

ROBISNÉA ADRIANA RIBEIRO

**EXTRAÇÃO DE UM BIOPOLÍMERO A PARTIR DE RESÍDUO  
AGROINDUSTRIAL PARA A FLOTAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

VIÇOSA  
MINAS GERAIS - BRASIL  
2015

Ficha catalográfica preparada pela Biblioteca Central da Universidade Federal de  
Viçosa - Câmpus Viçosa

T

R484e  
2015  
Ribeiro, Robisnéa Adriana, 1986-  
Extração de um biopolímero a partir de resíduo agroindustrial para  
a flotação do minério de ferro / Robisnéa Adriana Ribeiro. - Viçosa,  
MG, 2015.  
v, 52f. : il. (algumas color.) ; 29 cm.

Inclui apêndice.

Orientador : Jorge Luiz Colodette.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa.

Referências bibliográficas: f.47-50.

1. Biopolímeros - Extração. 2. Resíduos agrícolas. 3. Minério de  
ferro. 4. Flotação. I. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de  
Engenharia Florestal. Programa de Pós-graduação em Tecnologia de  
Celulose e Papel. II. Título.

CDD 22. ed. 547.8

ROBISNÉA ADRIANA RIBEIRO

**EXTRAÇÃO DE UM BIOPOLÍMERO A PARTIR DE RESÍDUO  
AGROINDUSTRIAL PARA A FLOTAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação do Mestrado Profissional em Tecnologia de Celulose e Papel para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 25 de Fevereiro de 2015

---

Carolina Marangon Jardim  
(Coorientadora)

---

Marcelo Moreira da Costa

---

Jorge Luiz Colodette  
(Orientador)

## AGRADECIMENTOS

À Deus, por iluminar o meu caminho e minhas escolhas.

À Universidade Federal de Viçosa e ao Departamento de Química e Engenharia Florestal pela excelente qualidade de ensino prestado.

Aos meus pais, Joana e José, e irmãos Robson e Ronney, pelo amor incondicional, exemplo, incentivo e por sempre me apoiarem e acreditarem em mim.

Ao meu orientador, professor Dr. Jorge Luiz Colodette, pela oportunidade, pelo incentivo, confiança, pela amizade e principalmente, pelos ensinamentos que muito contribuíram e contribuirão para o meu crescimento profissional.

Ao Dr. Marcelo Costa pelos ensinamentos, confiança e oportunidade.

À Carolina Marangon Jardim pelos ensinamentos e incentivo durante o desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus amigos Júlia e Phillipe pelo carinho, apoio e constante presença na execução deste trabalho.

Às amigas, Janaína, Valéria, Fernanda, Marcelinha e Iara pela amizade eterna, pelas sábias palavras nos momentos difíceis me motivando a seguir sempre em frente.

Ao Fernando Gomes pela amizade, conselhos, pela boa vontade em ajudar a qualquer hora.

Aos funcionários e amigos do Laboratório de Celulose e Papel pelo apoio e pela ajuda que muito contribuíram no desenvolvimento deste trabalho.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO.....</b>	<b>IV</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>V</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
2.1. BIORREFINARIA.....	3
2.2. RESÍDUOS AGROINDUSTRIAIS .....	4
2.3. MINÉRIO DE FERRO .....	6
2.4. PRINCÍPIOS DA FLOTAÇÃO .....	9
2.4.1. Coletores.....	10
2.4.1.1. Coletores Catiônicos.....	11
2.4.1.2. Espumantes .....	12
2.4.2. Depressores .....	12
2.5. Desempenho da Flotação .....	13
<b>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</b>	<b>14</b>
3.1. MATERIAL.....	14
3.2. MÉTODO .....	14
3.2.1. Caracterização do resíduo agroindustrial .....	14
3.2.2. Caracterização de minério de ferro .....	15
3.2.3. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR) .....	15
3.2.4. Produção e Caracterização da XMC .....	19
3.2.5. Avaliação de flotação .....	20
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>21</b>
4.2. DELINEAMENTO EXPERIMENTAL .....	22
4.2.1. Rendimento - $Y_1$ variável dependente.....	25
4.2.2. Conteúdo de Ferro no concentrado do minério – Variável dependente $Y_2$ .....	27
4.2.3. Conteúdo de ferro no rejeito – variável dependente $Y_3$ .....	28
4.2.4. Conteúdo de sílica no concentrado do minério de ferro – variável dependente $Y_4$ .....	30
4.2.5. Conteúdo de sílica no rejeito – variável dependente $Y_5$ .....	32
4.2.6. Recuperação de ferro – variável dependente $Y_6$ .....	32
4.2.7. Recuperação mássica – variável dependente $Y_7$ .....	33
4.2.8. Perda de ferro – variável dependente $Y_8$ .....	35
4.3. ESTUDO DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL E DA XMC .....	38
4.3.1. Caracterização do Resíduo Agroindustrial.....	38
4.3.2. Caracterização química da XMC .....	40
<b>5. CONCLUSÃO.....</b>	<b>46</b>
<b>6. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>47</b>

## RESUMO

RIBEIRO, Robisnéa Adriana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2015. **Extração de um biopolímero a partir de resíduo agroindustrial para a flotação do minério de ferro.** Orientador: Jorge Luiz Colodette. Coorientadores: Carolina Marangon Jardim e Adair José Regazzi.

Pelotas de minério de ferro é a matéria-prima utilizada pelas indústrias de ferro e aço; para esta aplicação uma etapa de flotação é usada para aumentar o teor de ferro no minério, antes da aglomeração. O amido tem sido o agente depressor mais utilizado pelas indústrias de mineração para separação seletiva dos minerais por flotação. No entanto, o amido é também uma matéria-prima com outras aplicações industriais, tal como a indústria de alimentos; sua disponibilidade e preço são diretamente dependentes das tendências de mercado. Desta forma, este estudo teve como objetivo desenvolver um biopolímero sintético, chamado XMC, para aplicação na indústria de mineração usando resíduos lignocelulósicos como matéria-prima. As principais conclusões deste estudo foram: (1) foi possível obter um biopolímero (XMC) para aplicação na flotação de minério de ferro; (2) foi obtido XMC com 60% de conteúdo de hemiceluloses; (3) as condições ideais para a extração da XMC a partir do resíduo lignocelulósico, que atingiu a maior concentração de ferro no de minério (68,78%), foram: pH 10, tempo de retenção de 9 horas, temperatura de 72,5 °C, e 1,5 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; e (4), tanto quanto maior o teor de hemiceluloses na XMC, maior a eficiência da flotação de minério de ferro.

## ABSTRACT

RIBEIRO, Robisnéa Adriana, M. Sc., Universidade Federal de Viçosa, february, 2015. **Biopolymer extraction from agroindustrial waste for flotation of iron ore.** Advisor: Jorge Luiz Colodette. Co-advisers: Carolina Marangon Jardim and Adair José Regazzi.

Iron ore pellets are a raw material used by the iron and steel industries; in these applications a flotation step has been used for increasing the iron content in the ore, before agglomeration. Starch has been the most depressing used by mining industries in the selective separation of minerals by flotation. However, starch it is also a raw material in other industrial applications such as the food industry, and its availability and price are directly dependent of the market tendencies. In this way, this study aimed to develop a synthetic biopolymer, called XMC, for application in the mining industry by using lignocellulosic waste as a raw material. The main findings of this study were: (1) it was possible to obtain a biopolymer (XMC) for application in the iron ore flotation; (2) it was obtained XMC with 60% of hemiceluloses content; (3) the ideal conditions for XMC extraction from the lignocellulosic waste, which reached the higher iron in the ore concentrate (68.78%), were: pH 10, time retention of 9 hours, temperature of 72.5 °C, and 1.5 kg/t H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; and (4) as much as higher the hemiceluloses content in the XMC, higher efficiency of the iron ore flotation.

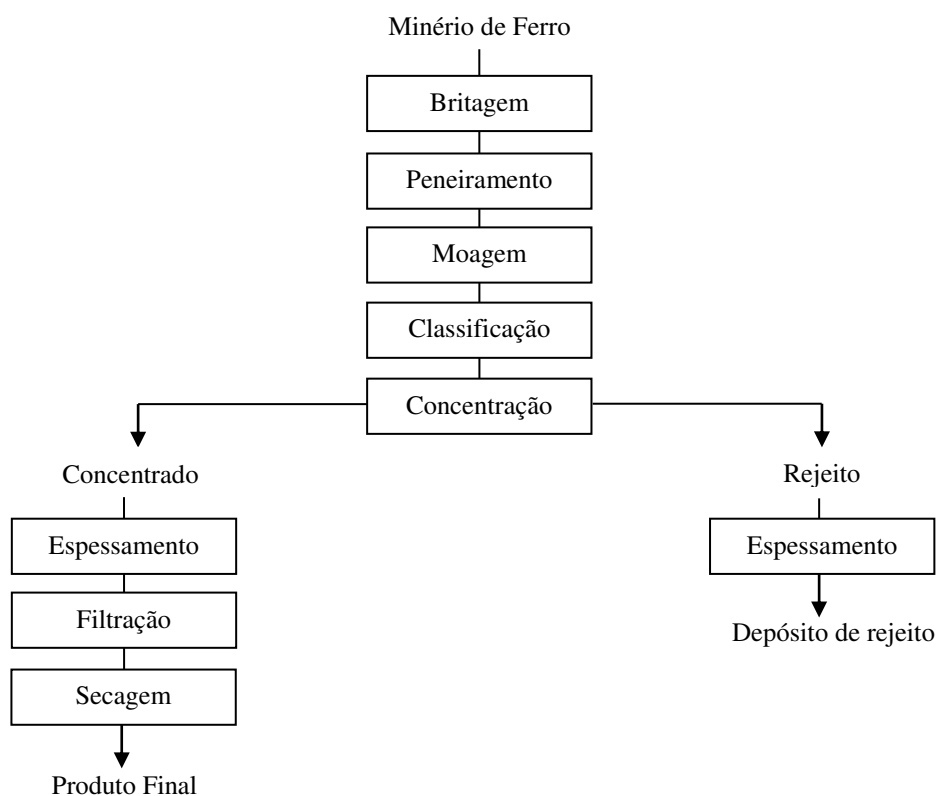
## 1. INTRODUÇÃO

O termo minério de ferro atende a variados significados, que por sua vez, podem extrapolar seu sentido econômico (Morris, 1985). Contudo, este deve ser preponderante na definição de um minério, que corresponde a toda rocha constituída de um mineral ou, mais comumente, um agregado de minerais a partir do qual a exploração comercial de um metal (ou metais) seja possível (Luz e Lins, 2004; Evans, 1987).

Os principais minerais que contém ferro são, a hematita [ $\alpha$ -(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)], magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), goethita [ $\alpha$ -(FeOOH)], siderita (FeCO<sub>3</sub>), pirita (FeS<sub>2</sub>) e a ilmenita (FeTiO<sub>3</sub>). Devido às elevadas proporções de ferro encontradas em alguns destes minerais, o minério de ferro é a matéria prima fundamental para produção de aço e ferro fundido. Entretanto, contém também impurezas, como sílica, alumina, álcalis e compostos de enxofre e fósforo (DeVaney, 1985; Alecrim, 1982).

Atualmente, o Brasil é o segundo maior produtor de minério de ferro, conforme o U. S. Geological Survey e a UNCTAD (Conferencia das Nações Unidas para Comércio e Desenvolvimento). Porém, a VALE, individualmente, é a maior produtora mundial da *commodity*; sua produção está distribuída em três sistemas: Norte (Pará), Sudeste (Minas Gerais) e Centro-Oeste (Mato Grosso do Sul). Além do Brasil, Austrália também é um grande produtor de minério de ferro, juntos respondem por cerca de 60% da produção mundial, fatia que deve aumentar nos próximos anos (BNDES, 2014).

