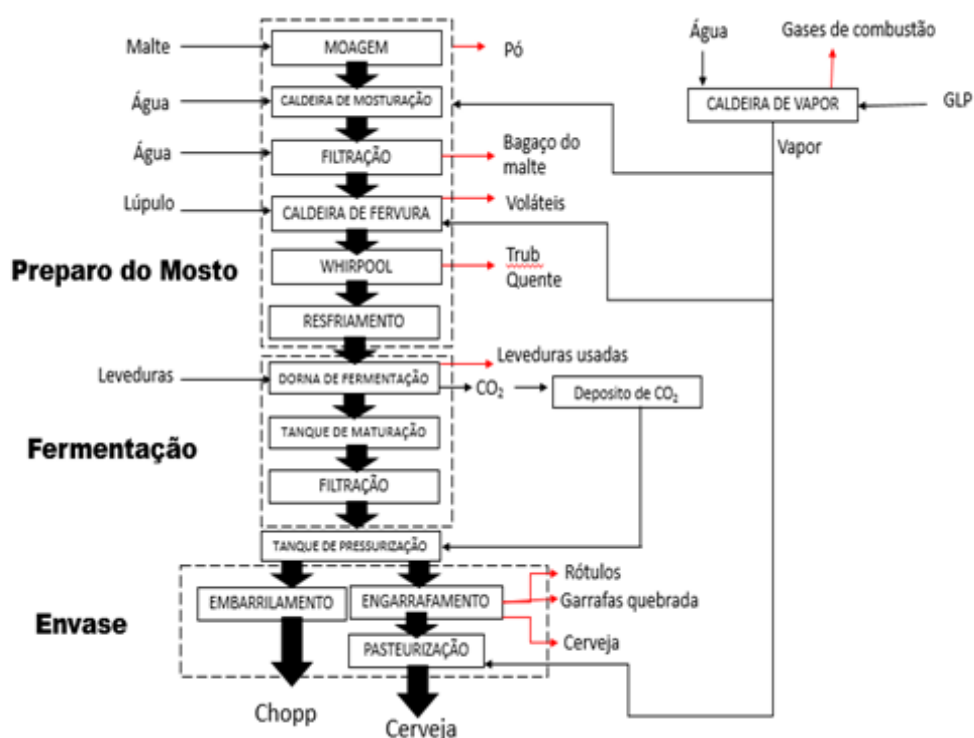


3.7 Bagaço de malte

O outro resíduo avaliado no trabalho foi o bagaço de malte, que é um resíduo oriundo do processo de fabricação de cerveja. A cerveja é uma das bebidas mais consumidas no mundo e é composta por quatro elementos, sendo eles: água, cevada de malte, lúpulo e levedura. A cerveja é uma bebida que é produzida através do processo fermentação da cevada de malte.

O processo de fabricação de cerveja está esquematizado na Figura 12. A primeira etapa do processo é a moagem da cevada maltada que posteriormente é misturada com água e colocada para aquecer, que é o processo de mosturação. De acordo com Linko *et al.*, (1998) a mosturação é um processo que consiste na extração e hidrólise enzimática dos componentes do cereal maltado, principalmente o amido. O mosto formado é definido por Santos e Ribeiro (2005) como uma solução aquosa rica em açúcares que serão nutrientes para as leveduras. Após a hidrólise do amido, os outros processos são a fermentação, maturação e envase.

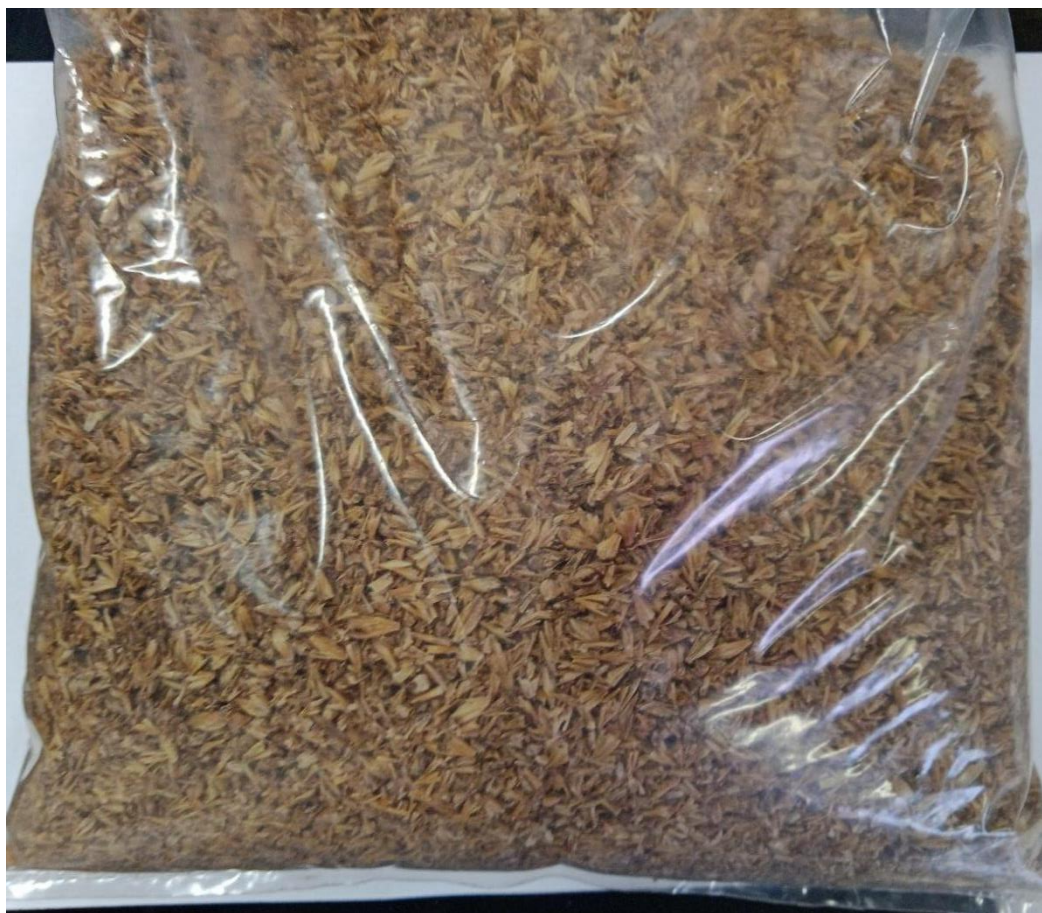
Figura 12: Processo de produção de cerveja e os resíduos gerados



Fonte: Próprio autor

No processo de produção de cerveja representado na Figura 10, os resíduos gerados são o bagaço de malte, *trub* quente e a levedura residual (MATHIAS, 2015). O bagaço de malte, Figura 13, é o primeiro resíduo gerado no processo, onde constitui a maior quantidade de resíduo sólido gerado no processo. Um estudo realizado por Qin, Johansen e Mussatto (2018) determinou a composição química do bagaço de malte, que obteve 20,56 % de celulose, 25,97% de hemicelulose e 19,57% de lignina. Este resíduo, geralmente é destinado para a alimentação de animais devido ao alto valor nutricional.

Figura 13: Bagaço de malte



3.8 Trub quente

O *trub* quente, Figura 14, é o segundo resíduo gerado no processo de produção de cerveja. Sua formação ocorre através da coagulação de proteínas insolúveis, em que as moléculas perdem água de solvatação por ação do calor (MATHIAS, 2015).

Um trabalho realizado por Mathias *et al.* (2015), na qual o *trub* quente foi caracterizado, mostrou que o resíduo obteve umidade de 86,9%. De acordo com os autores, a alta umidade apresentada é resultado da perda do mosto, do processo cervejeiro, na precipitação dos componentes presentes. Outra característica avaliada foi a de carbono orgânico total, em que obtiveram resultado de 50,5% e este alto valor pode ser associado a presença de açúcares redutores.

A destinação deste resíduo é a mesma que a do bagaço de malte, são destinados para a alimentação de animais, devido a sua composição nutricional.

Figura 14: *Trub* quente



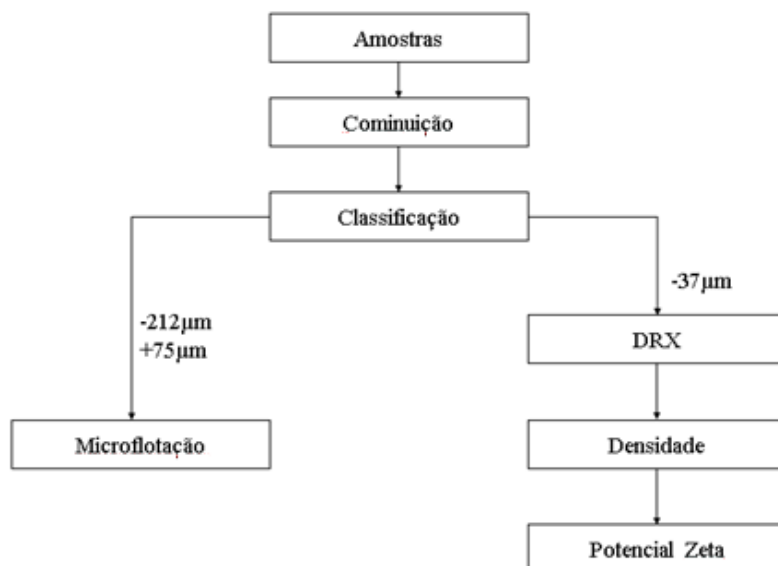
4 MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção estão apresentados os métodos de preparação das amostras minerais, quantificação de teor de carboidratos dos resíduos, testes de microflotação e potencial zeta.

4.1 Preparação e caracterização das amostras minerais

As amostras de apatita e calcita foram adquiridas na loja de artesanato Santa Rita Pedra Sabão. A amostra de dolomita foi obtida nos arquivos do Departamento de Engenharia de Minas. Todas as amostras foram moídas de forma manual com o auxílio de uma marreta e gral de porcelana, posteriormente peneiradas e homogeneizadas para os testes de microflotação, para as análises de densidade, difração de raio-X e potencial zeta. A preparação das amostras aconteceu no laboratório de Tratamento de Minérios do Departamento de Engenharia de Minas/Universidade Federal de Ouro Preto. O processo de preparação de amostra está ilustrado na Figura 15.

Figura 15: Preparo das amostras minerais



Para avaliar a pureza das amostras foi feita análise de difração de raios-X, pelo método do pó total. O equipamento utilizado para realizar a difração de raios-X foi o

X'Pert3 Powder equipado com tubo de cobre, com radiação de Cu-K α de comprimento de onda a 1,5406 Å. O difratômetro de raios-X utiliza varredura em arranjo 2 θ , variando de 5° a 90°. A coleta dos dados foi feita através do software Data Collector e a interpretação dos difratogramas obtidos foi feita pelo software HighScorePlus, utilizando banco de dados PDF-4 da ASTM para análise qualitativa e quantificação mineralógica pelo método de refinamento de Rietveld. As análises foram feitas no Laboratório de Microscopia Ótica e Difração de Raios-X do DEMIN/UFOP.

Para complementar a caracterização foi determinada a densidade da amostra utilizando o picnômetro a gás (equipamento fabricado pela Quantachrome Corporation modelo Ultrapyc 1200e, versão 4.00) do Laboratório de Propriedades Interfaciais, também do Departamento de Engenharia de Minas.

4.2 Preparo do resíduo de bagaço de cana, bagaço de malte e *trub* quente

Os resíduos de bagaço de cana e de malte foram disponibilizados por um comércio e uma cervejaria da cidade de Ouro Preto. Para o bagaço de cana, foi removido a casca, a parte interna foi picotada e seca em estufa a 80°C por 12 horas. Enquanto o bagaço de malte foi colocado em estufa a 80° C por 12 horas.

O resíduo *trub* quente, disponibilizado pela cervejaria, foi mantido sob refrigeração para conter a proliferação de bactérias e, com isso, manter inalterada a concentração de açúcares.

4.3 Caracterização do resíduo de bagaço de cana e bagaço de malte

A determinação do carboidrato foi realizada pelo método de Carvalho, Fernandes e Pires (2006) que se baseia na titulação Eynon-Lane (MAPA,2005). Como o amido não apresenta reação redutora, foi preciso produzir uma hidrólise energética em meio ácido para a geração de glicose. O princípio do método é descrito pela reação dos açúcares redutores com os íons cúpricos da solução de Fehling, reduzindo-os a íons cuprosos em um meio alcalino e sob ação de calor. Ou seja, os açúcares irão se oxidar enquanto o cobre será reduzido. Para os açúcares não redutores será preciso hidrolisá-los com um ácido forte. A metodologia detalhada está apresentada nos itens 4.2.1 e 4.3.2. A caracterização do bagaço de cana e bagaço de malte foi realizada no Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

4.3.1 Preparo de soluções

Solução A de Fehling: Dissolveu-se 34,639 g de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) p.a. em água destilada e completou-se a 500 mL em balão volumétrico.