Para atender a esse crescimento a indústria de mineração investe tanto em nova capacidade de produção quanto em tratamentos para melhorar a qualidade do concentrado do minério de ferro (magnetita/hematita) (Tavares, 2009). O tratamento do minério tem sido uma etapa muito utilizada pelas mineradoras devido ao baixo teor de ferro encontrado em algumas minas. De modo geral, esse tratamento pode ser subdividido nas seguintes etapas: Preparação, Concentração e Desaguamento; como mostra a Figura 1.



**Figura 1.** Fluxograma típico de processamento mineral (Tavares, 2009)

A concentração é a etapa fundamental do tratamento do minério, sendo o método mais utilizado a flotação catiônica reversa. Trata-se de um método eficiente para remover as impurezas e atender as principais especificações desejadas para o produto. Seu principal objetivo é aumentar o teor de ferro e minimizar os teores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no concentrado da flotação (minerais de rejeito) (Sampaio et al., 2001). Segundo Rabockai (1979), a flotação consiste em fazer flutuar sobre uma fase líquida um material de natureza hidrofóbica, enquanto que o material de natureza hidrofílica se deposita no fundo do recipiente.

Existe a necessidade da utilização de um composto, denominado coletor, na prática de flotação, pois a maioria das espécies minerais é hidrofílica (Tavares, 2009). O papel do coletor é transformar estas partículas em espécies hidrofóbicas para ocorrer separação da hematita de suas impurezas. Além dos coletores, são também necessários os depressores, compostos que melhoram a interação entre a superfície do mineral e moléculas de água, além de evitar a adsorção do coletor sobre o mesmo.

Os coletores mais comumente utilizados na flotação catiônica são as aminas catiônicas, enquanto que os depressores mais utilizados são polissacarídeos, principalmente o amido de milho.

Existem parâmetros de avaliação da flotação que devem ser analisados para especificar a qualidade do minério de ferro, estes parâmetros são: RM (recuperação mássica), RFe (recuperação metálica de ferro), perda de ferro, teor de ferro e teor de impurezas no concentrado. Estes parâmetros são influenciados pelo tipo de depressor, pela carga aplicada e pela interação destes dois fatores.

A preocupação da indústria de mineração com baixos teores de ferro encontrados no concentrado levam, cada vez mais, à necessidade de estudos capazes de melhorar esse cenário. Uma das alternativas para melhorar a recuperação de ferro no processo de flotação é aumento da seletividade do processo através da aplicação de depressores mais apropriados. Vários polímeros, em substituição ao amido, vêm sendo estudados e empregados com sucesso na flotação de outros bens minerais, incluindo: a goma de guar, taninos, e carboximetilcelulose (CMC). Além disso, compostos lignossulfonato e poliacrilamida foram recentemente testado sem sucesso devido aos aspectos de seletividade no processo de flotação (Monte e Peres, 2002; Santos, 2006; Turrer e Aput Parks, 1965; Kawatra, 2012).

Neste sentido, uma alternativa surge a partir da investigação de um biopolímero (XMC) extraído de um resíduo agroindustrial lignocelulósico para atuar como agente depressor na flotação do minério de ferro. O resíduo agroindustrial apresenta como uma alternativa viável, reduzindo custos para disposição dos rejeitos e ainda gerando um material com um maior valor agregado. Cerca de 60% do peso total dos resíduos sólidos urbanos gerados no mundo são representados por materiais provenientes de resíduos agroindustriais, como por exemplo, papel, papelão, madeira, folhas, galhos de árvores, e uma vasta gama de resíduos agrícolas.

Dessa maneira, o objetivo deste trabalho é otimizar, a partir de um Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR), as condições de extração de um biopolímero (XMC), isolado a partir de um resíduo agroindustrial. A XMC será usada como depressor na flotação catiônica reversa do minério de ferro, substituindo o amido, em mineradoras onde o teor de ferro é baixo no concentrado.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Biorrefinaria**

O conceito de biorrefinaria descreve um complexo altamente integrado que incorpora processos individuais, que sinergicamente convertem fontes de biomassa em energia,

biocombustíveis e produtos químicos de valor agregado, minimizando assim, a geração de resíduos e valorizando a utilização dos multiprodutos gerados (Sacramento-Rivero 2010; NREL 2013; Santos 2013).

Ao longo da história, tem havido muitos exemplos de processos concebidos para converter uma determinada matéria-prima em inúmeros produtos "refinados" ao fazer uso eficiente do recurso. Estas indústrias produzem combustível como produto principal e, em ambos os casos, o custo da matéria-prima representa maior parte (de 60 a 70 por cento) do valor total do produto. Por causa disso, elas representam exemplos úteis para o desenvolvimento de biorrefinaria, uma aplicação muito esperada do conceito de refinaria que consiste em uma instalação de processamento que produz produtos múltiplos a partir de matérias-primas celulósicas (Lynd, et al., 2005).

Uma das características das biorrefinarias está relacionada com o fato da biomassa vegetal ser constituída por diversas frações, de composição química variada, o que leva a importantes desafios em termos de pré-tratamentos, de modo a permitir a sua utilização de forma eficiente.

As indústrias de biorrefinaria possuem futuro promissor, já que muitas são as disponibilidades dos insumos biológicos como matéria prima e a tendência é transformar estes insumos, de baixo valor, em produtos de alto valor agregado, como: biocombustíveis (etanol, metanol, etc.); bioenergia (vapor, energia elétrica etc.); produtos químicos (ácido acético, amido, xilitol, etc); entre outros materiais (biopolímeros: XMC, produtos sólidos de bambu, etc.) (NREL, 2013; Santos, 2013).

Em particular, a XMC é classificada com um biopolímero extraída de um resíduo agroindustrial. Esta fibra é um resíduo agroindustrial abundantemente disponível. Dessa forma, este trabalho vem a contribuir para a melhoria das condições ambientais por meio da redução dos resíduos agroindustriais, bem como proporcionar a formação de uma linha de pesquisa com propósito de captar e disseminar informações técnicas e tecnológicas, agregando maior valor destes subprodutos.

## **2.2. Resíduos Agroindustriais**

O grande objetivo dos últimos anos vem sendo em relação a minimização ou reaproveitamento de resíduos sólidos gerados nos diferentes processos industriais (NREL, 2004; Rosa et al., 2011).

O materiais agroindustriais, resíduos urbanos e madeiras de angiospermas e gimnospermas são provenientes das matérias-primas lignocelulósicas. Estas são as fontes renováveis mais abundantemente encontradas na natureza, contendo grande quantidade de compostos como celulose, hemicelulose, pectina e outros (Fernando et al., 2006; Silva 2010). As frações majoritárias são responsáveis por 97-99% de toda massa seca dos materiais.

Internamente, as fibrilas da fração celulósica, um polissacarídeo composto por glicose, encontram-se dispostas como espirais, de forma a conferir força e flexibilidade ao material (Hearle, 1963).

A hemicelulose, atua como um elo químico entre a celulose e a lignina, apresentando natureza heteropolissacarídica ramificada, formada, principalmente, por blocos de construção de pentoses (xilose, raminose e arabinose), hexoses (glicose, manose e galactose), ácidos urônicos (ácidos 4-O-metilglucurônico e galacturônico) e radicais acetila (Gírio et al., 2010).

A lignina é um polímero aromático heterogêneo formado por ligações éter biologicamente estáveis, cuja função é aumentar a resistência da estrutura a ataques químicos e enzimáticos.

Porém, para que os materiais lignocelulosicos possam ser utilizados como materia prima para produção de subprodutos é necessário que seus componentes sejam separados. Nesta separação é fundamental a etapa de pré tratamento, que visa desorganizar o complexo celulósico. Estes processos podem ser térmicos, químicos, físicos, biológicos ou um conjunto destes, o que dependerá do grau de separação requerido e o fim de que se destina o processo (Ramos, 2000).

Devido à grande biodiversidade existente em seu território, o Brasil possui uma enorme variedade de resíduos agrícolas e agroindustriais cujo bioprocessamento é de grande interesse econômico. Como exemplo tem-se os resíduos provenientes de indústrias de papel e celulose, serrarias, usinas de açúcar e álcool e de unidades de produção agrícola (Ramos, 2000).

O resíduos provenientes da indústria de alimentos são fontes de matéria orgânica, servem como fonte de proteínas, enzimas e óleos essenciais, passíveis de recuperação e aproveitamento. Alguns exemplos destes resíduos são: casca, caroço, sabugo e outros. A baixo são citados alguns exemplos de resíduos agroindustriais:

- **Arroz:** farelo desengordurado. Resulta da extração de óleo para consumo humano. O rendimento pode ser estimado em 6,72% sobre o peso do produto com casca, a partir de

dados de ou em 86% sobre o peso do farelo de arroz. O farelo desengordurado pode ser utilizado em alimentação de animais.

- **Milho:** farelo (produção de fubá). A proporção sobre o peso dos grãos é de 11,6% de farelo, quando se trata de fubá comum e de 30% de farelo para fubá sem especificação (provavelmente, fubá mimoso),
- **Cana-de-açúcar:** bagaço. Resíduo do esmagamento da cana para extração de caldo visando a produção de açúcar ou de álcool, o bagaço representa 30% do peso dessa matéria-prima. Para Santana & Souza (1984), o rendimento do bagaço varia entre 18% e 28%. O bagaço contém alto teor de lignina, Cruz (1983). Seu aproveitamento como alimento para ruminantes tem sido analisado após ser submetido a diversos tratamentos (fermentação, vapor, agentes químicos, ensilagem, desidratação, peletização e peneiramento), Santana & Souza (1984). Algumas usinas paulistas têm testado seu uso na alimentação de bovinos, após cozimento sob pressão (hidrólise), em combinação com levedura excedente do processo de fermentação (fornecedora de proteína) e com melaço (energético). Os resultados são bons, já havendo esquema de fornecimento a criadores, no período de confinamento de bovinos. O coeficiente adotado no cálculo é de 27% sobre o peso da cana-de-açúcar.
- **Mandioca:** resíduo da produção de álcool. A utilização das raízes de mandioca, na produção de álcool, foi uma alternativa avaliada quando da crise do petróleo e posteriormente descartada por motivos econômicos. Se adotada, ensejaria, segundo Araújo Filho (1977), após o cozimento a vapor das raízes, a geração de resíduos sólidos, com possibilidade de utilização em rações. No preparo da matéria-prima, também, haveria resíduos na triagem do produto e na separação de parte da película da raiz. Os rendimentos não foram fornecidos.

### 2.3. Minério de Ferro

Entre todos os metais, o ferro é o mais produzido e o que está mais presente em nossas vidas. Trata-se de um dos elementos mais abundantes da crosta terrestre, porém, dificilmente será encontrado em sua forma nativa; são encontrados, principalmente, na forma de minerais. Contudo, dentre as formas minerais, somente os óxidos apresentam grande concentração de ferro (Walde, 1986; Cristie e Brathwaite, 1997).

Os principais minerais que contêm ferro são: hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), goethita ( $\text{FeO}/\text{OH}$ ) e siderita ( $\text{FeCO}_3$ ) (Cristie,1997). Alguns dos minérios de ferro e seus respectivos teores são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Minerais de ferro

Mineral	Fórmula Química	Teor de ferro (%)
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	72,4
Hematita	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	69,9
Goethita	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	62,9
Limonita	$2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	59,8
Ilmenita	$\text{FeTiO}_3$	36,8
Siderita	$\text{FeCO}_3$	48,2
Pirita	$\text{FeS}_2$	46,5
Pirrotita	$\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$	61,0

Fonte: Carvalho, et al., 2012

Devido às elevadas proporções de ferro encontradas em alguns destes minerais, o minério de ferro é a matéria prima fundamental para produção de aço e ferro fundido; 98% do minério produzido são utilizados para este fim, outras aplicações são as indústrias de ferro-ligas e cimento.

O minério de ferro brasileiro possui em sua composição, predominantemente os minerais hematita e quartzo. O principal depósito mineral de minério de ferro constituído por estes minerais são as formações ferríferas que, por esse motivo são denominadas itabiritos. Os minérios de ferro brasileiros são de elevado teor, em especial a hematita no Pará (60-67% Fe), que devido ao alto teor de ferro não precisa passar por processo de concentração. No entanto, os itabiritos (35-60% Fe), encontrados, predominantemente em Minas Gerais, apresentam o problema da baixa qualidade e precisam passar pelo processo de flotação para atingir os requisitos da indústria siderúrgica.

Atualmente, a indústria mineradora Brasileira ocupa posição de destaque no cenário mundial tanto em volume quanto em qualidade. Espera-se que em 2015, a expansão da produção do minério de ferro no Brasil chegará à capacidade de 751 milhões de toneladas ao ano. Isso tornará o Brasil líder absoluto no mercado mundial, além de favorecer a competitividade da mineração brasileira em termos de qualidade dos produtos (IBRAM,

2013). Para acompanhar esse crescimento é necessário investir no beneficiamento do minério, já que, Minas Gerais é o principal estado produtor de minério (72,5%), além também de ser, o estado, que apresenta minérios de baixo teor de ferro (DNPM, 2013; Smith e Salim, 2007). A Tabela 2 apresenta os principais estados brasileiros detentores de reserva de minério de ferro.

**Tabela 2.** Reservas Brasileiras de minério de ferro em 2013

Estados Brasileiros	Reservas de minério de Ferro, %	Teor de ferro, %
Minas Gerais	72,5	46,3
Mato grosso do sul	13,1	55,3
Pará	10,7	64,8

Fonte: DNPM, 2013

O beneficiamento do minério de ferro consiste das seguintes etapas: britagem, peneiramento, lavagem, classificação, concentração e pelletização. A finalidade do beneficiamento é modificar a granulometria, a concentração das espécies minerais que se deseja sem contudo alterar a identidade química ou as características físicas dos minerais. (Silva, 2004; DNPM, 2009). A granulometria do minério bruto após o beneficiamento é classificadas como granulados (acima de 6,3mm) e finos (sinterfeed – entre 0,15 e 6,3mm e pelletfeed – abaixo de 0,15mm). Os granulados são utilizados diretamente nos altos fornos. Os finos passam por processos de aglomeração (sinterização e pelletização), para posteriormente serem adicionados nos fornos de redução (DNPM, 2009).

No ano de 2013, as principais empresas produtoras de minério de ferro foram: VALE S/A (MG, MS e PA), Samarco Mineração S/A (50,0% VALE) (MG), Companhia Siderúrgica Nacional-CSN (MG), Mineração Usiminas (MG), Itaminas Comércio de Minérios (MG), MMX Sudeste Mineração (MG) e Anglo Ferrous Amapá Mineração (AP) que, juntas, foram responsáveis por 89,9% da produção. Por tipo de produto a produção se dividiu em: granulados (10,7%) e finos (89,3%), estes distribuídos em sinterfeed (64,2%) e pelletfeed (25,1%). A pelletização absorveu 59,3% da produção de minério do tipo pelletfeed (Brasileiro, 2013).



Modificadores ou reguladores são também componentes fundamentais na flotação. Na maioria dos sistemas de flotação a seletividade do processo requer a participação dessas substâncias, que podem ser orgânicas ou inorgânicas. As ações dos modificadores são diversas, destacando-se: ajustar o pH do sistema, controlar o estado de dispersão da polpa, facilitar e tornar mais seletiva a ação do coletor (função designada como ativação) e tornar um ou mais minerais hidrofílicos e imunes à ação do coletor, função essa conhecida como depressão (MAPA, 2006).

A flotação pode ser aplicada na separação de um elevado número de minerais, já que é possível a utilização de tratamentos químicos para modificar seletivamente as superfícies minerais, de modo a possibilitar as propriedades necessárias para a separação. Atualmente, este método é utilizado para diversas aplicações, como por exemplo, separar o cloreto de potássio (silvite) a partir de cloreto de sódio (sal-gema); separar o carvão de minerais formadores de cinzas; remoção de minerais de silicato de minérios de ferro; separação de silicatos minerais de fosfato; e até mesmo aplicações não-minerais, tal como, separação de tinta do papel reciclado. É particularmente útil para o processamento de minérios de grão fino que não são passíveis de concentração por gravidade convencional (Bensadoket al., 2007; Lima et al., 2008; Xiao Binget al., 2007).

Estima-se que somente para o minério de ferro mais de 60 milhões de toneladas de concentrados são produzidos pelo processo de flotação, ou seja, pelo processo de flotação reversa, no qual as partículas de minério de ferro são hidrofílicas e as dos minerais de sílica, hidrofobizadas.

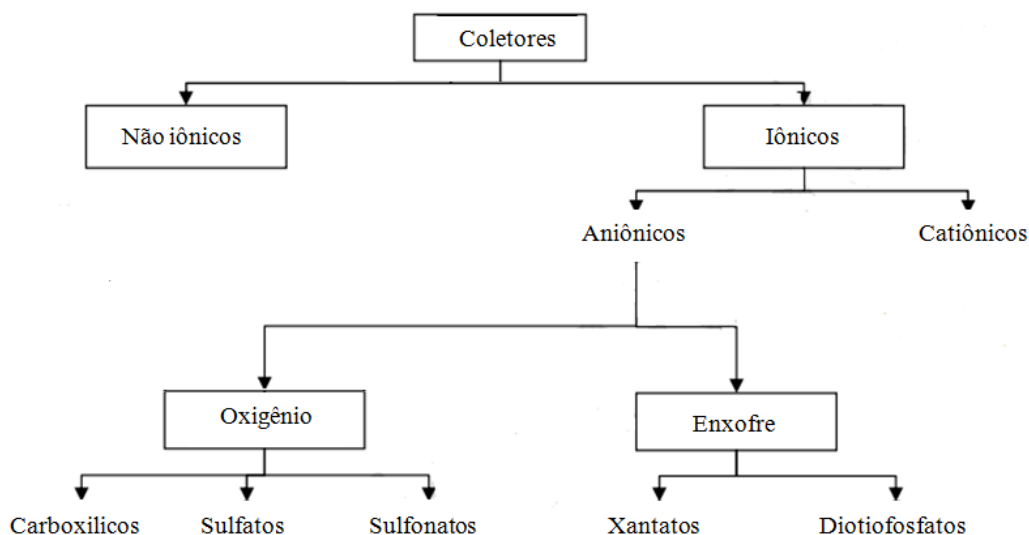
#### **2.4.1. Coletores**

Raramente as propriedades de misturas minerais em suspensão na água pura são adequadas para que a flotação ocorra com sucesso. Os produtos químicos são necessários para controlar tanto as hidrofobicidades relativas das partículas, quanto para manter as características da espuma adequadas. Há, portanto, muitos reagentes envolvidos no processo de flotação. A seleção desses reagentes deve depender, especificadamente, da mistura de minerais a ser tratado.

Os coletores, reagentes pertencentes à classe dos surfactantes, são utilizados para adsorver, seletivamente à superfície das partículas. Eles formam uma monocamada na superfície da partícula que faz essencialmente um filme fino de hidrocarbonetos hidrofóbicos.

Os coletores aumentam o ângulo de contato do mineral de modo que as bolhas irão aderir à sua superfície (Coelho et al., 1980).

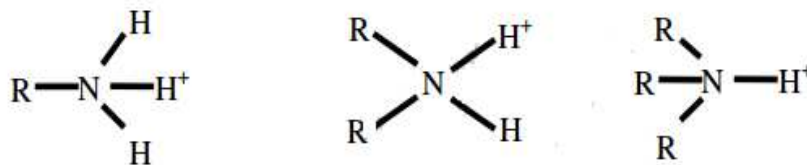
A classificação dos coletores geralmente é em função da sua carga iônica: eles podem ser não iônicos, aniônicos, ou catiônicos, como mostrado na Figura 3. Os coletores não iônicos são os óleos de hidrocarbonetos simples, enquanto que os coletores aniônicos e catiônicos são anfipáticos, ou seja, constituídos de uma parte polar que se liga seletivamente a superfície mineral, e uma parte não polar que se projeta de fora para dentro da solução e torna a superfície hidrofóbica. Dois tipos de ligações são possíveis para interação dos coletores à superfície do mineral, quimicamente (quimissorção), ou por forças físicas (adsorção física).



**Figura 3.** Tipos de coletores

#### 2.4.1.1. Coletores Catiônicos

Coletores catiônicos são compostos que possuem um grupo amina carregado positivamente (Figura 4) para acoplar às superfícies minerais. As aminas se ligam às superfícies minerais carregadas negativamente. Coletores catiônicos, portanto, têm essencialmente o efeito oposto de coletores aniônicos, que se ligam à superfície carregada positivamente. Eles são utilizados principalmente para a flotação de silicatos e determinados óxidos de metais raros, e para a separação do cloreto de potássio (silvite) a partir de cloreto de sódio (sal-gema).



**Figura 4.** Grupos de aminas, primária, secundária e terciária, que podem ser usados como coletores catiônicos.

Na flotação catiônica reversa, o coletor tradicionalmente utilizado é a eteramina, que também funciona como espumante. As aminas em meio aquoso sofrem ionização por protonação, e considera-se que o intervalo de pH de flotação utilizado para coletar a sílica dos minérios de ferro brasileiros está entre 9,5 e 10,5 (Araujo, 2006).

#### 2.4.1.2. Espumantes

Espumantes são compostos que atuam para estabilizar bolhas de ar, de modo que se mantenham bem dispersa na mistura, são responsáveis por formar uma camada de espuma estável que pode ser removida junto às impurezas. Os mais vulgarmente utilizados agentes espumantes são os álcoois, em particular CINM (metil isobutil carbinol, ou 4-metil-2-pentanol, um álcool alifático de cadeia ramificada), também é usado o polipropilenoglicol devido a sua versátilidade. Muitos outros agentes espumantes estão disponíveis, cresóis e óleos de pinheiro, mas a maioria deles é considerado obsoleto e não são tão amplamente utilizados como antigamente. Alguns trabalhos têm destacado água salgada (particularmente água do mar) como agente espumante, e o processo tem sido usado industrialmente na Rússia (Klassen e Mokrousov, 1963; Tyurnikova e Naumov, 1981).

#### 2.4.2. Depressores

Os depressores são substâncias capazes de inibir a ação do coletor e hidrofilar a superfície dos minerais que se destinam ao afundado. Dessa forma, os depressores aumentam a seletividade do processo. Eles podem ser produtos naturais ou modificados, normalmente possuem alto peso molecular. Os grupos polares e hidratados como -OH, -COOH, -N<sub>2</sub>H, -SO<sub>3</sub>H, -COH são responsáveis pela ação depressora, exemplo são: goma de guar, carboximetilcelulose, poliacrilamidas, lignossulfonato e ácido húmico.

Estes agentes vêm crescendo nos últimos anos na indústria mineradora (Monte, 2002). Apesar das diferenças existentes entre eles, como estruturas e grupos funcionais, todos apresentam algumas características comuns que sugerem mecanismos de adsorção semelhante como, cadeia hidrocarbônica capaz de formar interações hidrofóbicas, grande número de grupos hidroxila capazes de ionização e formação de ligações de hidrogênio e grupos polares hidratados capazes de interagir especificamente (Monte, 2002; Santos, 2006; Turrer, 2007). Entre os depressores orgânicos destacam-se os polissacarídeos, em especial o amido de milho (Peres, 2001).