Solução de Fehling B: Dissolveu-se 173,0 g de tartarato duplo de sódio e potássio ($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$) p.a. (sal de Rochelle) e 50,0 g de hidróxido de sódio em água destilada e completou-se a 500 mL em balão volumétrico.

Solução padrão de glicose 0,5%: Pesou-se 0,5 gramas de glicose, adicionou-se em um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água de destilada.

Solução de acetato de zinco 30%: Pesou-se 30 gramas de acetato de zinco em um béquer, adicionou-se água destilada para realizar a solubilização. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

Solução de ferrocianeto de potássio 15%: Pesou-se 15 gramas de ferrocianeto de potássio em um béquer, adicionou-se água destilada para realizar a solubilização. Transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

Solução azul de metileno 1%: Pesou-se 1 grama de azul de metileno, adicionou-se em um béquer e solubilizou com água destilada. Após a solubilização, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água destilada.

4.3.2 Quantificação do teor de carboidratos dos resíduos de bagaço de cana e bagaço de malte

Pesaram-se 2 gramas de amostras, misturado com 150 mL de água destilada e colocado em um erlenmeyer de 500 mL. No erlenmeyer, adicionou-se 1 mL de NaOH 10% (p/v), tampado com papel alumínio e colocado em autoclave a 121°C por uma hora. Após esse tempo, esperou esfriar, adicionou-se 10 mL de HCl concentrado e levou-se novamente em autoclave a 121°C por 30 minutos. Neutralizou-se a amostra, depois de esfriar, com NaOH 40% (p/v).

Adicionou-se as soluções de ferrocianeto de potássio e acetato de zinco em 10 mL de cada para a solução no erlenmeyer e transferiu-se para um balão volumétrico

de 250 mL. Completou-se o volume com água destilada, agitou, deixou sedimentar a massa formada e filtrou a amostra para a titulação.

Titulação da solução padrão de glicose: Adicionou-se a solução de padrão de glicose em uma bureta. Colocou, em um erlenmeyer de 250 mL, 20 mL de solução de Soxhlet (10 mL de Felhing A + 10 mL de Felhing B), 50 mL de água destilada. Levou-se o erlenmeyer ao aquecimento, de modo que entre em ebulição. Iniciada a ebulição, adicionou-se 3 gotas de azul metileno. Decorrido um minuto do início da fervura, procedeu-se à titulação até o desaparecimento da coloração azul. As titulações foram realizadas em triplicatas.

Titulação da amostra: Adicionou-se a solução filtrada da amostra em uma bureta. Colocou-se, em um erlenmeyer de 250 mL, 20 mL de solução de Soxhlet (10 mL de Felhing A + 10 mL de Felhing B), 50 mL de água destilada. Levou-se o erlenmeyer ao aquecimento, de modo que entre em ebulição. Iniciada a ebulição, adicionou-se 3 gotas de azul metileno. Decorrido um minuto do início da fervura, procedeu-se à titulação até o desaparecimento da coloração azul ficando um resíduo vermelho no fundo do erlenmeyer. As titulações foram realizadas em triplicatas.

Para o cálculo do padrão, utilizou-se a seguinte formula:

$$P_{gli} = \frac{M_{gli} \times V_{pad}}{V_{S.gli}} \quad (1)$$

Onde,

P_{gli} = padrão de glicose (g).

M_{gli} = Massa de glicose (g).

V_{pad} = Volume gasto na titulação do padrão de glicose (mL).

$V_{S.gli}$ = Volume da solução do padrão de glicose (mL).

Para o cálculo do teor de amido, foi utilizada a seguinte formula:

$$Carboidrato (\%) = \frac{P_{gli}}{2} \times \frac{500}{M_{amos} \times V_{amos}} \times 100 \quad (2)$$

Onde,

P_{gli} = padrão de glicose (g).

M_{amos} = Massa da amostra (g).

V_{amos} = Volume gasto na titulação da amostra.

f = Fator de condição, que foi considerado 0,9 pelo fato da amostra conter somente amido.

4.4 Caracterização do resíduo de *trub* quente

A caracterização do *trub* quente foi realizada de acordo com o método trabalhado por Dos Santos, Gammer e Oliveira (2016) que utilizaram o método titulométrico de oxirredução de Eynon-Lane (MAPA, 2005) para determinação de açúcares redutores e açúcares não redutores. Este foi o mesmo método utilizado para a caracterização do bagaço de cana e de malte, diferenciando-se apenas no preparo da amostra. A caracterização do *trub* quente foi realizada no laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

O preparo dos reagentes Felhing A, Felhing B, a solução de padrão de glicose e a titulação do padrão de glicose estão descritos no item 4.4.1.

Para a medida de açúcares redutores, foram pipetados 5 mL da amostra de *trub* quente em um balão de 100 mL e realizou-se a titulação de forma semelhante ao procedimento descrito para as amostras de bagaço de cana e de malte.

Para a medida dos açúcares não redutores, foram pipetados 50 mL da solução feita para a medida de açúcares redutores em um balão de 50 mL e adicionaram-se 1,5 mL de ácido clorídrico P.A. Levou-se a amostra em banho maria à $100 \pm 2^\circ\text{C}$ por 30 minutos. Após decorrido o tempo, resfriou e neutralizou-se a amostra com uma solução de 40% (p/v) de NaOH, avolumou-se no balão de 100 mL e titulou-se.

O teor de açúcar redutor é expresso em glicose e o teor de açúcar não redutor é expresso em sacarose, conforme apresentado nas equações 3, 4 e 5.

$$\%AR_{Glicose} = \frac{100x vb x P_{gli}}{M x V} \quad (3)$$

$$\%AR_{sacarose} = \frac{100x vb x 2 x P_{gli}}{M x V} x 0,96 \quad (4)$$

$$\%A_{Total} = \%AR_{Glicose} + \%AR_{sacarose} \quad (5)$$

Onde, f = padrão de glicose

vb = volume do balão volumétrico (mL)

V = volume gasto na titulação (mL)

M = quantidade de amostra utilizada (mL)

P_{gli} = padrão de glicose (g)

4.5 Métodos de preparação para os resíduos de bagaço de cana e bagaço de malte

Os resíduos foram preparados por quatro métodos: adição de soda em temperatura ambiente, adição de soda e aquecimento, adição de água a temperatura ambiente e adição de água com aquecimento. Para preparo dos resíduos com apenas água, a temperatura ambiente, foram acrescentados 20 mL de água destilada e deixou-se em agitação por uma hora. Para o preparo com soda, foram acrescentados 10 mL de água destilada e 10 mL de NaOH 5% (p/v) e colocado em agitação, em um agitador magnético, por uma hora. Para preparo a quente, foram realizados os mesmos processos dos preparos anteriores, mas com aquecimento a 60° C.

4.6 Testes de microflotação

Os testes de microflotação foram realizados em tubo de Hallimond adaptado com extensor de 10 centímetros a fim de minimizar o arraste hidrodinâmico das partículas. Em cada teste, utilizou-se 1,0 grama de mineral (calcita ou dolomita), e 0,8 gramas de apatita, devido a menor quantidade de amostra. O gás utilizado foi o N₂ a uma vazão de 60 mL/min e, para modificar o pH, foram utilizadas soluções de NaOH 0,5% (p/v) e HCl 0,2% (v/v). Os testes de microflotação foram realizados no laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

Para determinar os melhores parâmetros para a microflotação foram feitos testes, em duplicata, variando-se a concentração do coletor, o pH, o tempo de condicionamento do coletor, o tempo de coleta, a concentração do depressor e o tempo de condicionamento do depressor.

O oleato de sódio foi utilizado como coletor. Inicialmente o amido de milho foi utilizado como depressor para estabelecer os melhores parâmetros e posteriormente foram utilizados o bagaço de cana e de malte, e o mosto residual, para comparação com o amido convencional.

Foram realizados testes de microflotação com cátions Ca^{2+} para avaliar sua influência na flotabilidade dos minerais, especialmente para tentar obter uma menor flotabilidade da dolomita.

4.7 Medidas de potencial zeta

A determinação do potencial zeta dos minerais foi feita no equipamento Zetasizer Nano Series – *Malvern Instruments*, do Laboratório de Propriedades Interfaciais de Departamento de Engenharia de Minas/UFOP.

As medidas do potencial zeta da calcita, dolomita e apatita foram realizadas com o amido de milho e os resíduos, utilizando as concentrações determinadas nos testes de microflotação, em pH 9, usando solução de NaCl como eletrólito indiferente em concentração de 10^{-4} mol/L. Para ajustar o pH utilizaram-se soluções de NaOH 0,1% (p/v) e HCl 0,1% (v/v).

Os procedimentos para a preparação das amostras dos testes foram realizados de acordo com ABREU (2018). Preparou-se uma suspensão de 0,1 g da amostra do mineral com diâmetro menor que 10 μm em uma proveta de 250 mL. Adicionou-se o depressor e ajustou-se o volume da proveta com solução de NaCl. Cobriu-se a proveta com plástico filme e agitou-se por imersão. Após a agitação, esperou-se que ocorresse a sedimentação das partículas maiores do que 10 μm . Concluído o tempo de sedimentação, retiram-se 25 mL da solução e transferiu-se o volume para um béquer. Colocou-se em agitação por 5 minutos para ocorrer a dispersão das partículas. Após os 5 minutos, modulou-se o pH da suspensão. Coletou e injetou-se a suspensão, com o auxílio de uma seringa, na célula para a leitura no equipamento. As medidas foram realizadas em duplicatas.

Também foram realizadas medidas de potencial zeta para a calcita e dolomita, a fim de investigar a influência do pH. A faixa de pH analisada foi entre 8 e 11 e utilizou-se solução de NaCl na concentração de 10^{-4} mol/L como eletrólito indiferente.

Os tempos de sedimentação foram determinados a partir da lei de stocks, sendo os tempos de sedimentação da apatita, dolomita e calcita iguais a 29 min, 34 min e 37 min respectivamente.

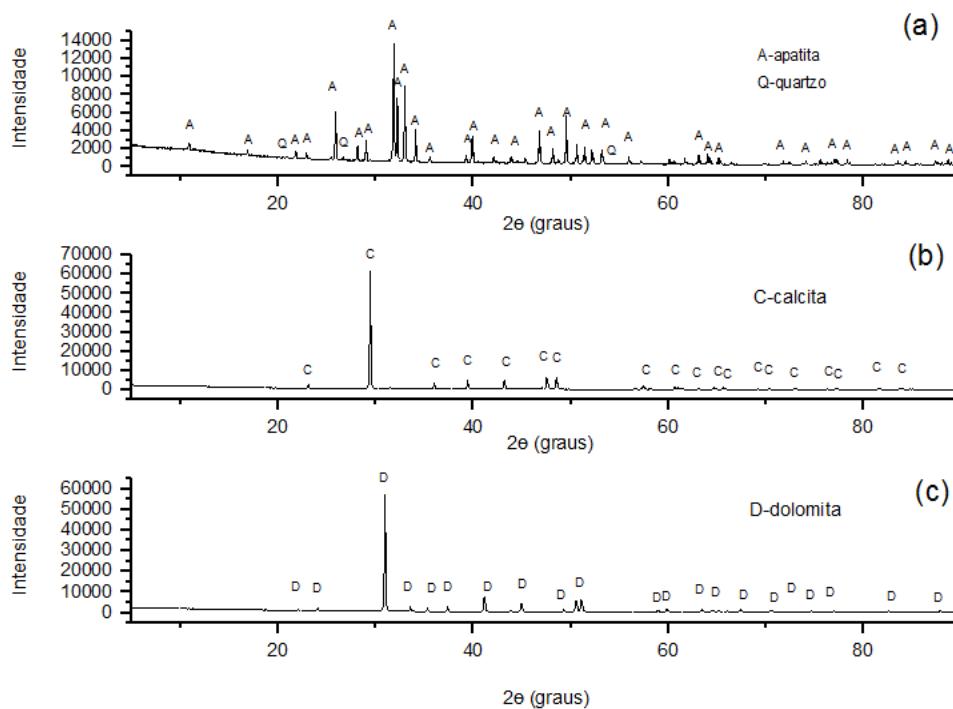
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta seção estão apresentados e discutidos os resultados experimentais da caracterização dos minerais, caracterização dos resíduos, dos testes de microflotação e das medidas de potencial zeta.

5.1 Caracterização das amostras minerais

Os difratogramas das amostras de apatita, dolomita e calcita utilizados no referente trabalho estão apresentados na Figura 16. As amostras de dolomita e calcita são puras sem a presença de outros minerais. A quantificação mineralógica realizada através do método de refinamento de Rietveld mostrou que a amostra de apatita apresentou fluorapatita 65,2%, hidroxiapatita 34,2% e quartzo 0,6%.

Figura 16: Difratograma: (a) apatita, (b) calcita e (c) dolomita



As densidades dos minerais que foram utilizados no trabalho estão apresentadas na tabela 1, onde a apatita obteve uma densidade média de 3,17 g/cm³, a dolomita 2,89 g/cm³ e a calcita 2,71 g/cm³. Os valores obtidos estão próximos aos valores de densidades apresentados por DANA (1978).

Tabela 1: Densidades da apatita, dolomita e calcita

Mineral	Medidas	Média
Apatita	3,1606	3,17
	3,1685	
	3,1711	
Dolomita	2,8869	2,89
	2,8877	
	2,8881	
Calcita	2,7096	2,71
	2,7112	
	2,7105	

5.2 Teor de carboidratos para os resíduos

A titulação da solução padrão de glicose tem por objetivo padronizar a solução de Soxhlet (10 mL de Felhing A + 10 mL de Felhing B) com uma massa conhecida de glicose. O valor de P_{gli} encontrado foi 0,060 g, determinado conforme a equação (1).

Após determinada a padronização da solução de Soxhlet, os resíduos de bagaço de cana e bagaço de malte foram quantificados. As massas pesadas para os testes de quantificações do bagaço de cana e bagaço de malte foram 2.1002 g e 2.0127 g respectivamente. Os volumes gastos nas titulações estão ilustrados na tabela 2 e o teor de carboidratos foi calculado a partir da equação (2).

Tabela 2: Determinação do teor de carboidrato do bagaço de cana e bagaço de malte

Resíduo	Teor de carboidrato (%)
Bagaço de cana	38,7
Bagaço de Malte	45,0

O valor encontrado para o teor de carboidrato do bagaço de malte foi condizente com o teor de carboidrato encontrado por MASSARDI, MASSINI e SILVA (2020), no qual encontraram um teor de 45,91% de carboidratos (celulose 15,99% e hemicelulose 29,92%). Os autores MUSSATTO, ROCHA e ROBERTO (2008), também obtiveram resultados semelhantes em teor de carboidratos 45,2%, sendo (celulose 16,8% e hemicelulose 28,4%).

Ressalta-se a necessidade da hidrólise energética em meio fortemente ácido, para que fossem geradas unidades de glicose, uma vez que o amido não apresenta uma ação redutora (CARVALHO, FERNANDES e PIRES, 2006). Açúcares redutores, são açúcares que possuem grupos cetônicos e carbonílicos livres que se oxidam na presença de agentes oxidantes em soluções alcalinas (DEMIATE *et al.*, 2002). Os açúcares não redutores, são os açúcares que necessitam hidrolisar a ligações glicosídicas para se oxidarem. Esta hidrólise é geralmente feita com ácido forte ou através de enzimas (DEMIATE *et al.*, 2002).

Para a determinação de carboidratos do *trub* quente, o P_{gli} foi 0,027 g. Os teores de açúcares redutores e não redutores foram obtidos de acordo com as equações (3) e (4), conforme ilustrados na tabela 3. A quantidade de açúcares totais é considerado a soma dos açúcares redutores e não redutores, conforme apresentados na equação (5). Portanto, a quantidade de açúcar no *trub* quente foi de 9,75%.

Tabela 3: Determinação de açúcares redutores e não redutores no *trub* quente

Açúcar	Teor de amido (%)
Redutor	4,14
Não redutor	5,61

A validação do método empregado neste trabalho, utilizou o amido de milho da marca maizena para a quantificação do amido. Foram realizadas duas análises, uma com 100% de maizena e uma com 50% de maizena. O valor de P_{gli} encontrado foi de 0,056 g.

As massas de maizena foram de 2,0093 g e 1,0059 g para as análises de 100 e 50% respectivamente. Os resultados do teor de amido estão inseridos na tabela 4. De

acordo com a informação nutricional do produto, tem-se 17 g de carboidratos em 20 g de maizena e isso corresponde a um teor de 85%.

Tabela 4: Teor de amido nas análises da validação do método

Amostra	Teor de amido (%)
100% maizena	80,74
50% maizena	39,90

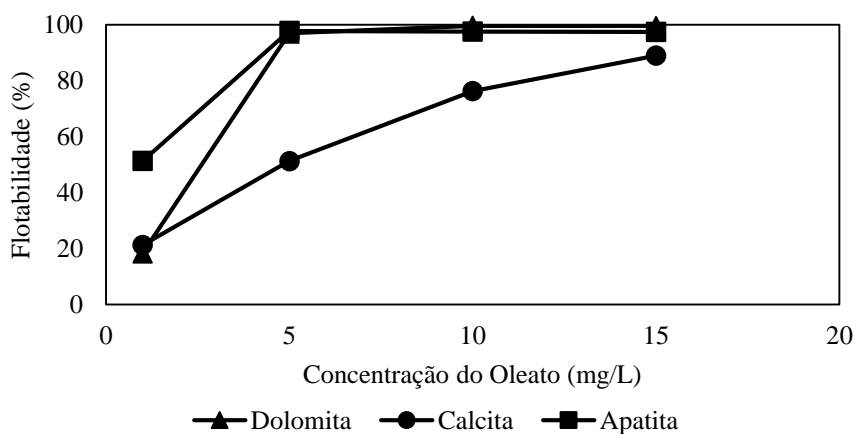
5.3 Testes de microflotação

Nesta seção estão apresentados e discutidos os parâmetros determinados para a microflotação e analisados os ensaios com os resíduos de bagaço de cana e malte.

5.3.1 Definição da concentração do oleato de sódio

Os testes para determinar a melhor concentração de coletor seguiram as concentrações de 1, 5, 10 e 15 mg/L de oleato de sódio para os três minerais (apatita, calcita e dolomita). Para estes testes foram pré-definidos o tempo de condicionamento do coletor em 2 minutos, pH 9 e o tempo de coleta em 3 minutos. Os resultados estão apresentados no gráfico da Figura 17.

Figura 17: Flotabilidade em relação a concentração do oleato de sódio

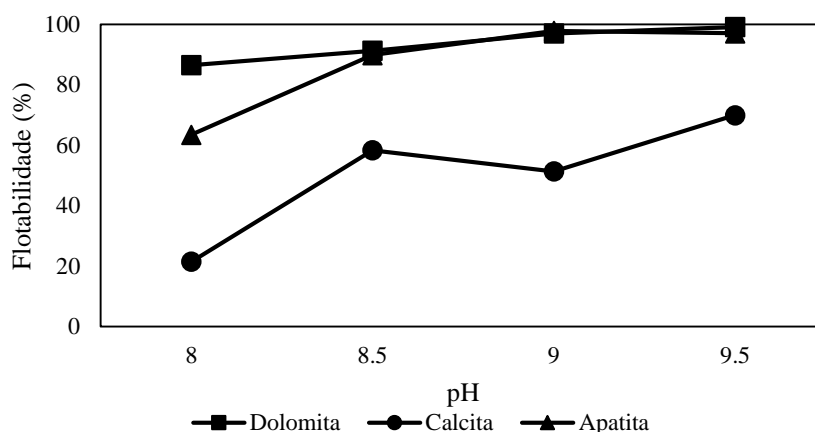


Foi possível observar a baixa seletividade do oleato de sódio para os três minerais. A concentração definida para os próximos testes foi de 5 mg/L pelo fato de ser a menor concentração a flotar mais de 90% da apatita e, também, visando a questão industrial que prioriza sempre os menores custos. Por outro lado, a flotabilidade da dolomita foi semelhante, acima de 90%, o que comprova a dificuldade da concentração da apatita na flotação aniônica direta. A calcita obteve uma menor flotabilidade comparando com os outros minerais, mas quando aumentou a concentração do coletor a flotabilidade também aumentou. Os trabalhos de LIU, ZHANG e LI (2019); CHEN *et al.* (2018) e BARROS, FERREIRA e PERES (2008) comprovam que a flotabilidade dos três minerais aumenta quando se eleva a concentração do oleato de sódio.

5.3.2 Definição do pH

A Figura 18 mostra a flotabilidade dos minerais para valores de pH entre 8 a 9,5. Conforme determinada a concentração de 5 mg/L de oleato de sódio, que foi descrita na Figura 17, os testes foram realizados variando o pH, com tempo de condicionamento do coletor em 2 minutos e o tempo de coleta em 3 minutos.

Figura 18: Flotabilidade dos minerais em relação ao pH



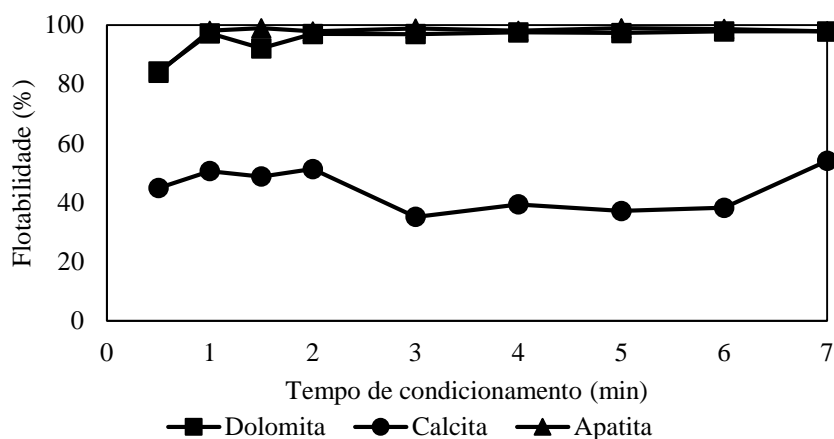
Em pH 8, a dolomita obteve maior flotabilidade (86%) do que a apatita (63%) e a calcita (21%). Devido a essa maior flotabilidade da dolomita não foi adequado utilizar esse valor para a realização dos testes. Na faixa de 8,5 até 9,5 a flotabilidade da apatita aumentou ficando semelhante a dolomita, mas no pH 9 a flotabilidade da calcita foi a menor nessa faixa proporcionando uma maior seletividade da apatita para a calcita.

Portanto, 9 foi o valor de pH definido para determinar os outros parâmetros dos testes de microflotação.

5.3.3 Definição do tempo de condicionamento do Oleato de sódio

O estudo do tempo de condicionamento de oleato de sódio para os testes de microflotação estão apresentados na Figura 19.

Figura 19: Flotabilidade referente ao tempo de condicionamento do oleato de sódio



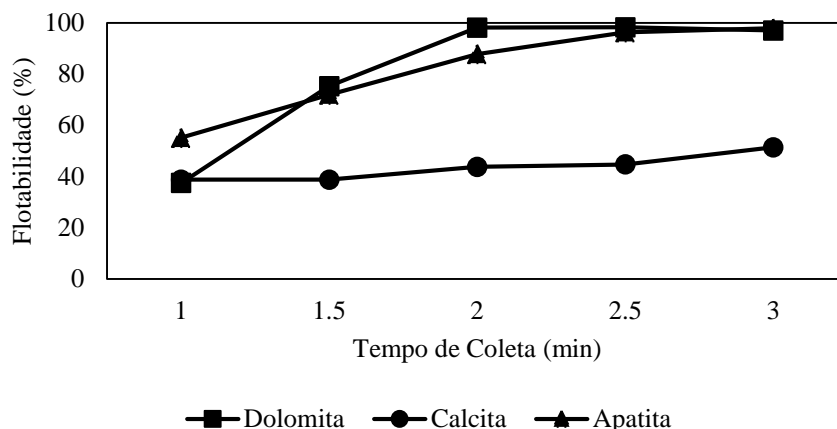
O tempo de condicionamento não influenciou em uma seletividade entre a apatita e a dolomita, que obtiveram flotabilidades semelhantes acima de 95%. Isso mostra que o tempo de condicionamento não influencia na separação entre estes minerais. A calcita apresentou flotabilidade em torno de 40%. Essa baixa flotabilidade foi descrita por Oliveira (2007) devido a maior quantidade de cátions Ca^{2+} liberados pela dissolução da calcita que irão competir com a superfície do mineral para reagirem com o oleato de sódio, a reação entre os cátions Ca^{2+} com os ânions do oleato formam o oleato de cálcio.