## **2.5. Desempenho da Flotação**

Parâmetros importantes exigidos pelas siderúrgicas devem ser obedecidos, principalmente, porque o não cumprimento de determinadas especificações do minério de ferro pode acarretar em diminuição do preço de venda, aplicação de penalidades para o produtor e, além da quebra de confiança e perda de futuros contratos de compras.

As principais especificações que demonstram o desempenho da flotação são: o teor de ferro no concentrado, a recuperação metálica e o teor de rejeito (principalmente,  $\text{SiO}_2$ ) no concentrado.

O teor de ferro no concentrado é, sem dúvida, o parâmetro mais importante no tratamento mineral, e pode ser medido por titulação ou análise de Raios-X, tal como, os teores de impurezas no concentrado.

A recuperação metálica de ferro é fundamental para avaliar a eficiência do processo de flotação. Deve-se sempre procurar maximizá-lo para aumentar a produção de carga metálica por unidade de minério alimentado, tal que seja traduzida em maior lucratividade. Contudo, isso deve ser feito com o devido planejamento para que não haja perda de qualidade do produto final. Outra importante consequência do aumento da recuperação metálica de ferro é a diminuição do volume de material descartado como rejeito. O rejeito é descartado em bacias que possuem elevado custo de capital e operacional. Essas bacias, normalmente, possuem vida útil de muitos anos, logo, reduções na produção de rejeito são altamente significativas ao longo prazo.

Para que sejam atingidas as especificações de cada site, deve ser realizado um estudo preliminar, já que o equilíbrio entre a dosagem de coletor e depressor é o grande desafio da flotação. Um excesso ou a falta de algum reagente pode causar perda na qualidade do produto final.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. Material**

O minério de ferro utilizado em todos os experimentos foi obtido a partir de uma mina pertencente ao Quadrilátero Ferrífero, em Minas Gerais, Brasil. A análise de caracterização do minério bruto, foi realizada no R&D Center - Kemira Chemicals Brasil, em termos de granulometria, teor de ferro e outros (quartzo e traços de outros elementos).

A matéria-prima utilizada para a produção de XMC constitui um resíduo agroindustrial (RA) disponível em abundância. O RA foi caracterizado quimicamente no laboratório de Celulose e Papel da Universidade Federal de Viçosa, em termos de extrativos, carboidratos, lignina total (solúveis e insolúveis), ácidos urônicos, grupo acetil e cinzas e proteínas.

#### **3.2. Método**

Um estudo de otimização, com respeito às condições de extração de um biopolímero, foi desenvolvido para isolar um novo produto (XMC). A viabilidade do uso da tecnologia proposta neste estudo foi avaliada pelo desempenho da XMC atuando como um agente depressor na flotação catiônica do minério de ferro, de acordo com os parâmetros de qualidade exigidos. A XMC foi produzida através de vários tratamentos, seguindo um planejamento estatístico de composto central, e sendo caracterizado quimicamente em termos de carboidratos, lignina total (solúveis e insolúveis) e teor de cinzas. O procedimento de caracterização, extração, e a flotação do minério de ferro são descritos abaixo.

##### **3.2.1. Caracterização do resíduo agroindustrial**

Todas as análises realizadas para caracterização do resíduo seguiram metodologias convencionais, que estão apresentadas na Tabela 3. A composição química foi avaliada por meio de extração de diferentes sequências de solventes : (i) extração em etanol, (ii) extração em clorofórmio, e (iii) extração total (etanol/tolueno: etanol e água), utilizando o aparelho de soxhlet. Por fim, o teor de proteína foi avaliada pelo método de Kjeldahl.

**Tabela 3.** Caracterização do RA

<b>Análises</b>	<b>Metodologias</b>
Carboidratos total	SCAN-CM 71:09
Lignina solúvel	Gomide and Demuner (1986)
Lignina Insolúvel	Tappi
Ácido urônico	Scoot (1979)
Grupos acetil	Solar et al. (1987) adapted
Conteúdo de cinzas	Tappi T211 om-93

### 3.2.2. Caracterização de minério de ferro

A granulometria do minério de ferro foi avaliada usando peneiras vibratórias com aberturas de: 1000, 500, 250, 125, 63, e 45  $\mu\text{m}$ , durante 10 min. A identificação da fase cristalinas foi determinada usando o método do pó, por meio do equipamento difratômetro de raio X (PANalytical, modelo X'Pert PRO com detector X'Celerator) através da comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PDF2 do ICDD - International Centre for Diffraction Data (2003) e PAN-ICSD – PANalytical Inorganic Crystal Structure Database (2007). A hematita foi determinada por titulação, o quartzo e elementos traços ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , P, Mn,  $\text{TiO}_2$ , CaO, MgO) denominados de "outros", foi obtido através da subtração da hematita ( $\text{Fe}_2 * 1,43$ ) e a perda de ferro ( $100\% - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{PPC}$ ). A densidade de minério de ferro foi determinada pelo método do picnômetro.

### 3.2.3. Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR)

A XMC foi produzida através de vários tratamentos seguindo o Delineamento Composto Central Rotacional (DCCR),  $2^4$  com 8 pontos axiais e 12 repetições no ponto central, sendo cada um dos  $n = 36$  pontos, a média de duas determinações. Quatro fatores quantitativos (variáveis independentes) foram avaliados e os valores são apresentados na Tabela 4, e na Tabela 5 são apresentadas as condições utilizadas no estudo.

As variáveis  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  e  $x_4$  são classificadas como variáveis codificadas. O levantamento bibliográfico, foi crucial a fim de selecionar as principais variáveis que influenciam o processo de produção da XMC.

**Tabela 4.** Valores projetados para cada variável independente \*

Variáveis	X	Níveis				
		-2	-1	0	1	2
pH	X <sub>1</sub>	8	9	10	11	12
Temperatura (°C)	X <sub>2</sub>	65,0	72,5	80,0	87,5	95,0
Peróxido de hidrogênio (kg/t)	X <sub>3</sub>	0	1,5	3	4,5	6
Tempo (h)	X <sub>4</sub>	1	3	5	7	9

\*Variáveis codificadas:  $x_1 = \frac{X_1 - 10}{1}$ ;  $x_2 = \frac{X_2 - 80}{7,5}$ ;  $x_3 = \frac{X_3 - 3}{1,5}$ ;  $x_4 = \frac{X_4 - 5}{2}$

**Tabela 5.** Pontos do delineamento com as condições realizadas

Tratamento	Repetição	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>
1	1	9	72,5	1,5	3	-1	-1	-1	-1
2	1	11	72,5	1,5	3	1	-1	-1	-1
3	1	9	87,5	1,5	3	-1	1	-1	-1
4	1	11	87,5	1,5	3	1	1	-1	-1
5	1	9	72,5	4,5	3	-1	-1	1	-1
6	1	11	72,5	4,5	3	1	-1	1	-1
7	1	9	87,5	4,5	3	-1	1	1	-1
8	1	11	87,5	4,5	3	1	1	1	-1
9	1	9	72,5	1,5	7	-1	-1	-1	1
10	1	11	72,5	1,5	7	1	-1	-1	1
11	1	9	87,5	1,5	7	-1	1	-1	1
12	1	11	87,5	1,5	7	1	1	-1	1
13	1	9	72,5	4,5	7	-1	-1	1	1
14	1	11	72,5	4,5	7	1	-1	1	1
15	1	9	87,5	4,5	7	-1	1	1	1
16	1	11	87,5	4,5	7	1	1	1	1
17	1	8	80	3	5	-2	0	0	0
18	1	12	80	3	5	2	0	0	0
19	1	10	65	3	5	0	-2	0	0
20	1	10	95	3	5	0	2	0	0
21	1	10	80	0	5	0	0	-2	0
22	1	10	80	6	5	0	0	2	0
23	1	10	80	3	1	0	0	0	-2
24	1	10	80	3	9	0	0	0	2
25	1	10	80	3	5	0	0	0	0
25	2	10	80	3	5	0	0	0	0
25	3	10	80	3	5	0	0	0	0
25	4	10	80	3	5	0	0	0	0
25	5	10	80	3	5	0	0	0	0
25	6	10	80	3	5	0	0	0	0
25	7	10	80	3	5	0	0	0	0
25	8	10	80	3	5	0	0	0	0
25	9	10	80	3	5	0	0	0	0
25	10	10	80	3	5	0	0	0	0
25	11	10	80	3	5	0	0	0	0
25	12	10	80	3	5	0	0	0	0

X<sub>1</sub> = pH; X<sub>2</sub> = Temperatura (°C); X<sub>3</sub> = Carga de peróxido de hidrogênio (kg/t); X<sub>4</sub> = Tempo.

O modelo completo de segunda ordem considerando o DCCR com as variáveis originais é:

$$Y_i = \beta_0 + \beta_1 X_{1i} + \beta_2 X_{2i} + \beta_3 X_{3i} + \beta_4 X_{4i} + \beta_5 X_{1i}^2 + \beta_6 X_{2i}^2 + \beta_7 X_{3i}^2 + \beta_8 X_{4i}^2 + \beta_9 X_{1i} X_{2i} + \beta_{10} X_{1i} X_{3i} + \beta_{11} X_{1i} X_{4i} + \beta_{12} X_{2i} X_{3i} + \beta_{13} X_{2i} X_{4i} + \beta_{14} X_{3i} X_{4i} + e_i$$

Onde:

$i = 1, 2, \dots, n$ ;

$\beta_j$  com  $j = 0, 1, 2, \dots, p$  são parâmetros a serem estimados;

$e_i$  é o erro aleatório suposto normal e independentemente distribuído com média zero e variância  $\sigma^2$ .

As variáveis respostas (variáveis dependentes) analisadas são definidas a seguir:

$Y_1$ : Rendimento, (%);

$Y_2$ : Conteúdo de ferro no concentrado (Fe CO), (%);

$Y_3$ : Conteúdo de ferro no rejeito (Fe RJ), (%);

$Y_4$ : Conteúdo de sílica no concentrado ( $SiO_2$  CO), (%);

$Y_5$ : Conteúdo de sílica no rejeito ( $SiO_2$  RJ), (%);

$Y_6$ : Recuperação metálica de ferro (RFe), (%);

$Y_7$ : Recuperação mássica (RM), (%);

$Y_8$ : Perda de Fe, (%).

O esquema da análise de variância da regressão com o teste para falta de ajustamento está apresentado na Tabela 6. Nos testes, tanto para regressão quanto para falta de ajustamento foi utilizado o erro puro como denominador da estatística F.

**Tabela 6.** Esquema da análise de variância da regressão com o teste para falta de ajustamento considerando o modelo completo

Fonte de Variação	Graus de Liberdade (GL)	Soma dos Quadrados (SQ)	Quadrado médio (QM)	Valor F
Regressão	p	SQReg.	QMReg.	QMReg./QMR
Resíduo da regressão	$n - p - 1$	SQRR	QMRR	
Falta de ajustamento	$I^* - p - 1$	$SQRR - SQR$	$\frac{SQRR - SQR}{I^* - p - 1}$	QMFA/QMR
Resíduo (Erro Puro)	$n - I^*$	SQR	QMR	
Total	$n - 1$	SQTotal		

$I^* = 25$  (número de tratamentos);  $n = 36$ .

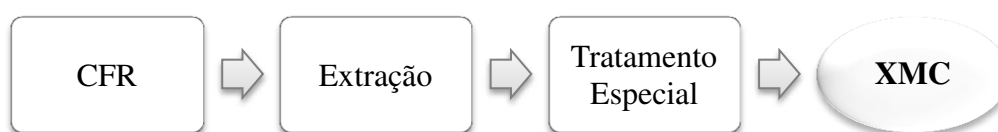
Neste caso, em que a soma dos quadrados de tratamentos é decomposta em soma de quadrados da regressão mais a soma de quadrados para falta de ajustamento, o coeficiente de determinação ( $R^2$ ), expresso em porcentagem, foi obtido pela seguinte expressão:

$$R^2 = \frac{SQ \text{ Regressão}}{SQ \text{ Tratamentos}} \times 100$$

A partir do modelo completo, selecionou-se a melhor equação ajustada com base nos seguintes critérios estatísticos: regressão significativa, coeficiente de regressão significativa, falta de ajustamento não significativa, coeficiente de determinação e análise de resíduos. O nível de significância adotado foi de até 10% de probabilidade.

### 3.2.4. Produção e Caracterização da XMC

Para a produção da XMC, o tratamento é basicamente o processo, como mostrado na Figura 5. Em primeiro lugar, os produtos extraíveis do RA são removidos utilizando etanol, e em seguida um tratamento especial alcalino é aplicado, de acordo com a concepção experimental proposto na Tabela 7. A condição apropriada para produzir a XMC foi definida avaliando a carga de peróxido de hidrogênio, pH, temperatura e tempo de reação. A moagem do RA foi realizada em moinho de Wiley (Star-Fortinox FT50) e a fração que passou pela peneira de 40 mesh e ficou retida na peneira de 60 mesh foi selecionada para análise.



**Figura 5.** Fluxograma geral para produção da XMC

Para os tratamentos apresentados na Tabela 7, foram utilizados 100g de RA. A dosagem de peróxido de hidrogênio foi aplicada segundo a variável independente  $X_3$ , enquanto que o controle de pH foi realizado de acordo com a variável independente  $X_1$ , a adição de NaOH foi dosada conforme o necessário, e a consistência foi fixada em 10%. O material foi homogeneizado manualmente em sacos de polietileno e posteriormente transferido para um banho de vapor com controle de temperatura, seguindo a variável

independente  $X_2$  (temperatura) e  $X_4$  (tempo). Ao final do tempo de solubilização, a XMC foi extraída por centrifugação e enviada para testes de flotação, agindo como um agente depressor do minério de ferro em flotação catiônica reversa.

### 3.2.5. Avaliação de flotação

#### (a) Recuperação Metálica de ferro (RFe)

A RFe representa a fração de ferro no concentrado em relação a alimentação.

$$RFe = \frac{C_{conc} * M_{conc}}{C_{alim} * M_{alim}}$$

Onde: M: Massa; C: concentração do mineral; Alim: alimentação; conc: Concentrado

#### (b) Recuperação Mássica (RM)

A RM representa a massa do concentrado em relação a massa de alimentação.

$$MR = \frac{M_{conc}}{M_{alim}} \times 100$$

Onde: M: Massa; Alim: alimentação; conc: Concentrado

#### (b) Perda de ferro (PFe)

É o oposto da RFe, e representa o material perdido para o rejeito. Ela pode ser calculada subtraindo, simplesmente, a recuperação metálica de ferro de 100%.

#### (d) Conteúdo de ferro (%)

Para a determinação de ferro foi utilizada a técnica de titulação; inicialmente o ferro é reduzido por estanho (II), cloreto ( $\text{SnCl}_2$ ). Uma amostra de minério de ferro de 0,100 g foi pesada em balança analítica e transferida para um Bequer de 250 mL. Em capela, 10 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl) e 3 mL de uma solução 0,25 mol/L de  $\text{SnCl}_2$  foram adicionados no Bequer, que foi aquecida até à ebulição para a eliminar a coloração amarelada do sistema (redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ ). Para garantir a redução completa do ferro, cerca de três gotas de solução de 0,25 mol/L de  $\text{SnCl}_2$  foram adicionadas.

Em seguida, 10 mL de uma solução de cloreto de mercúrio ( $\text{HgCl}_2$ ) 0,18 mol/L foram adicionadas, contribuindo para surgimento de um precipitado branco (sílica hidratada). Após o intervalo de tempo de 2 a 3 min, adicionou-se 25 mL da solução de Zimmermann Reinhardt, e o Bequer teve seu volume completado com água destilada até a marca de 250 mL. Em seguida, a titulação foi concluída com solução de permanganato de potássio 0,02 mol/L sob agitação constante. Os cálculos foram realizados segundo a equação:

$$\% Fe = Vg \times M \times Fc \times me \times 100/w$$

Onde:

Vg = Volume gasto de  $\text{KMnO}_4$ ; Fc = Fator de correção da solução de  $\text{KMnO}_4$ ;

me = Miliequivalentes de ferro 0,05585 ; w = Peso da amostra; M = Molaridade do  $\text{KMnO}_4$

A solução de Zimmermann Reinhardt foi preparada por adição de 70 g de  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em 500 mL de água destilada, 125 mL de ácido sulfúrico concentrado e 125 mL de ácido fosfórico. O volume foi completado para 1000 mL com água destilada.

#### **4. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

Como anteriormente descrito, neste estudo, a XMC, resíduo obtido de um resíduo agroindustrial, foi aplicada como agente depressor na flotação do minério de ferro, onde duas frações foram obtidas; o minério de ferro concentrado e impurezas do minério (rejeito). Estas duas frações foram analisadas de maneira crítica, a fim de especificar a qualidade do minério obtido.

Dessa forma, os resultados são discutidos em termos da relação entre as variáveis independentes (tempo, temperatura, pH e carga de peróxido de hidrogênio) e variáveis dependentes (rendimento, teor de ferro, teor de sílica, recuperação de ferro, recuperação de mássica e perda de ferro), a fim de determinar a melhor condição de extração da XMC, considerando-se a sua aplicação como um agente depressor do minério de ferro.

##### **4.1. Caracterização química das matérias primas utilizada**

As Tabelas 7 e 8 apresentam a caracterização do minério de ferro e do resíduo agroindustrial, respectivamente, utilizados neste estudo.

**Tabela 7.** Caracterização do minério de ferro em termos de conteúdo de ferro e impurezas e granulometria

Mina	Fe, %	Outros, %	PPC*	Granulometria			
				Tamanho da peneira (mesh)	Frequência simples (%)	Frequência acumulada, Retidos (%)	Frequência acumulada passante(%)
"X"	49,03	28,09	1,38	18	0,06	0,07	99,93
				35	0,22	0,29	99,71
				60	2,34	2,64	97,36
				120	18,77	21,41	78,59
				230	42,18	63,59	36,41
				325	11,49	75,08	24,92
				> 325	24,92	100,00	0,00

\*Perda por calcinação (PPC) - minério calcinado à 1000 °C por 1h.

**Tabela 8.** Caracterização química do RA

Composição, %	Amostras		
	Extrativos totais	Extração em etanol	Extração em clorofórmio
Arabinana	11,18	11,26	11,35
Galactana	2,95	3,06	3,11
Glucana	30,19	32,91	33,83
Xilana	16,43	16,90	17,00
Manana	0,68	0,71	0,70
Lignina Solúvel	6,80	7,51	8,54
Lignina Insolúvel	3,58	6,35	6,46
Ácidos urônicos	0,89	0,96	1,01
Grupos acetil	1,74	1,87	1,97
Extrativos	14,04	6,10	3,10
Cinzas	0,89	0,89	0,89
Proteínas*	10,63	11,47	12,05

\*Foi determinada pelo método Kjeldahl e convertida multiplicando pelo fator de conversão igual a 6,25

## 4.2. Delineamento experimental

Os experimentos foram realizados de acordo com o Delineamento Composto central rotacional (DCCR), onde foram avaliadas oito variáveis dependentes, a saber: rendimento, conteúdo de ferro no minério concentrado e no rejeito, conteúdo de sílica no minério

concentrado e no rejeito, recuperação de metálica, a recuperação de mássica e perda de ferro. Todas as variáveis dependentes mencionadas foram descritas acima (seção experimental). Cada variável dependente foi estudada a fim de se obter a influência das variáveis independentes sobre tais. A Tabela 9 mostra os resultados, os valores médios, para cada variável dependente, ou variável resposta.

**Tabela 9.** Valores médios de cada variável resposta, obtidos com a variação do pH (X<sub>1</sub>), Temperatura, °C (X<sub>2</sub>), Carga de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, kg/t (X<sub>3</sub>) e Tempo (X<sub>4</sub>) de acordo do DCCR estabelecido

Tratamento	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	X <sub>4</sub>	x <sub>1</sub>	x <sub>2</sub>	x <sub>3</sub>	x <sub>4</sub>	Variáveis, %							
									Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>	Y <sub>4</sub>	Y <sub>5</sub>	Y <sub>6</sub>	Y <sub>7</sub>	Y <sub>8</sub>
1	9	72,5	1,5	3	-1	-1	-1	-1	18,19	56,745	10,98	17,42	82,55	97,56	84,30	3,52
2	11	72,5	1,5	3	1	-1	-1	-1	57,97	64,21	9,30	6,47	85,98	95,67	73,05	5,11
3	9	87,5	1,5	3	-1	1	-1	-1	26,14	58,96	9,75	14,02	85,16	95,08	78,99	4,18
4	11	87,5	1,5	3	1	1	-1	-1	62,31	65,00	9,37	5,04	85,96	92,46	69,75	5,78
5	9	72,5	4,5	3	-1	-1	1	-1	21,42	56,92	16,56	17,09	75,03	93,62	80,65	6,54
6	11	72,5	4,5	3	1	-1	1	-1	52,06	64,15	8,90	6,62	86,62	94,84	72,49	4,99
7	9	87,5	4,5	3	-1	1	1	-1	41,19	65,29	8,95	5,23	86,40	94,16	70,98	5,30
8	11	87,5	4,5	3	1	1	1	-1	61,71	65,54	12,14	4,59	81,87	92,36	69,09	7,68
9	9	72,5	1,5	7	-1	-1	-1	1	34,96	67,38	11,87	1,96	82,13	91,83	66,56	8,09
10	11	72,5	1,5	7	1	-1	-1	1	61,72	63,75	8,53	7,16	86,62	92,94	71,48	4,96
11	9	87,5	1,5	7	-1	1	-1	1	32,42	67,60	13,60	1,49	79,69	90,13	65,37	9,61
12	11	87,5	1,5	7	1	1	-1	1	61,58	64,18	9,25	6,52	86,22	92,43	70,61	5,54
13	9	72,5	4,5	7	-1	-1	1	1	42,25	62,69	9,16	8,60	85,87	92,56	72,40	5,15
14	11	72,5	4,5	7	1	-1	1	1	62,63	64,27	10,55	7,29	84,01	92,44	70,52	6,34
15	9	87,5	4,5	7	-1	1	1	1	48,07	63,74	8,86	7,16	86,76	93,85	72,19	5,02
16	11	87,5	4,5	7	1	1	1	1	56,49	64,30	10,75	7,27	83,86	92,26	69,27	6,74
17	8	80	3	5	-2	0	0	0	15,98	54,87	12,95	20,28	80,60	95,06	84,94	3,98
18	12	80	3	5	2	0	0	0	77,91	61,88	11,10	9,83	82,87	96,00	76,06	5,42
19	10	65	3	5	0	-2	0	0	38,81	66,77	11,51	2,53	82,26	91,33	67,07	7,73
20	10	95	3	5	0	2	0	0	61,06	66,55	11,76	3,00	82,04	92,61	68,23	7,62
21	10	80	0	5	0	0	-2	0	56,11	64,07	10,17	6,61	84,22	93,45	71,52	5,91
22	10	80	6	5	0	0	2	0	60,46	65,18	9,33	5,21	86,04	94,79	71,30	5,46
23	10	80	3	1	0	0	0	-2	34,88	59,65	9,96	13,05	84,59	95,63	78,61	4,34
24	10	80	3	9	0	0	0	2	62,01	64,67	7,74	5,56	88,08	94,74	71,83	4,45
25	10	80	3	5	0	0	0	0	61,62	64,04	9,71	6,70	85,11	95,49	73,12	5,32

Y<sub>1</sub> = Rendimento de extração; Y<sub>2</sub> = teor de Fe no concentrado; Y<sub>3</sub> = Teor de Fe no rejeito; Y<sub>4</sub> = Teor de SiO<sub>2</sub> no concentrado; Y<sub>5</sub> = Teor de SiO<sub>2</sub> no rejeito, Y<sub>6</sub> = Recuperação metálica de ferro; Y<sub>7</sub> = Recuperação mássica; Y<sub>8</sub> = Perda de ferro.