De acordo com os resultados obtidos o tempo de condicionamento adotado foi 2 minutos. Neste tempo de condicionamento do oleato de sódio não obteve diferenças na seletividade entre a apatita e a dolomita, mas obteve-se uma boa seletividade entre a apatita e a calcita, apesar dos valores de recuperação de calcita serem, ainda, relativamente consideráveis, em torno de 40%.

5.3.4 Definição do tempo de flotação

Os resultados de flotabilidade, variando o tempo de flotação, estão mostrados na Figura 20.

Figura 20: Tempo de flotação



Avaliando os resultados da Figura 20 e a fim de determinar o tempo de flotação em que a apatita obteve alta recuperação, o tempo de flotação considerado foi de 2,5 minutos. A flotabilidade da apatita no tempo de 2,5 minutos foi superior a 95%, porém a dolomita obteve flotabilidade semelhante. A calcita apresentou flotabilidade abaixo de 50%. Os resultados indicam que a cinética de flotação não influencia a seletividade entre dolomita e apatita.

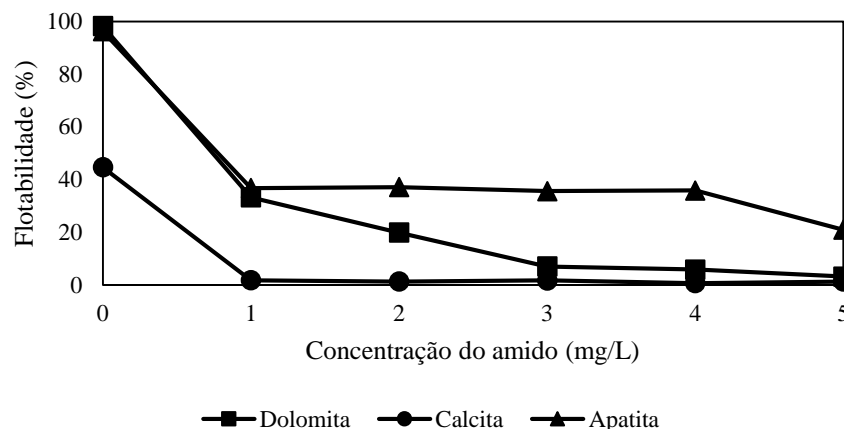
Portanto, com os resultados mostrados nos itens anteriores e neste item observa-se que o oleato de sódio não apresentou seletividade para a apatita e dolomita. Indicando, novamente, os desafios operacionais da flotação aniônica direta das rochas fosfáticas.

5.3.5 Definição da concentração do amido

Conforme mostrado nos itens anteriores a seletividade do oleato de sódio foi baixa os minerais, principalmente para a dolomita e a apatita. Para aumentar a seletividade foram feitos testes com amido de milho. Os resultados estão apresentados na Figura 21.

Para esses testes manteve-se a concentração ótima de oleato de sódio igual a 5 mg/L, tempo de condicionamento igual a 2 minutos, pH 9 e tempo de flotação em 2,5 minutos.

Figura 21: Flotabilidade em relação a concentração do amido de milho



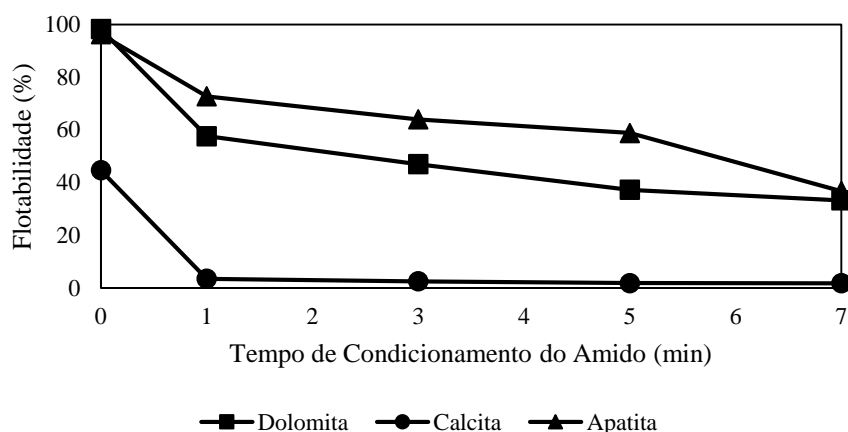
O efeito do amido de milho pôde ser observado na concentração de 1 mg/L, na qual a porcentagem de recuperação de todos os minerais diminuiu (apatita com 36%, dolomita 33% e calcita 1,85%). Com o aumento da concentração do amido a flotabilidade da calcita permaneceu praticamente nula, variando entre 1 a 2%. A dolomita também teve sua flotabilidade diminuída com o aumento da concentração do amido, chegando a 3% com 5 mg/L de amido. A recuperação da apatita diminuiu com a adição do amido de milho, mas manteve uma constante até a concentração de 4 mg/L do depressor. Os resultados mostraram uma baixa seletividade do amido para os minerais, principalmente entre a apatita e a dolomita. A baixa flotabilidade para a apatita pode representar um baixo desempenho no processo.

Devido à baixa seletividade do amido para os minerais, a concentração definida para determinar o tempo de condicionamento foi de 1 mg/L. A definição desta concentração foi baseada na maior flotabilidade da apatita e, também, pensando no menor custo operacional.

5.3.6 Definição do tempo de condicionamento do amido

Conforme mostrado no item 5.3.5, a presença de amido, no tempo de condicionamento pré-estabelecido em 7 minutos, não resultou em seletividade entre os minerais. O intuito da determinação do tempo de condicionamento foi obter a maior flotabilidade da apatita, conforme ilustrado na Figura 22.

Figura 22: Flotabilidade em relação ao tempo de condicionamento do amido



De acordo com a Figura 22, o tempo de condicionamento não influenciou de forma considerável os valores de flotabilidade, considerando a janela de seletividade, da apatita e da dolomita. A dolomita obteve flotabilidade de 57%, 46% e 37% para os tempos de 1, 3 e 5 minutos respectivamente, o que não é desejável para o processo devido a moderada quantidade de amostra que foi flotada. A calcita apresentou resultados baixos, menores do que 3% de flotabilidade.

O tempo de condicionamento do amido estabelecido como padrão para os testes foi de 7 minutos, no qual obteve-se a menor flotabilidade da dolomita.

Após as análises feitas 5.3.1 até o item 5.3.6, os parâmetros ótimos para os testes de microflotação, utilizando os resíduos de bagaço de cana, bagaço de malte e o *trub* quente ficaram definidos da seguinte maneira:

- a) Concentração do oleato de sódio – 5 mg/L;
- b) pH – 9;
- c) Tempo de condicionamento do oleato de sódio – 2 minutos;
- d) Tempo de flotação – 2,5 minutos;
- e) Tempo de condicionamento do depressor – 7 minutos.

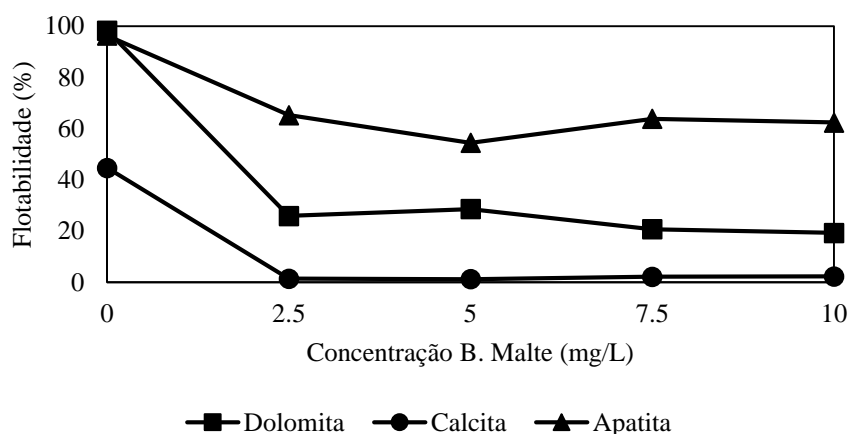
5.4 Microflotação utilizando os resíduos como depressor

Para avaliar os resíduos como depressores, foram realizadas 4 maneiras de preparar o bagaço de cana e bagaço de maltes: NaOH e aquecimento, NaOH em temperatura ambiente, água e aquecimento, água em temperatura ambiente. Para o *trub* quente foram feitas diluições.

5.4.1 Microflotação com bagaço de malte preparado com NaOH sem aquecimento

Os testes de microflotação, avaliando o modo de preparo do bagaço de cana com NaOH sem aquecimento, foram realizados com valores de concentração entre 2,5 mg/L até 10 mg/L. Os resultados estão apresentados na Figura 23.

Figura 23: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de malte preparado com NaOH sem aquecimento



Através dos resultados demonstrados na Figura 23, observa-se que a calcita obteve baixo índice de flotabilidade que variou entre 1 a 3 %. Esses resultados foram similares com os testes feitos com o amido de milho, que é o depressor mais utilizado pelas indústrias no processo de flotação aniônica direta de rochas fosfáticas.

A dolomita apresentou uma constante flotabilidade, pouco influenciada pela concentração do bagaço de malte.

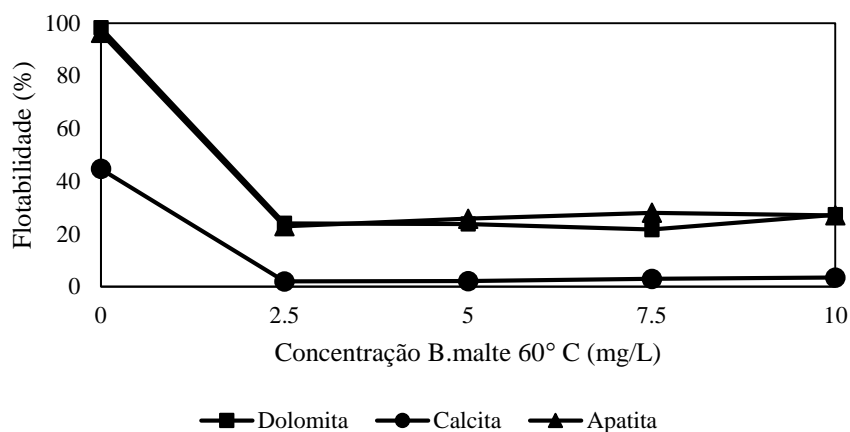
A apatita obteve menor flotabilidade na concentração de 5 mg/L, em torno de 54%, valor superior a flotabilidade ocorrida nos testes com o amido de milho, que foram menores do que 40%. Avaliando os resultados obtidos pelo bagaço de malte e do amido é possível dizer que a presença do depressor favorece a seletividade entre os minerais. Observou-se também a maior flotabilidade da apatita em relação aos minerais de ganga.

5.4.2 Microflotação com bagaço de malte preparado com NaOH e aquecimento

Conforme os resultados apresentados na Figura 24, observou-se que o preparo realizado com NaOH e aquecimento não favoreceu a seletividade, especialmente entre a

apatita e a dolomita. Os dois minerais apresentaram resultados semelhantes em toda a faixa de concentrações do resíduo utilizadas nos testes, variando de 20% a 28% de flotabilidade. A calcita obteve baixa flotabilidade, com resultados abaixo de 4%.

Figura 24: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de malte preparado com NaOH com aquecimento



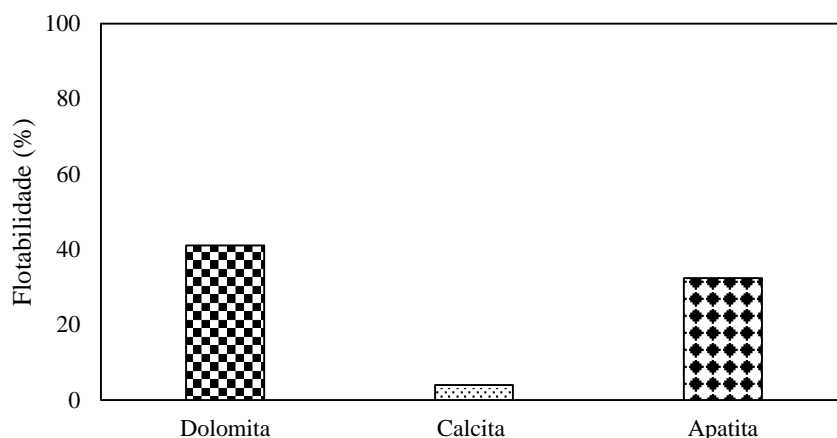
Comparando-se os resultados de preparo do bagaço de malte utilizando NaOH com e sem aquecimento observou-se que o preparo sem aquecimento apresentou resultados melhores de seletividade entre os minerais. No modo de preparo sem aquecimento a apatita apresentou resultados de flotabilidade de 61%, enquanto a dolomita foi 23% e para com o aquecimento ambos os minerais apresentaram flotabilidades semelhantes, em torno de 20%.