No teste F, tanto para regressão quanto para falta de ajustamento, foi utilizado o QMResíduo (erro puro) como denominador. Vale ressaltar que é sempre desejável que o teste F para falta de ajustamento dê um resultado não significativo. No entanto, na maior parte dos casos o teste F para falta de ajustamento apresentou um resultado significativo, porém, mesmo com essa restrição, o modelo testado foi o que melhor que se ajustou baseado em outros critérios, tais como: regressão significativa, coeficiente de regressão significativa, coeficiente de determinação e análise de resíduos.

#### 4.2.1. Rendimento - $Y_1$ variável dependente

A fim de estimar a variância residual (erro puro), uma análise de variância preliminar (ANOVA) foi realizada para cada variável avaliada. Os resultados da análise de variância da regressão com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 10.

**Tabela10.** Análise de variância com teste o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para o rendimento

Fonte de variação	GL	SQ	QM	Teste F
Regressão	14	7726,07021	551,86216	230904,67**
Resíduo da regressão	(21)	(292,12388)		
Falta de ajustamento	10	292,097587	29,209759	12221,66**
Resíduo (Erro Puro)	11	0,026292	0,002390	

\*\* (p < 0,01)  $F_{1\%}(14; 11) = 4,29$ ;  $F_{1\%}(10; 11) = 4,54$

A equação ajustada para rendimento é exibida abaixo:

$$\hat{Y}_1 = -1358,39597 + 131,37385**X_1 + 13,50544**X_2 + 17,60160**X_3 + 40,23161**X_4 - 4,43740**X_1^2 - 0,06560**X_2^2 - 0,71218**X_3^2 - 1,01560**X_4^2 - 0,19408**X_1X_2 - 2,16292**X_1X_3 - 1,32469**X_1X_4 + 0,10828**X_2X_3 - 0,18629**X_2X_4 + 0,14563**X_3X_4$$

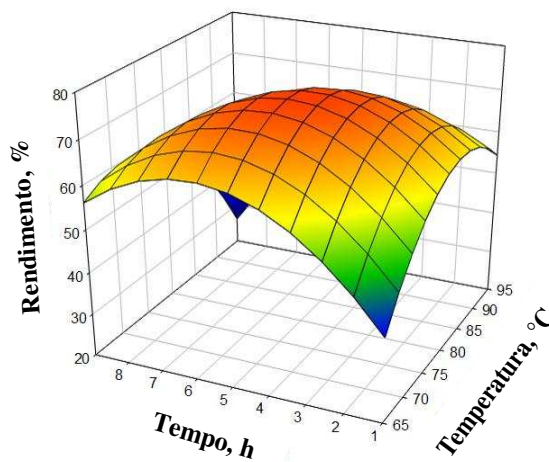
$$R^2 = 96,4\%; \quad ** p < 0,01$$

Como se pode observar, todos os coeficientes da regressão mostraram significância estatística ao nível de 1% de probabilidade (p < 0,01). Além disso, 96,4% da variação observada para o rendimento pode ser explicada pela equação de regressão ajustada, ou seja, pelas variáveis independentes (temperatura, tempo, pH e carga de peróxido de hidrogênio).

A variável independente que apresentou maior correlação simples (valor absoluto) com a rendimento foi pH ( $r = 0,7652$ ). As outras três variáveis independentes se correlacionaram na seguinte sequência: tempo ( $r = 0,2585$ ), a temperatura ( $r = 0,1897$ ), e carga de peróxido de hidrogênio ( $r = 0,0894$ ).

De acordo com a Figura 7 é possível verificar as regiões ótimas que assumem valores elevados de rendimento do processo, dentro de delineamento experimental. Além disso, a equação ajustada apresentada acima é capaz de prever as regiões em que seria possível obter resultados satisfatórios do rendimento do processo. Para obtenção da Figura 6 foi realizado um corte na superfície de resposta, onde se utilizou os pontos  $X_1 = 12$ ;  $X_3 = 0$ , escolhidos com base no melhor rendimento alcançado entre os tratamentos experimentais. A equação que descreve este corte na superfície está representada abaixo, onde a resposta  $\hat{Y}_1$  é a resposta estimada para o rendimento em função do tempo ( $X_4$ ) e temperatura ( $X_2$ ).

$$\hat{Y}_1 = -420,89537 + 11,17548X_2 + 24,33533X_4 - 0,06560X_2^2 - 1,01560X_4^2 - 0,18629X_2X_4$$



**Figura 6.** Gráfico da superfície de resposta que mostra o efeito da interação entre o tempo ( $X_4$ ) e temperatura ( $X_2$ ) sobre o rendimento de extração da XMC.

Como pode ser observado (Figura 7), existem pontos, próximos ao máximo, tanto para a variável temperatura quanto para o tempo, que promove valores elevados de rendimento, até certo valor crítico de ambos.

#### 4.2.2. Conteúdo de Ferro no concentrado do minério – Variável dependente $Y_2$

O resultado da análise de variância da regressão, do conteúdo de ferro no minério concentrado, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 11.

**Tabela 11.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para conteúdo de ferro no minério concentrado

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	11	240,31209	21,84655	36,77**
Resíduo da regressão	(24)	(43,225519)		
Falta de ajustamento	13	36,688176	2,822217177	4,75**
Resíduo (Erro Puro)	11	6,5363667	0,5942152	

\*\* (p < 0,01)  $F_{1\%}(11; 11) = 4,46$ ;  $F_{1\%}(13; 11) = 4,34$

A equação ajustada para conteúdo de ferro no concentrado do minério é exibida abaixo:

$$\widehat{Y}_2 = 141,48393 + 39,17568^{**}X_1 - 0,93450^{***}X_2 + 14,5009^{**}X_4 - 1,38661^{**}X_1^2 + 0,01217^{**}X_2^2 - 0,11009^{**}X_4^2 - 0,07679^{*}X_1X_2 - 0,80922^{**}X_1X_4 + 0,02099^{**}X_2X_3 - 0,04598^{**}X_2X_4 - 0,32694^{**}X_3X_4$$

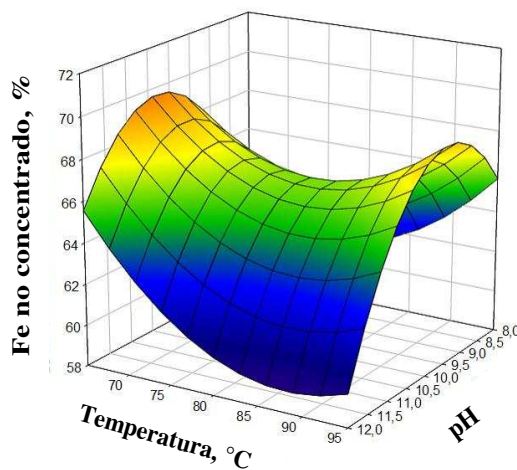
$$R^2 = 86,75\%; \quad ** p < 0,01; \quad * p < 0,05; \quad *** p < 0,10$$

Todos os coeficientes da regressão mostraram significância estatística. Por conseguinte, a equação de regressão apresentada foi a que melhor se ajustou aos dados.

A variável independente que apresentou maior correlação simples (valor absoluto) com o conteúdo de ferro no minério concentrado foi o tempo ( $r = 0,3774$ ). As outras três variáveis independentes correlacionaram na seguinte sequência: pH ( $r = 0,3648$ ), a temperatura ( $r = 0,1704$ ), e carga de peróxido de hidrogênio ( $r = 0,0157$ ). Para obtenção da Figura 7 foi realizado um corte na superfície de resposta, onde se utilizou os pontos  $X_3 = 1,5$  and  $X_4 = 7$ , escolhidos com base no melhor cenário para o conteúdo de ferro no minério concentrado, alcançado entre os tratamentos experimentais.

A equação que descreve o corte na superfície é representada a seguir, em que  $\widehat{Y}_2$  é o valor da resposta do conteúdo de ferro no minério concentrado em função do pH ( $X_1$ ) e da temperatura ( $X_2$ ).

$$\widehat{Y}_2 = -48,8048 + 33,51114X_1 - 1,22488X_2 - 1,38661X_1^2 + 0,01217X_2^2 - 0,07679X_1X_2$$



**Figura 7.** Gráfico da superfície de resposta que mostra o efeito da interação entre o pH ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) sobre o conteúdo de ferro no minério concentrado.

Pode ser observado (Figura 8) que, para ambos os extremos de temperature, alta e baixa, há um valor de pH intermédio, onde o valor do conteúdo de ferro no minério concentrado é alto. No entanto, para temperaturas intermediárias o conteúdo de ferro no minério concentrado é reduzido.

#### 4.2.3. Conteúdo de ferro no rejeito – variável dependente $Y_3$

O resultado da análise de variância da regressão, do conteúdo de ferro no rejeito, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 12.

**Tabela 12.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para o conteúdo de ferro no rejeito

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	11	59,54208	5,41292	130,46**
Resíduo da regressão	(24)	(35,86321)		
Falta de ajustamento	13	35,40680889	2,723600769	65,64**
Resíduo (Erro Puro)	11	0,45640000	0,04149091	

\*\* (p < 0,01)  $F_{1\%}(11; 11) = 4,46$ ;  $F_{1\%}(13; 11) = 4,34$

A equação ajustada para conteúdo de ferro no rejeito é exibida abaixo:

$$\widehat{Y}_3 = 225,14791 - 21,53253**X_1 - 2,49555**X_2 - 1,62427**X_4 + 0,60333**X_1^2 + 0,00899**X_2^2 - 0,04760**X_4^2 + 0,09700*X_1X_2 + 0,36529**X_1X_3 - 0,03077**X_2X_3 + 0,03283**X_2X_4 - 0,22976**X_3X_4$$

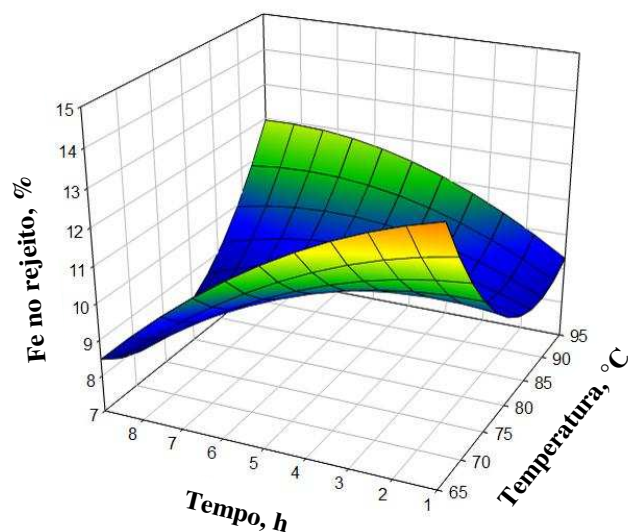
$$R^2 = 62,71\%; \quad ** p < 0,01$$

Como se pode observar todos os coeficientes da regressão foram estatisticamente significativas em nível de 1% de probabilidade (p < 0,01).