Comparando-se o desempenho do amido de milho, observou-se que a calcita obteve resultados análogos. A dolomita apresentou resultados semelhantes quando utilizou-se 2 mg/L de amido de milho, resultados próximos a 20 % de flotabilidade. Uma importante observação é a significativa depressão da apatita, o que é indesejável considerando um circuito de flotação direta. O preparo do bagaço de malte com NaOH e aquecimento apresentou desempenho depressor similar ao amido de milho, utilizando-se 5mg/L, quando a flotabilidade de apatita próxima à obtido quando utilizou- se 5 mg/L de amido de milho (21%).

5.4.3 Microflotação com bagaço de malte preparado com água sem aquecimento

Para avaliar o efeito do preparo do bagaço de malte com água sem aquecimento foram realizados testes de microflotação com a concentração do resíduo mais seletiva, 7,5 mg/L, conforme item 5.4.1. Os resultados estão demonstrados na Figura 25.

Figura 25: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e sem aquecimento com concentração de 7,5 mg/L

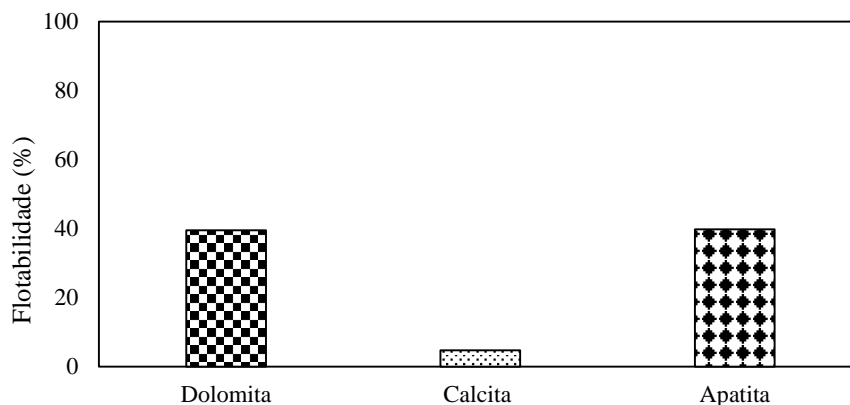


Os resultados mostram que a dolomita obteve 41% de flotabilidade, a apatita 32% e a calcita 4%. Com isso, é possível identificar o modo de preparo do bagaço de malte, apenas diluído em água a temperatura ambiente, não favoreceu a seletividade.

5.4.4 Microflotação com bagaço de malte preparado com água e aquecimento

Os testes realizados, utilizando bagaço de malte preparado com água e aquecimento, seguiram o item 5.4.3, no qual utilizou-se a concentração de 7,5 mg/L do resíduo. Os resultados ilustrados na Figura 26 mostram que a dolomita e a apatita obtiveram flotabilidades de 39% e a calcita 4%. Novamente os resultados mostram que não houve seletividade entre a dolomita e a apatita.

Figura 26: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e aquecimento com concentração de 7,5 mg/L.



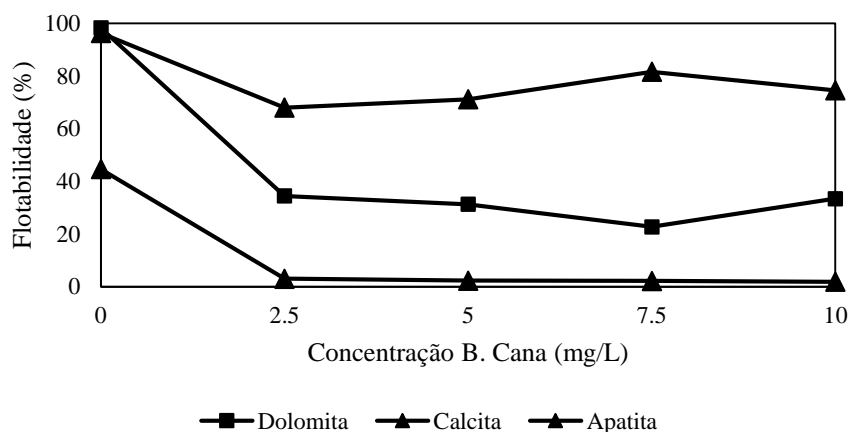
Avaliando todos os métodos de preparo utilizados no trabalho, para o bagaço de malte, conclui-se que apenas o método feito com NaOH sem aquecimento apresentou maior seletividade entre os minerais. Nos outros métodos a flotabilidade da apatita e a dolomita foram semelhantes, mostrando que não ocorreu seletividade do bagaço de malte utilizado como depressor. Ressalta-se que a calcita foi deprimida, considerando-se as quatro metodologias de preparação do resíduo.

5.4.5 Microflotação com bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento

A avaliação do bagaço de cana, como potencial depressor para a substituição do amido, seguiu os mesmos procedimentos do bagaço de malte. Para avaliação da preparação do resíduo, com NaOH sem aquecimento, utilizaram-se os mesmos valores de concentração adotados para o bagaço de malte (2,5 a 10 mg/L).

Conforme apresentado na Figura 27, o preparo do bagaço de cana com NaOH sem aquecimento favoreceu a seletividade. Observou-se boa flotabilidade para a apatita sendo o maior valor 81%, na concentração de 7,5 mg/L, e aproximadamente 71% nas outras concentrações. Na concentração de 7,5 mg/L a dolomita obteve a menor flotabilidade, que foi de 22%, e valores próximos de 33% nas outras concentrações. Portanto, nesta concentração observou-se a melhor seletividade do resíduo preparado com NaOH sem aquecimento entre a apatita e a dolomita. Para a calcita, a maior recuperação foi de 3% na concentração de 2,5 mg/L.

Figura 27: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento

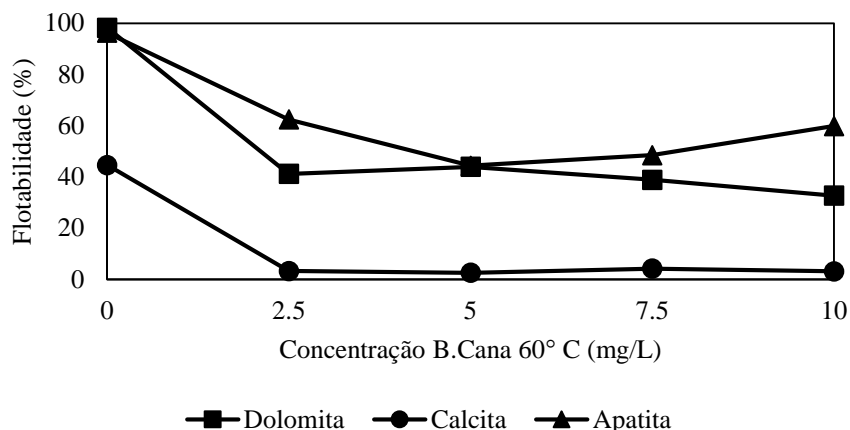


Em comparação com os resultados obtidos utilizando o amido de milho como depressor, observa-se que a apatita apresentou menor depressão na presença do bagaço de cana. Utilizando-se amido, 1 mg/L, a flotabilidade da apatita foi de 36% e na utilização do bagaço de cana com concentração 10 vezes maior a apatita obteve 74% de material flotado. Os resultados utilizando o bagaço de cana (exceto para a concentração de 7,5 mg/L) da dolomita foram semelhantes ao resultado utilizando a concentração de 1 mg/L de amido de milho, com flotabilidade de 33%. Na concentração de 7,5 mg/L a flotabilidade da dolomita foi de 22%, valor próximo ao obtido utilizando-se 2 mg/L de amido de milho (19%). Analisando os resultados da calcita, é possível identificar resultados semelhantes, com baixa flotabilidade, utilizando o bagaço de cana e o amido de milho.

5.4.6 Microflotação com bagaço de cana preparado com NaOH e aquecimento

Conforme apresentados na Figura 28, os resultados mostram a influência do aquecimento na preparação do bagaço de cana com NaOH.

Figura 28: Flotabilidade dos minerais com o bagaço de cana preparado com NaOH com aquecimento

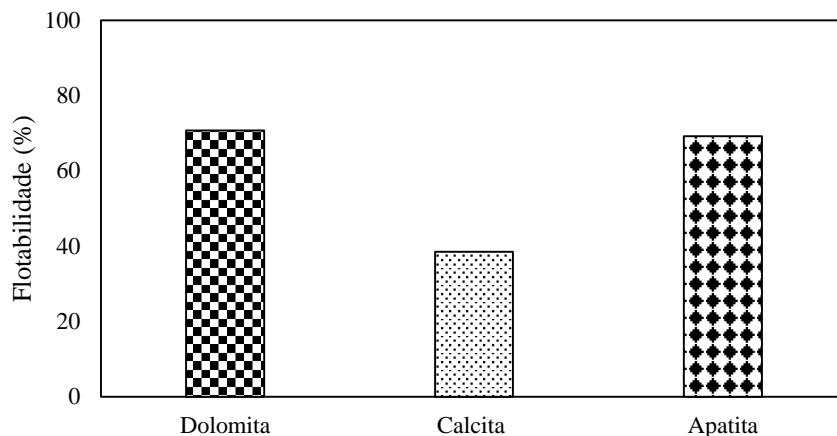


Em comparação com os resultados obtidos, quando foi utilizado a preparação do bagaço de cana com NaOH, observou-se que a flotabilidade da apatita diminuiu em todas as concentrações utilizadas. A maior flotabilidade da apatita (62%) foi obtido na concentração igual a 2,5 mg/L. Entretanto, os resultados da flotabilidade da dolomita mostraram um aumento quando comparado com a preparação sem aquecimento. Ao comparar os resultados dos testes realizados com 5 mg/L, o resíduo preparado com aquecimento foi de 44% e sem aquecimento foi de 31%. Já a calcita apresentou resultados semelhante para ambos os métodos de preparação com NaOH, sendo maior valor de flotabilidade (3 %) obtido no teste realizado com 2,5 mg/L de resíduo. Portanto, é possível avaliar, de acordo com os resultados, que o preparo do bagaço de cana com NaOH e aquecimento não apresentou grande seletividade entre os minerais comparado com o preparo utilizando NaOH sem aquecimento.

5.4.7 Microflotação com bagaço de cana preparado com água e sem aquecimento

Para avaliar o efeito do preparo do bagaço de cana com água e sem aquecimento foram realizados testes com os minerais na concentração do resíduo que obteve maior separação dos minerais obtidos no item 5.4.5. Neste caso, a concentração de 7,5 mg/L foi a que representou maior separação, conforme demonstrado na Figura 29.

Figura 29: Flotabilidade dos minerais com bagaço de cana preparado com água sem aquecimento na concentração de 7,5 mg/L.

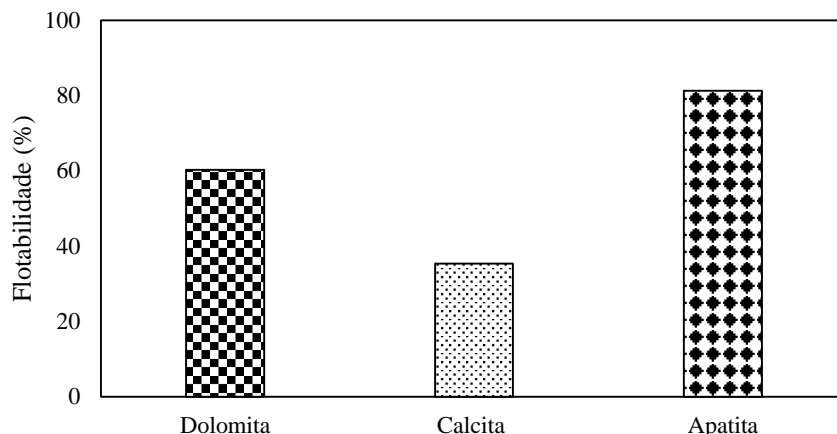


Avaliando os resultados da Figura 29, identificou-se a baixa seletividade do resíduo preparado com água sem aquecimento para os minerais dolomita e apatita. A falta de seletividade se reflete nos resultados da flotabilidade desses minerais, a apatita apresentou 69% e a dolomita 70% de massa flotada. Avaliou-se, também, que esse método de preparo, para o bagaço de cana, não deprimiu a calcita como observado nos outros métodos de preparação realizados anteriormente. Neste caso, a calcita flotou 38%.

5.4.8 Microflotação com bagaço de cana preparado com água e com aquecimento

Para avaliar o efeito preparo do bagaço de cana com água e aquecimento foram realizados testes com os minerais na concentração do resíduo que obteve maior separação dos minerais obtidos no item 5.4.5. Neste caso, a concentração de 7,5 mg/L foi a que representou maior separação de acordo com os resultados apresentados na Figura 30.

Figura 30: Flotabilidade dos minerais com bagaço de malte preparado com água e aquecimento na concentração de 7,5 mg/L.



O método de preparo do bagaço de cana, com água e aquecimento, mostra que houve pouca seletividade entre os minerais, conforme ilustrado na Figura 30. A apatita obteve 81% de flotabilidade, a dolomita 60% e a calcita 38%.

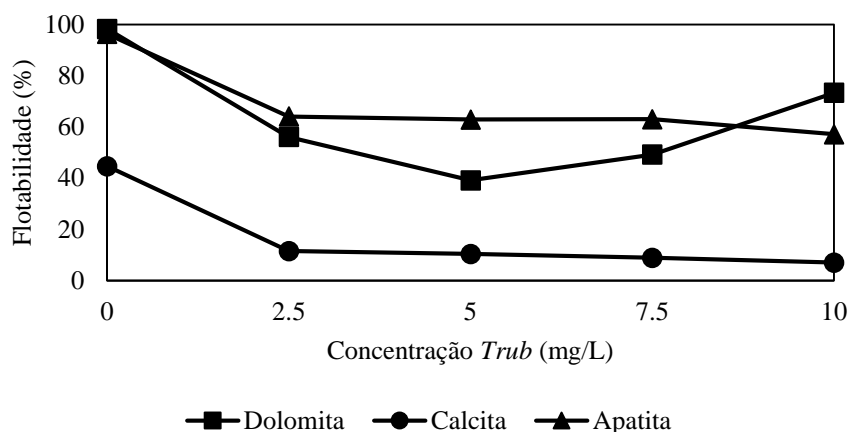
Apesar da alta flotabilidade da apatita, o método de preparo não foi bom. Isso se deve ao fato de que a dolomita também apresentou alto valor de material flotado, o que não é viável considerando o processo atualmente adotado na indústria.

Avaliando todos os métodos de preparo para o bagaço de cana, o que apresentou melhores resultados foi o método de preparo com NaOH sem aquecimento. Neste método verificou-se maior separação entre os minerais, ou seja, maior seletividade. Porém, a flotabilidade da dolomita ainda permaneceu com resultados indesejados, maior que o esperado.

5.4.9 Microflotação com o *trub* quente

O último resíduo avaliado como depressor foi o *trub* quente. Após a determinação de açúcares totais, foi realizada uma diluição para obter uma solução de 0,1% (v/v) a fim de utilizar as concentrações que foram utilizadas para os outros resíduos. Os resultados para os testes estão demonstrados na Figura 31.

Figura 31: Flotabilidade dos minerais com o *trub* quente



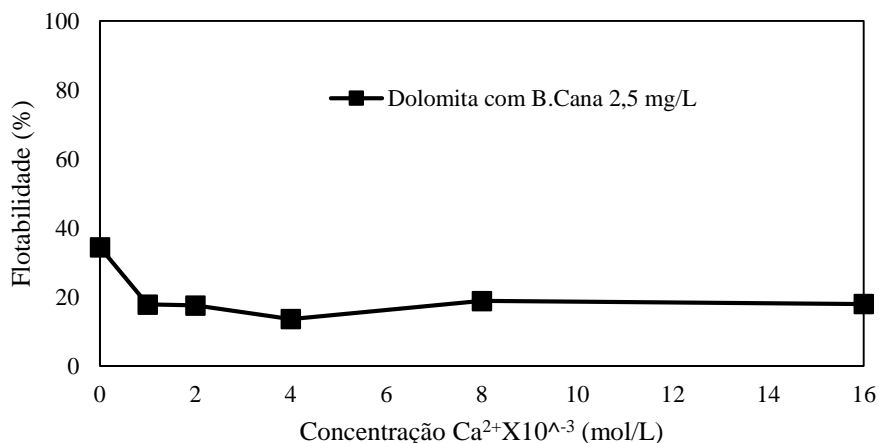
De acordo com a Figura 31, analisou-se que não houve grande seletividade entre apatita e dolomita. A maior seletividade obtida pelo resíduo foi na concentração de 5 mg/L, em que a apatita apresentou 62% de flotabilidade e a dolomita 39%.

A flotabilidade da apatita foi praticamente constante nas concentrações de depressor utilizadas. Entretanto, a dolomita obteve aumento na massa flotada com o aumento da concentração do resíduo para concentração acima de 5 mg/L. Esse aumento na flotabilidade da dolomita fica mais evidente na concentração de 10 mg/L que foi superior ao da apatita, recuperação de 73% para a dolomita e 57% para a apatita. A calcita apresentou resultados abaixo de 15%, resultado em uma janela de seletividade, entre apatita e calcita, de 50%.

Em comparação com o amido, o *trub* quente apresentou resultados distintos não conseguindo ser eficiente na depressão da dolomita. Essa baixa depressão da dolomita é indesejada no processo industrial, já que a intenção é diminuir a concentração dos minerais de ganga para que os custos operacionais não sejam elevados. Além disso, este resíduo apresentou desempenho depressor sobre a apatita maior que o desejado.

5.4.10 Microflotação com íons de cálcio

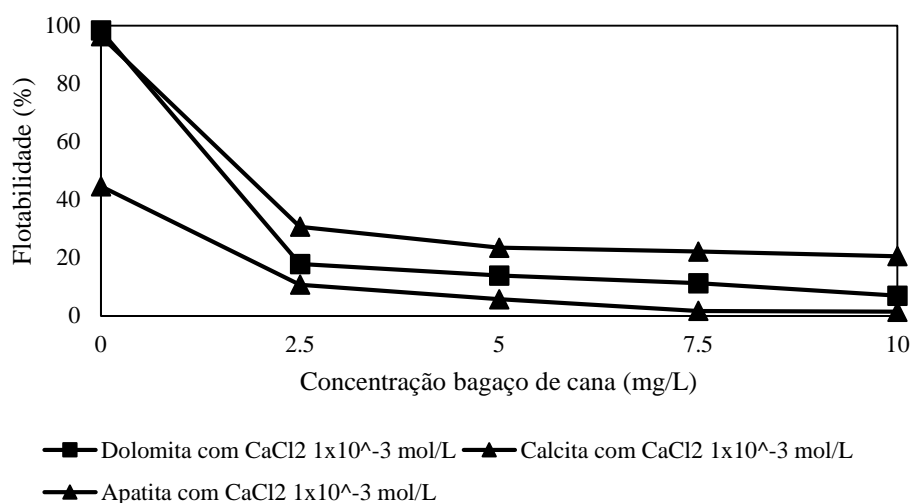
Para tentar melhorar a seletividade foram realizados testes com íons de cálcio. Os testes prévios foram realizados com concentrações de 1×10^{-3} até $1,6 \times 10^{-2}$ mol/L de Ca^{2+} para avaliar o comportamento da dolomita. Escolheu-se o bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento e com concentração de 2,5 mg/L para avaliar a influência do cátion Ca^{2+} . Os resultados estão apresentados na Figura 32.

Figura 32: Flotabilidade da dolomita com íons Ca^{2+} 

De acordo com a Figura 32, observou-se que a flotabilidade da dolomita não variou com o aumento da concentração dos íons de Ca^{2+} . Porém, comparando estes valores com a flotabilidade obtida sem a presença dos íons é possível notar que ocorreu uma queda na flotabilidade da dolomita. O valor da flotabilidade alcançado pela dolomita com bagaço de cana preparado com NaOH sem aquecimento na concentração de 2,5 mg/L foi de 34% e na presença dos íons foi de 17% na média. Portanto, a presença dos íons diminuiu a flotabilidade da dolomita.

Considerando o benefício para a depressão da dolomita, avaliou-se a influência do Ca^{2+} sobre a flotabilidade da calcita e apatita. Foram feitos testes considerando a concentração dos íons Ca^{2+} em 1×10^{-3} mol/L e variando as concentrações do bagaço de cana igual no item 5.4.5. Os resultados estão mostrados na Figura 33.

Figura 33: Flotabilidade dos minerais na presença dos íons de Ca^{2+}



Através dos resultados obtidos na Figura 33, entendeu-se que a adição do íon Ca^{2+} diminuiu a flotabilidade de todos os minerais. Araújo e Lima (2017) explicam que a flotabilidade diminui pelo fato dos cátions de Ca^{2+} reagirem com os ânions do oleato e, conseqüentemente, diminuirão a concentração do coletor disponíveis para adsorverem na superfície dos minerais.

Com a adição dos íons a flotabilidade da dolomita diminuiu para 6% na concentração de 10 mg/L do bagaço de cana. Entretanto, a apatita também obteve a flotabilidade reduzida. Em comparação com os resultados utilizando os mesmos parâmetros, mas sem a presença dos íons, notam-se grandes diferenças. Por exemplo, a apatita flutuou 74% sem a presença do Ca^{2+} e 20% na presença de Ca^{2+} . Ou seja, ocorreu uma redução de mais de 50% na flotabilidade do mineral minério. Desta forma, concluiu-se que a presença do íon cálcio favoreceu a depressão dos minerais de ganga, mas não favoreceu a seletividade, uma vez que também deprimiu a apatita.

5.5 Determinação do potencial zeta em relação ao amido de milho e os resíduos

Os ensaios de potencial zeta foram realizados utilizando as mesmas concentrações dos depressores usadas nos testes de microflotação. Para os testes realizados com o amido de milho, Figura 34, observou-se que ocorreram variações significativas no potencial zeta da calcita e dolomita. A presença do amido alterou os valores positivos do potencial zeta (utilizando apenas o eletrólito indiferente) para valores negativos, o que sugere adsorção do amido de milho, o que corrobora menores valores de flotabilidade apresentados nos testes de microflotação. A presença de amido de milho não

influenciou significativamente o potencial zeta da apatita, sendo os valores negativos para todas as condições consideradas. Resultados semelhantes ao do amido de milho podem ser observados para o bagaço de cana, Figura 35, e no bagaço de malte, Figura 36.