A variável independente que apresentou correlação simples (valor absoluto) superior com o conteúdo de ferro no rejeito foi o pH (r = -0,3060). As outras três variáveis independentes apresentaram correlação na seguinte sequência: tempo (r = -0,1634), temperatura (r = -0,0560), e carga de peróxido de hidrogênio (r = 0,0322).

Para obtenção da Figura 8 foi realizado um corte na superfície de resposta, onde se utilizou os pontos  $X_1 = 10$  e  $X_3 = 3$ , escolhido com base no menor teor de ferro presente no rejeito, conseguido entre os tratamentos experimentais. A equação que descreve este corte na superfície é apresentada a seguir, em que  $\widehat{Y}_3$  é o valor da resposta do conteúdo de ferro no rejeito em função do tempo ( $X_4$ ) e da temperatura ( $X_2$ ).

$$\widehat{Y}_3 = 81,11431 - 1,61786X_2 - 2,31355X_4 + 0,00899X_2^2 - 0,0476X_4^2 + 0,03283X_2X_4$$



**Figura 8.** Gráfico da superfície de resposta que mostra o efeito da interação entre o tempo ( $X_4$ ) e temperatura ( $X_2$ ) sobre o conteúdo de ferro no rejeito.

Como pode ser observado (Figura 8), temperaturas elevadas e tempo de reação mais curto promove menor teor de ferro no rejeito. Além disso, baixas temperaturas e tempo de reação mais curto atinge alto teor de ferro no rejeito, o que não é desejado.

#### 4.2.4. Conteúdo de sílica no concentrado do minério de ferro – variável dependente $Y_4$

O resultado da análise de variância da regressão, do conteúdo de sílica no concentrado do minério de ferro, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 13.

**Tabela 13.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para o conteúdo de sílica no concentrado do minério de ferro

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	11	521,13208	47,37564	39,83*
Resíduo da regressão	(24)	(83,92002)		
Falta de ajustamento	13	70,8350533	5,448850254	4,58*
Resíduo (Erro Puro)	11	13,0849667	1,1895424	

\* ( $p < 0,05$ )  $F_{5\%}(11; 11) = 4,46$ ;  $F_{5\%}(13; 11) = 4,34$

A equação ajustada para conteúdo de sílica no concentrado do minério é exibida a seguir:

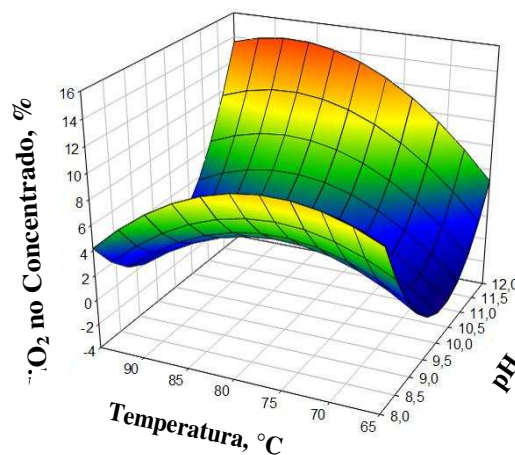
$$\widehat{Y}_4 = 312,36487 - 58,25510^{**}X_1 + 1,39072^{***}X_2 - 21,88734^{**}X_4 + 2,07531^{**}X_1^2 - 0,01773^{**}X_2^2 + 0,15945^{**}X_4^2 + 0,10875^{*}X_1X_2 + 1,25219^{**}X_1X_4 - 0,03043^{**}X_2X_3 + 0,06729^{**}X_2X_4 - 0,4902^{**}X_3X_4$$

$$R^2 = 88,03\%; \quad ** p < 0,01; \quad * p < 0,05; \quad *** p < 0,10$$

Todos os coeficientes de regressão mostraram significância estatística. Por conseguinte, a equação de regressão apresentada foi a que melhor se ajustou aos dados. A variável independente que apresentou correlação simples (valor absoluto) superior com o teor de sílica no concentrado do minério de ferro foi o tempo ( $r = -0,3652$ ). As outras três variáveis independentes correlacionaram na seguinte sequência: pH ( $r = -0,35609$ ), temperatura ( $r = -0,1689$ ), e carga de peroxide de hidrogênio ( $r = 0,0081$ ).

A Figura 9 foi obtida realizando um corte na superfície de resposta, através da substituição de  $X_3 = 1,5$  e  $X_4 = 7$ , escolhidos com base na melhor resposta alcançada em termos de teor de ferro no concentrado entre os tratamentos experimentais. A equação que descreve este corte na superfície é apresentada a seguir, em que  $\widehat{Y}_4$  é o valor da resposta do teor de sílica no concentrado do minério de ferro em função do pH ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ).

$$\widehat{Y}_4 = 172,11141 - 49,4898X_1 + 1,816105X_2 + 2,07531X_1^2 - 0,01773X_2^2 + 0,10875X_1X_2$$



**Figura 9.** Gráfico da superfície de resposta que mostra o efeito da interação entre o pH ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) sobre o conteúdo de sílica no concentrado do minério de ferro.

Pode ser visto que valores intermediários do pH tem efeito sobre a diminuição do teor de sílica no concentrado do minério de ferro. No entanto, a temperatura mostra um

comportamento diferente. Para valores baixos de pH a temperatura possui efeito mais pronunciado, levando ao aumento do teor de sílica no concentrado do minério de ferro. Da mesma forma, alta temperatura e pH elevado, também acarreta o aumento do teor de sílica no concentrado do minério de ferro. Vale ressaltar que a sílica é uma impureza do minério de ferro, de modo que uma alta concentração desse mineral no minério de ferro não é desejável.

#### 4.2.5. Conteúdo de sílica no rejeito – variável dependente $Y_5$

Nenhum modelo se ajustou aos dados, de maneira que a regressão, mesmo para o modelo completo, foi não significativa ( $p > 0,10$ ). A resposta média foi  $\hat{Y} = \bar{Y} = 84,15\%$ .

#### 4.1.6. Recuperação de ferro – variável dependente $Y_6$

O resultado da análise de variância da regressão, da recuperação de ferro, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 14.

**Tabela 14.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para recuperação de ferro

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	6	65,52432	10,92072	7,52 <sup>**</sup>
Resíduo da regressão	(29)	(49,52077)		
Falta de ajustamento	18	33,5475689	1,863753889	1,28 <sup>NS</sup>
Resíduo (Erro Puro)	11	15,9732000	1,4521091	

<sup>\*\*</sup>( $p < 0,01$ )  $F_{1\%}(6; 11) = 5,07$ ; <sup>NS</sup>( $p > 0,05$ )  $F_{5\%}(18; 11) = 2,67$

NS = não significativo

Neste caso, o teste para falta de ajustamento deu um resultado não significativo, o que é desejável.

A equação ajustada para recuperação de ferro é exibida abaixo:

$$\hat{Y}_6 = -17,71546 + 2,93313^{**}X_2 + 0,37035^{NS}X_3 - 0,99583X_4 - 0,01855^{**}X_2^2 - 0,22477X_3^2 + 0,19938^{***}X_3X_4$$

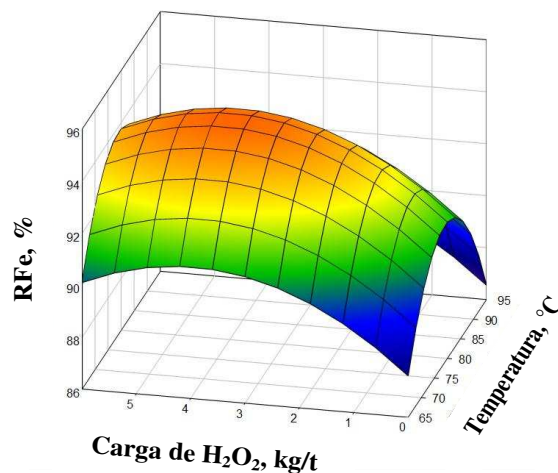
$$R^2 = 66,14\%; \quad ** p < 0,01; \quad * p < 0,05; \quad *** p < 0,10$$

A variável independente que apresentou maior correlação simples (valor absoluto) com a recuperação de ferro foi o tempo ( $r = -0,3633$ ). As outras três variáveis independentes correlacionaram na seguinte sequência: temperatura ( $r = -0,1174$ ), pH ( $r = -0,0287$ ) e carga de peróxido de hidrogênio ( $r = 0,0128$ ).

A Figura 10 foi obtida realizando um corte na superfície de resposta, através da substituição de  $X_4 = 7$ , escolhidos com base na melhor resposta alcançada em termos de teor de ferro no concentrado entre os tratamentos experimentais.

A equação que descreve este corte na superfície está apresentada abaixo, onde a resposta  $\widehat{Y}_6$  é a resposta estimada para o valor recuperação de ferro em função da temperatura ( $X_2$ ) e da carga de peróxido de hidrogênio ( $X_3$ ). A variável independente pH não faz parte da equação ajustada, de forma que esta variável não possui influência significativa sobre a resposta, recuperação de ferro.

$$\widehat{Y}_6 = -24,6863 + 2,93313X_2 + 1,76601X_3 - 0,01855X_2^2 - 0,22477X_3^2$$



**Figura 10.** Gráfico de superfície de resposta que mostra o efeito da temperatura ( $X_2$ ) e da carga de peróxido de hidrogênio ( $X_3$ ) sobre a recuperação metálica de ferro (RFe).

Como se pode observar, derivando a equação ajustada, como uma função de carga de peróxido de hidrogênio e temperatura, obtém-se 3,93 kg/t e de 79,1 °C, respectivamente, que promovem uma resposta máxima de recuperação metálica de ferro de 94,73%.

#### 4.2.7. Recuperação mássica – variável dependente $Y_7$

O resultado da análise de variância da regressão, da recuperação mássica, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 15.

**Tabela 15.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para recuperação mássica

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	14	544,31337	38,87953	155,2077**
Resíduo da regressão	(21)	(86,58903)		
Falta de ajustamento	10	83,83353	8,383353	33,4664**
Resíduo (Erro Puro)	11	2,7555000	0,2505000	

\*\* (p < 0,01) F<sub>1%</sub> (14; 11) = 4,29; F<sub>1%</sub> (10; 11) = 4,54

A equação ajustada para recuperação mássica é exibida abaixo:

$$\begin{aligned} \widehat{Y}_7 = & 228,79634 - 45,036045^{**}X_1 + 3,35022^{**}X_2 + 2,73417^{***}X_3 - 20,70448^{**}X_4 \\ & + 1,65812^{**}X_1^2 - 0,02763^{**}X_2^2 - 0,27306^{**}X_3^2 + 0,8453^{**}X_4^2 + 0,06300^{**}X_1X_2 \\ & - 0,18833^{*}X_1X_3 + 1,12187^{**}X_1X_4 - 0,02144^{***}X_2X_3 + 0,07567^{**}X_2X_4 \\ & + 0,48417^{**}X_3X_4 \end{aligned}$$

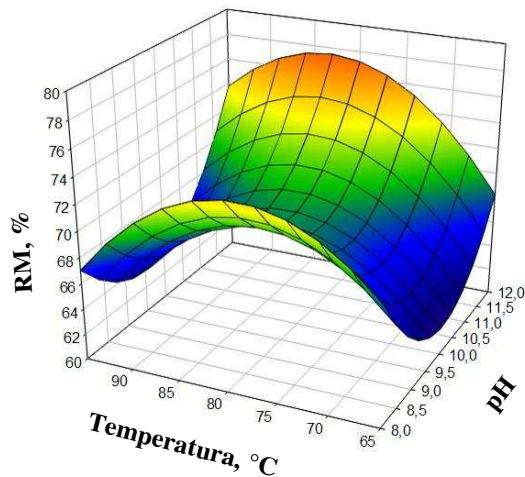
$$R^2 = 86,65\%; \quad ** p < 0,01; \quad * p < 0,05; \quad *** p < 0,10$$

Observe que todos os coeficientes foram significativos. Dessa maneira, a equação de regressão apresentada foi a que melhor se ajustou aos dados.