Figura 34: Potencial zeta em relação ao amido de milho

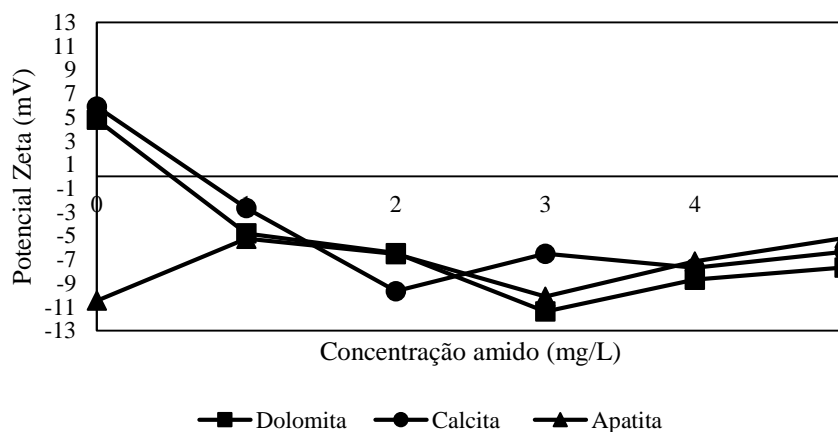


Figura 35: Potencial zeta em relação ao bagaço de cana

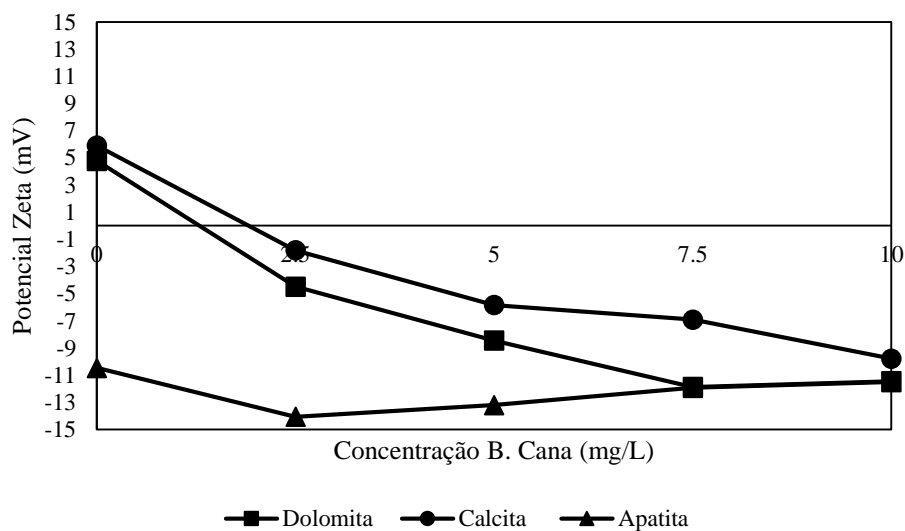
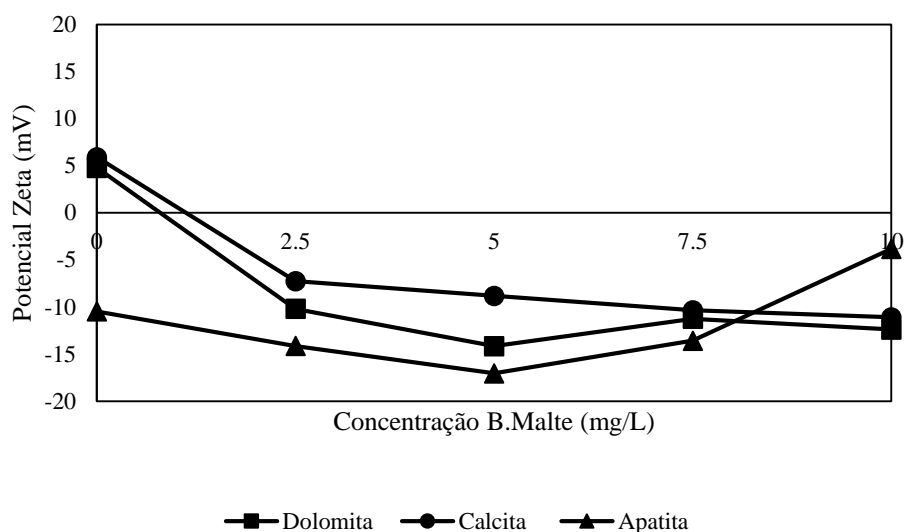
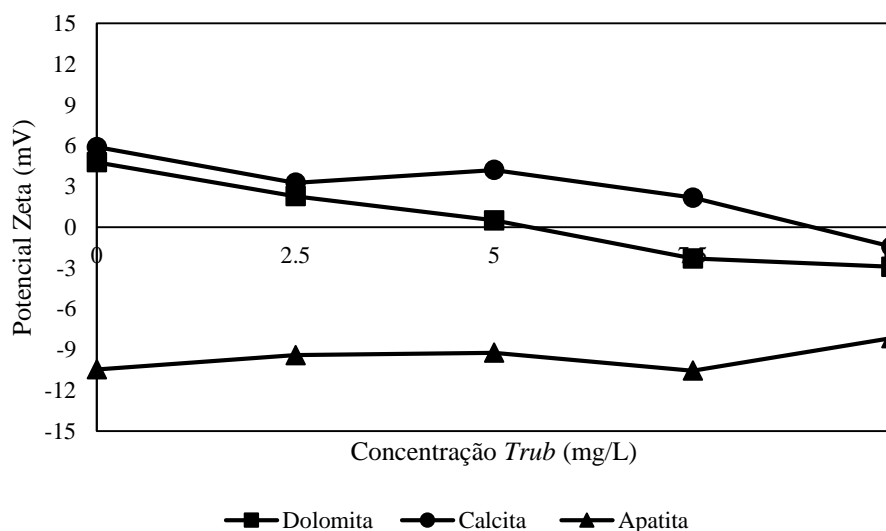


Figura 36: Potencial zeta em relação ao bagaço de malte



As medidas de potencial zeta na presença do *trub* quente, Figura 37, mostram que não houve grandes variações nos valores de potencial zeta dos três minerais. Essa baixa variação pode ser um indicativo da baixa ação depressora que o resíduo apresentou para os minerais.

Figura 37: Potencial zeta em relação ao *trub* quente



Os ensaios de potencial zeta variando o pH para a calcita e dolomita, Figura 38 e 39 respectivamente, mostraram que ambos os minerais tiveram seu ponto isoelétrico em pH próximo a 10,5. Os resultados foram semelhantes aos que Liu e Liu (2004) obtiveram,

no qual a calcita apresentou o ponto isoelétrico próximo do pH 11 e a dolomita próximo de 11,5.

Figura 38: Potencial zeta da calcita em função do pH

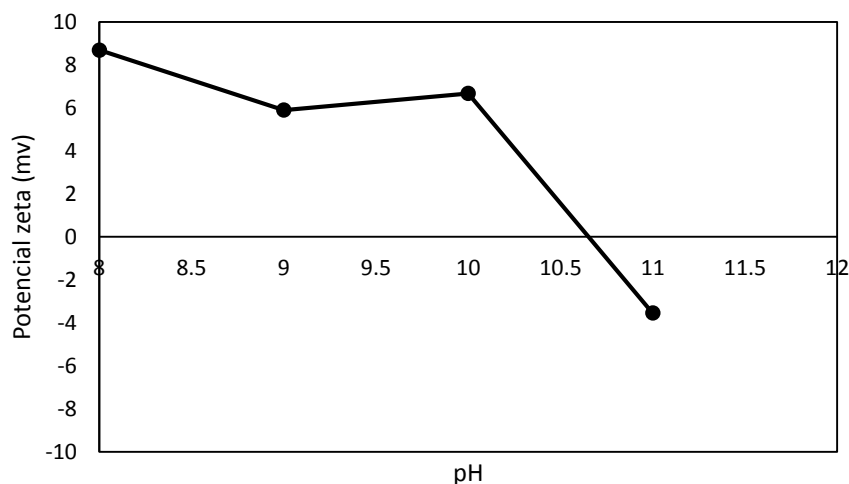
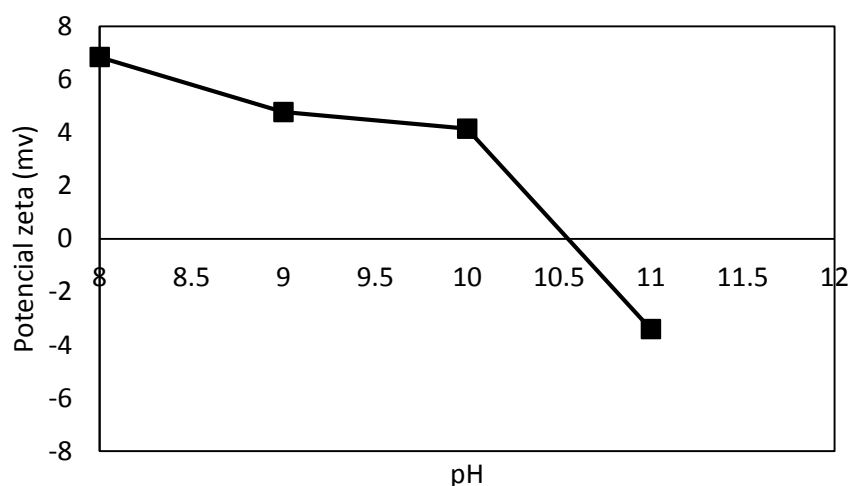


Figura 39: Potencial zeta da dolomita em função do pH



Relacionando-se os resultados de microflotação e potencial zeta, verifica-se que a maior depressão dos minerais de ganga está relacionada a condição de potencial zeta negativo quando foi adicionado os depressores, o que sugere adsorção do coletor (aniônico) na superfície da calcita e dolomita, predominantemente, por mecanismo eletrostático, uma vez que a hidrofobização foi menos efetiva, resultando em menor recuperação na presença dos depressores. Somasundaran (1969) descreve que a adsorção de oleato, por mecanismo eletrotático, na calcita, ocorre entre os sítios positivos da superfície com os íons negativos do oleato.

No pH 9, o potencial zeta da apatita é negativo e ocorre adsorção do coletor aniônico na sua superfície, sugerindo que a adsorção de oleato na superfície da apatita ocorre por mecanismo, predominantemente, químico. A quimissorção do oleato de sódio na apatita é confirmada por Kou, Tao e Xu (2010), que utilizando FTIR demonstrou que os mecanismos de adsorção química prevalecem para *tall oil* na superfície da apatita.

6. CONCLUSÃO

A caracterização permitiu avaliar a pureza das amostras. A calcita e dolomita obtiveram 100% de pureza e densidades de 2,71 e 2,89 g/cm³ respectivamente. A apatita obteve densidade de 3,17 g/cm³ e se apresentou na forma de fluorapatita 65,2%, hidroxiapatita 34,2% e quartzo 0,6%. Essa quantificação mineralógica foi possível pelo método de refinamento de Rietveld.

A caracterização dos resíduos determinou que o bagaço de cana, o bagaço de malte e o *trub* quente obtiveram 38,7%, 45,0% e 9,75% de carboidratos respectivamente.

Os diferentes tipos de preparados resíduos apresentaram diferenças, na qual o preparo do bagaço de cana e de malte com NaOH sem aquecimento apresentou maior janela de seletividade para os minerais.

Os testes de microflotação utilizando o *trub* quente como depressor obteve resultados insatisfatórios, no qual houve baixa seletividade entre a apatita e a dolomita.

Para tentar diminuir a flotabilidade da dolomita foram feitos testes com íons de Ca²⁺, porém a adição desses íons, também, ajuda a deprimir a apatita pelo fato dos íons se ligarem com o coletor.

Os ensaios de potencial zeta indicaram que o amido de milho, bagaço de cana e bagaço de malte alteraram de forma mais considerável, o potencial zeta da calcita e a dolomita. Por outro lado, o *trub* quente não resultou em grandes variações nos resultados, o que pode ser um indicativo dos resultados da alta flotabilidade dos minerais utilizando esse resíduo. As medidas de potencial zeta, aliadas aos resultados de microflotação, sugerem adsorção química do oleato na superfície da apatita e adsorção eletrostática do coletor na superfície da calcita e dolomita.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, F. P. V. F. **Estudos de dispersão/floculação seletiva de lama de minério de ferro**. 2018. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral) - Universidade Federal de Ouro Preto, 2018.

ALVES, R, C. **Influência da granulometria do bagaço de cana-de-açúcar na solubilização de hemicelulose e produção de açúcares fermentáveis**. Rio Claro, 2018. 64 p. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Aplicada) - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA JÚLIO DE MESQUITA FILHO, Rio Claro, 2018.

AMIRECH, A.; BOUHENGUEL, M.; KOUACHI, S. Two-stage reverse flotation process for removal of carbonates and silicates from phosphate ore using anionic and cationic collectors. **Arabian Journal of Geosciences**, [s. l.], 6 out. 2018.

ARAÚJO, A. C. A.; LIMA, R. M. F. Influence of cations Ca^{2+} , Mg^{2+} and Zn^{2+} on the flotation and surface charge of smithsonite and dolomite with sodium oleate and sodium silicate. **International Journal of Mineral Processing**, v. 167, p. 35-41, 2017.

BARROS, L. A. F. Flotação de minérios fosfáticos. *In*: CHAVES, Arthur Pinto. Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil. 3ª. ed. rev. São Paulo: Oficina de texto, 2013. v. 4, cap. 5, p. 116-157.

BARROS, L. A. F.; FERREIRA, E. E.; PERES, A. E. C. Floatability of Apatite and Gangue Minerals of an Igneous Phosphate Ore. **Minerals Engineering**, vol. 21, p. 994-999, 2008.

CARNEIRO, A. A.; SANTOS, A.M.; ALVES, J. D.; OLIVEIRA, M. D.; JUNIOR, M. G. Avaliação de diferentes polissacarídeos como depressores na flotação. **Brazilian Journal of Development**, 19633-19645, 2021.

CARVALHO G. G. P.; FERNANDES F. E. P.; PIRES A. J. V. Métodos de determinação dos teores de amido e pectina em alimentos para animais. **Revista Electrónica de Veterinária – REDVET, Andalucía**, v. 7, n. 1, p. 1-12, 2006.

CHEN, Y.F.; FENG, Q.M.; ZHANG, G.F.; LIU, D.Z.; LIU, R.Z. Effect of sodium pyrophosphate on the reverse flotation of dolomite from apatite. **Minerals** 8 (7), 278, 2018.

COSTA, D, C. **Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos**. Belo Horizonte, 2012. 191 p. Tese (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte, 2012.

DANA, J.D. Manual de mineralogia. Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos, 1978.

DEMIATE, I. M. *et al.* Determinação de açúcares redutores e totais em alimentos: comparação entre método colorimétrico e titulométrico. **Revista Publicatio UEPG**. Paraná, v. 8, n. 1, p. 65-78, 2002.

DERHY, M.; TAHA, Y.; HAKKOU, R.; BENZAAZOUA, M. Review of the Main Factors Affecting the Flotation of Phosphate Ores. **Minerals**, 10(12), 1109, 2020.

DONATE, P. M. Síntese Ambientalmente Correta a partir de Biomassa. **The Electronic Journal of Chemistry**, [s. l.], n. 2, ed. 6, 15 jul. 2014.

DONG, L.; JIAO, F.; QIN, W.; LIU, W. Selective flotation of scheelite from calcite using xanthan gum as depressant, **Minerals Engineering**, Vol. 138, pp. 14-23, 2019.

DONG, L.; JIAO, F.; QIN, W.; ZHU, H.; JIA, W. New insights into the carboxymethyl cellulose adsorption on scheelite and calcite: adsorption mechanism, AFM imaging and adsorption model. **Applied Surface Science**, [s. l.], v. 463, p. 105–114, 23 ago. 2018.

DOS SANTOS, G. L.; GEMMER, R. E.; OLIVEIRA, E. C. Análise de açúcares totais, redutores e não-redutores em refrigerantes pelo método titulométrico de Eynon-Lane. **Revista Destaques Acadêmicos**, v. 8, n. 4, 2016.

GUIMARÃES, R.C.; ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C. Reagents in igneous phosphate ores flotation. **Minerals. Engineering**, 18 (2), 199–204, 2005.

HEINZE, T.; PFEIFFER, K. Studies on the synthesis and characterization of carboxymethylcellulose. **Die Angewandte Makromolekulare Chemie**, 266, 37–45, 1999.

HORTA, D.; MONTE, M. B. M.; FILHO, L. S. L. The effect of dissolution kinetics on flotation response of apatite with sodium oleate. **International Journal of Mineral Processing**, 146, 97–104, 2016.

INSTITUTO DE ENGENHARIA. Brasil: alimentos para o mundo. 2018. Disponível em: <<https://www.institutodeengenharia.org.br/site/wpcontent/uploads/2018/10/Alimentos.pdf>> Acesso em: 09 dez. 2021.

KOU, J., TAO, D., XU, G. Fatty acid collectors for phosphate flotation and their adsorption behavior using QCM-D. **International Journal of Mineral Processing**, v. 95, p. 1-9, 2010.

LASKOWSKI, J.S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C.T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **International Journal of Mineral Processing**, [s. l.], v. 84, p. 59-68, 1 abr. 2007.

LEAL FILHO, L.S. **Contribuição ao Estudo de Depressores para a Flotação Aniônica Direta do Fosfato de Jacupiranga**. Dissertação de Mestrado. (Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas). Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 165p, 1988.

LINKO, M.; HAIKARA, A.; RITALA, A.; PENTTILÄ, M. Recent advances in the malting and brewing industry. **Journal of Biotechnology**, 155 v.65, n.2-3, p.85-98, 1998.

LIU, C.; ZHANG, W.; LI, H. Selective flotation of apatite from calcite using 2-phosphonobutane-1,2,4-tricarboxylic acid as depressant. **Minerals Engineering**, 136, 62–65, 2019.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J.S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. **International Journal of Mineral Processing**, 60, 229–245, 2000.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. The Adsorption of Polysaccharides onto Mineral Surfaces: an Acid/Base. **International Journal of Mineral Processing**, vol. 60, p. 229-245, 2000.

LIU, Y.; LIU, Q. Flotation separation of carbonate from sulfide minerals, II: mechanisms of flotation depression of sulfide minerals by thioglycolic acid and citric acid. **Minerals Engineering**, 17, p. 865 – 878, 2004.

LOPES, C. H. Tecnologia de produção de açúcar de cana. São Carlos: EdUFSCar, 2011. 183 p.

MARINS, T. F.; RODRIGUES, O. M. S.; REIS, E. L. Utilising starches from sugarcane and cassava residues as hematite depressants. **Minerals Engineering**, v. 145, 1-5, 2020.

MASARIN, F.; GURPILHARES, D.B.; BAFFA, D.C.F; BARBOSA, M.H.P. CARVALHO, W.; FERRAZ, A.; MILAGRES, A.M.F. Chemical composition and enzymatic digestibility of sugarcane clones selected for varied lignina contentes. **Biotechnology for biofuels**, v.4, p.55, 2011.

MASSARDI, M.M; MASSINI, R.M.M; SILVA, D.J. Caracterização química do bagaço de malte e avaliação do seu potencial para obtenção de produtos de valor agregado. **The Journal of Engineering and Exact Sciences**, v. 06, p. 0083-0091, 20 fev. 2020.

MATHIAS, Thiago Rocha dos Santos. **Aproveitamento biotecnológico de resíduos industriais cervejeiros**. 2015. Tese de Doutorado (Programa de pósgraduação em

Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.

MATHIAS, T. R. S.; ALEXANDRE, V. M. F.; CAMMAROTA, M. C.; de MELLO, P. P. M.; SERVULO, E. F. C. Characterization and determination of brewer's solid wastes composition. **Journal of the Institute of Brewing**, 121, 400–404, 2015.

MINISTÉRIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E ABASTECIMENTO - MAPA. Manual de Métodos de Análises de Bebidas e Vinagres - Açúcares redutores (Método 14). **Instrução Normativa N° 24, de 08 de setembro de 2005**. Disponível em: <<https://www.gov.br/agricultura/pt-br/assuntos/laboratorios/credenciamento-elaboratorios-credenciados/legislacao-metodos-credenciados/arquivos-metodos-da-area-bev-iqa/nao-alcoolicos-14-acucares-redutores-nao-redutores-e-totais.pdf>>. Acesso em 31 jan. 2022.

MORAIS, M. A. P. **Produção e caracterização de bioplásticos de goma guar e carboximetilcelulose reticulados em diferentes concentrações de ácido cítrico**. 2020. Dissertação (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

MUSSATTO, S. I.; ROCHA, G. J. M.; ROBERTO, I. C. Hydrogen peroxide bleaching of cellulose pulps obtained from brewer's spent grain. **Cellulose**, v. 15, n. 4, p. 641–649, 2008.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão. Rio de Janeiro: **CETEM**, 2011. (Serie Tecnologia Mineral, 89).

OLIVEIRA, M. S. **Minério Fosfático Sílico-Carbonatado: Estudo Fundamental**. Belo Horizonte: UFMG, 2007, 223 páginas. Tese de doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte, 2007.

OLIVEIRA, M. S.; PERES, A. E. C. Flotabilidade da apatita e minerais de ganga provenientes de minério sílico-carbonatado com oleato de sódio. Rem: **Revista Escola de Minas**, 63(3),551-557, 2010.

OLIVEIRA, P. S. de. **Caracterização do óleo de patauá e utilização para obtenção de um reagente coletor para a flotação de minério fosfático**. Belo Horizonte, 2017. 154 p. Dissertação de mestrado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, Belo Horizonte, 2017.

PANDEY, A.; SOCCOL, C. R.; NIGAM, P.; SOCCOL, V. T. Biotechnological potential of agroindustrial residues. I: sugarcane bagasse. **Bioresource technology**, 74(1), pp.69-80, 2000.

PERES, A. E. C.; ARAUJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. *In*: CHAVES, Arthur Pinto. Teoria e prática do tratamento de minérios: A flotação no Brasil. 3ª. ed. rev. São Paulo: Oficina de texto, 2013. v. 4, cap. 1, p. 9-39.

PÉREZ, J.; MUFIOZ-DORADO, J.; DE-IA-RUBIA, T.; MATTÍNEZ, J. Biodegradation and biological treatments of cellulose, hemicellulose and lignin: an overview. **Int. Microbiol.** 5:53-63, 2002.

QIN, F.; JOHANSEN, A. Z.; MUSSATTO, S. I. Evaluation of different pretreatment strategies for protein extraction from brewer's spent grains. **Industrial Crops and Products**, v. 125, n. june, p. 443-453, 2018.

RAJU, G. B.; HOLMGREN, A.; FORSLING, W. Adsorption of Dextrin at Mineral/Water Interface. **Journal of colloid and interface science**, v. 193, p. 215-222, 23 maio 1997.

RICHETTI, P. Tendências da produção de fertilizantes no Brasil. [S. l.], 19 set. 2018. Disponível em: <https://www.noticiasagricolas.com.br/artigos/artigos-principais/221636-tendencias-da-producao-de-fertilizantes-no-brasil-por-priscilarichetti.html#.YbIE4tXM>. Acesso em: 9 dez. 2021.

RODRIGUES, A.J.; BRANDÃO, P.R.G. The Influence of Crystal Chemistry Properties on the Floatability of Apatite with Sodium Oleate, **Minerals Engineering**, V.6, No. 6, pp. 643–653, 1993.

ROHR, T. G. **Estudo reológico da mistura carboximetilcelulose e amido e sua utilização como veículo de inoculação**. 2007. 17 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica - RJ, 2007.

RUAN, Y.; ZHANG, Z.; LUO, H.; XIAO, C.; ZHOU, F.; CHI, R. Effects of metal ions on the flotation of apatite, dolomite and quartz. **Minerals**, 8, 141, 2018.

SANTOS, M.S.; RIBEIRO, F.M. Cervejas e Refrigerantes. **CETESB**, São Paulo. 58p, 2005.

SCHUELER, T. A.; DOURADO, M. L.; RIZZO, A. C. L. Processos biotecnológicos para a solubilização de rochas fosfáticas - O estado da arte. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 45p. 2019.

SHRIMALI, K.; ATLURI, V.; WANG, X.; MILLER, J. D. Adsorption of corn starch molecules at hydrophobic mineral surfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 546, 194–202, 2018.

SILVA, D. M.; NUNES, C.; PEREIRA, I.; MOREIRA, A. S. P.; DOMINGUES, M. R. M.; COIMBRA, M. A.; GAMA, F. M. Structural analysis of dextrans and characterization of dextrin-based biomedical hydrogels. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 458-466, 2014.

SILVA, E. C. **Dupla modificação química do amido de mandioca com potencial uso como biomaterial**. 2019. 136 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

SOMASUNDARAN, P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v 31, Issue 4, p. 295-307, 1969.

SOUZA, A. E.; FONSECA, D. S. Economia Mineral do Brasil. Brasília-DF: DNPM, 2009. Capítulo 7, Mineração para o agronegócio - Fosfato, p. 546 – 568, 2009.

TOGRUL, H., ARSLAN N. Production of carboxymethyl cellulose from sugar beet pulp cellulose and rheological behavior of carboxymethyl cellulose. **Carbohydrate Polymers**, 54: 73-82, (2003).

TOLEDO, M.C.M.; PEREIRA, V.P. Variabilidade de composição da apatita associada a carbonatitos. **Revista do Instituto Geológico de São Paulo**, São Paulo, 22(1/2):27-64, 2001.

VIANA, P. R. M. **Flotação de Espodumênio, Microclina, Muscovita e Quartzo com Coletores Aniônicos, Catiônicos, Anfotéricos e Mistura de Coletores**. Belo Horizonte: UFMG, 2006, 224 páginas. (Tese, Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas).

WANG, L. *et al.* Improved Flotation Separation of Apatite from Calcite with Benzohydroxamic Acid Collector. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, 18 set. 2019.

ZHENG, X.; SMITH, R.W. Dolomite Depressants in the Flotation of Apatite and Collophane from Dolomite. **Minerals Engineering**, v. 10 (5), p. 537-545, 1997.

ZHONG, C. *et al.* The role of sodium alginate in the flotation separation of apatite and dolomite. **Powder Technology**, v. 373, p. 620–626, 6 jul. 2020.