A variável independente que apresentou correlação simples (valor absoluto) superior com a recuperação mássica foi o tempo (r = -0,4426). As outras três variáveis independentes correlacionaram na seguinte sequência: pH (r = -0,3490), temperatura (r = -0,1859) e carga de peróxido de hidrogênio (r = -0,0241).

Para obtenção da Figura 11 foi realizado um corte na superfície de resposta, onde se utilizou o ponto X<sub>3</sub> = 1,5; X<sub>4</sub> = 7, escolhidos com base na melhor resposta alcançada em termos de recuperação mássica entre os tratamentos experimentais realizados. A equação que descreve este corte na superfície está apresentada a seguir, onde a resposta  $\widehat{Y}_7$  é a resposta estimada para o valor de recuperação mássica em função do pH (X<sub>1</sub>) e da temperatura (X<sub>2</sub>).

$$\widehat{Y}_7 = 96,5776 - 37,4654X_1 + 3,84775X_2 + 1,65812X_1^2 - 0,02763X_2^2 + 0,06300X_1X_2$$



**Figura 11.** Gráfico de superfície de resposta que mostra o efeito da interação entre pH ( $X_1$ ) e temperatura ( $X_2$ ) sobre a recuperação mássica (RM).

Pode ser observado (Figura 11) que a recuperação mássica é favorecida por valores altos de pH, e menos pronunciado em valores de pH intermediários. No entanto, a temperatura mostra um comportamento diferente. A temperatura, quando associada a valores de pH elevado, aumenta consideravelmente a recuperação mássica.

#### 4.2.8. Perda de ferro – variável dependente $Y_8$

O resultado da análise de variância da regressão, da perda de ferro, com o teste para regressão e falta de ajustamento está apresentado na Tabela 16.

**Tabela 16.** Análise de variância com o teste para falta de ajustamento da equação de regressão para perda de ferro

Fonte de variação	GL	SQ	QM	F
Regressão	12	35,80725	2,98394	226,84**
Resíduo da regressão	(23)	(16,82570)		
Falta de ajustamento	12	16,68100556	1,390083333	105,67**
Resíduo (Erro Puro)	11	0,14470000	0,01315455	

\*\* ( $p < 0,01$ )  $F_{1\%}(12; 11) = 4,40$

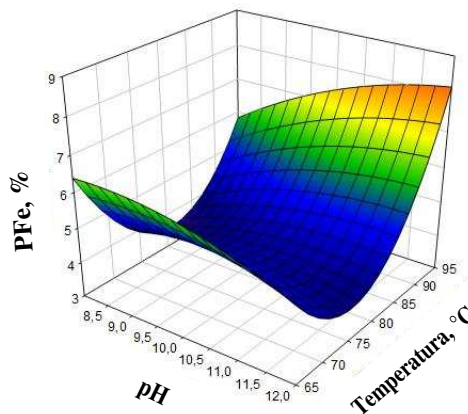
A equação ajustada para perda de ferro é exibida abaixo:

$$\begin{aligned} \widehat{Y}_8 = & 78,42205 - 2,05938**X_2 - 1,7155**X_3 + 3,90421**X_4 - 0,10006**X_1^2 \\ & + 0,01132**X_2^2 + 0,06190**X_3^2 - 0,04581**X_4^2 + 0,03040**X_1X_2 \\ & + 0,32384**X_1X_3 - 0,25882**X_1X_4 - 0,00950**X_2X_3 - 0,22646**X_3X_4 \\ R^2 = & 68,22\%; \quad ** p < 0,01 \end{aligned}$$

Todos os coeficientes da regressão mostraram significância estatística. Por conseguinte, a equação de regressão apresentada foi a que melhor se ajustou aos dados. A variável independente que apresentou correlação simples (valor absoluto) superior com a perda de ferro foi o tempo ( $r = 0,2411$ ). As outras três variáveis independentes correlacionaram na seguinte sequência: temperatura ( $r = 0,1387$ ), pH ( $r = 0,0734$ ), e carga de peróxido de hidrogênio ( $r = 0,0020$ ).

Para obtenção da Figura 12 foi realizado um corte na superfície de resposta, onde se utilizou os pontos  $X_3 = 1,5$ ;  $X_4 = 3$ , escolhidos com base na redução da perda de ferro atingida entre os tratamentos experimentais. A equação que descreve este corte na superfície está apresentada abaixo, onde a resposta,  $\widehat{Y}_8$  é o valor da resposta estimada de perda de ferro, em função do pH ( $X_1$ ) e da temperatura ( $X_2$ ). Como pode ser observado (Figura 13), obtêm-se baixos valores de perda de ferro em pH elevado e baixas temperaturas.

$$\widehat{Y}_8 = 86,2693 - 0,2907X_1 - 2,07363X_2 - 0,10006X_1^2 + 0,01132X_2^2 + 0,0304X_1X_2$$



**Figura 12.** O gráfico de superfície de resposta mostra o efeito da interação entre o pH ( $X_1$ ) e a temperatura ( $X_2$ ) sobre a perda de ferro (PFe).

As melhores condições de tratamento para a obtenção da XMC para sua aplicação como agente depressor na flotação do minério de ferro estão resumidas abaixo. Observando

que foram estudados os seguintes parâmetros de tratamento: pH (8, 9, 10, 11, e 12), o tempo (1, 3, 5, 7, e 9 h), temperatura (65, 80, 72,5, 87,5, e 95 °C), e carga de peróxido de hidrogênio (0, 1,5, 3, 4,5 e 6 kg /t).

- (a) Conteúdo de ferro no concentrado do minério de ferro: favorecido por longo tempo de reação, bem como valores intermediários de pH e baixas temperaturas.
- (b) Conteúdo de ferro no rejeito: os menores teores de ferro no rejeito foram alcançados quando valores elevados de pH foram obtidos, temperatura baixa e longo tempo de reação.
- (c) Conteúdo de sílica no concentrado: baixos teores de sílica no concentrado foram obtidos quando foram utilizados tempo longo de reação, adicionalmente valores de pH intermediários em pontos extremos de temperatura.
- (d) Recuperação metálica de ferro: Valores altos de recuperação de ferro foram obtidos usando curto tempo de reação e valores intermediários de temperatura e carga de peroxide de hidrogênio.
- (e) Recuperação mássica: Valores considerados bons de recuperação mássica foram alcançados usando curto tempo de reação, adicionalmente a valores elevados de pH e temperature.
- (f) Perda de ferro: a menor perda de ferro foi percebida, quando foram utilizados tempos de reacção longos, em adição aos baixos valores de pH em temperatura intermediária.

Vale a pena mencionar que as melhores condições para a obtenção da XMC, foram analisadas individualmente, dentro dos intervalos propostos nesse estudo. No entanto, de forma mais específica, foram descritas algumas condições para os parâmetros mais relevantes para o processo. O teor de ferro no concentrado e a perda de ferro são os parâmetros mais importantes exigidos industrialmente.

A partir da análise minuciosa dos gráficos e através da equação de regressão, as melhores condições obtidas para o ferro no concentrado foram: pH = 10; 9 h de reação; 72,5°C e 1,5kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; que correspondeu a uma resposta de 68,78% de ferro no concentrado. No entanto, a perda de ferro, através da mesma análise, obteve a seguinte condição: pH = 8,5; 82,5 °C; 3 h de reação; 1,5 kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> alcanando uma resposta de 1,49%

de perda de ferro para o rejeito. Contudo, é essencial traçar um paralelo entre estes parâmetros, de modo a determinar o melhor tratamento para a produção de XMC.

Sendo assim, é importante estar atento aos valores aceitáveis para cada um destes parâmetros, pois não será sempre possível obter resultados extremamente bons para todos os parâmetros testados. Assumindo a condição estabelecida para o teor de ferro no concentrado, a perda de ferro obtida foi igual a 7,11%, o que é aceito comercialmente. As demais respostas foram: 8,8% de ferro no resíduo, 91,2% de recuperação metálica de ferro, 63,3% de recuperação de ferro. O conteúdo de sílica no concentrado obtido uma resposta negativa no modelo, logo foi desconsiderada.

### **4.3. Estudo da caracterização química do Resíduo Agroindustrial e da XMC**

A composição de diferentes matérias-primas pode variar muito, devido à natureza complexa e heterogênea de biomassa. Diante disso, é de extrema importância a análise da composição química da matéria-prima estudada, pois quando realizada precisamente pode tornar a resposta para muitas questões a serem discutidas. Além dos principais constituintes da biomassa, como celulose, hemicelulose e ligninas, existem também os componentes secundários que podem incluir proteína, cinzas, ácidos orgânicos, e outros materiais não estruturais. Embora estes componentes, individuais representam apenas uma pequena fração da matéria-prima, a sua presença pode desenvolver um padrão significativo na operação de uma biorrefinaria em escala industrial.

#### **4.3.1. Caracterização do Resíduo Agroindustrial**

A Tabela 17 mostra a caracterização do RA em função da extração de diferentes solventes, além da comparação com algumas literaturas.

**Tabela 17.** Caracterização do RA

Amostra	Amido	Celulose	Hemicelulose	Proteína	Lignina Total	Cinzas
Extrativos Totais	0,00	29,74	35,63	8,29	10,38	0,89
Extrato em etanol	1,88	29,71	35,61	11,19	13,85	0,89
Extrato em clorofórmio	3,27	29,72	36,46	10,59	15,00	0,89
Literatura - Chanliaud, et al., 1995	10 a 25	15 a 25	40 a 50	-	-	-
Literatura - Schell, et al., 2004	15,7 a 25,6	10,3 a 14,4	36,3 a 37,9	8,3 a 9,7	9,9 a 16,6	0,9 a 1,0
Literatura - Kálmán, et al., 2006	21,3	15	37,1	14	-	1

Em geral, a composição química do RA obtida neste estudo é semelhante a outras caracterizações relatada por alguns autores (Chanliaud, et al., 1995; Schell, et al., 2004; Kálmán, et al., 2006). As porcentagens de hemicelulose, proteínas, lignina total e cinzas estão dentro da faixa usualmente encontrada (Tabela 17). Os valores que mais se distanciam da literatura são os teores de amido e celulose. Esta diferença pode ser atribuída a uma subestimação do teor de amido. Como observado, a porcentagem de amido deste estudo está inferior a citada pela literatura, enquanto que o oposto é observado para o teor de celulose. É bem sabido que as amostras que contêm alto teor de amido representam um desafio adicional, pois o amido também é hidrolisado em glicose através do método de hidrólise ácida (Sluiter et al., 2010). Uma vez que os carboidratos são analisados como monômeros, é confuso para separar glicose a partir de celulose e amido.

Além disso, outro comportamento que merece atenção foram os teores de lignina encontrados para cada uma das amostras de fibra de milho. Estes resultados demonstraram uma tendência de aumento para cada tipo de extração, na seguinte sequência: clorofórmio > etanol > total. Esta observação pode ser explicada devido à presença de proteína nas amostras causando interferência na análise (Sluiter et al., 2010; Peterson e Walde, 1932; Norman e Jenkins, 1934a; Norman e Jenkins, 1934; Norman, 1937). Segundo vários autores a proteína pode, potencialmente, interferir nas medições de lignina insolúvel, uma vez que a lignina é determinada gravimetricamente como resíduo insolúvel após a hidrólise ácida; e nem toda

fração de proteína na amostra é solúvel após hidrólise. A determinação da quantidade de proteína condensada com o resíduo insolúvel em ácido é difícil, visto que a proteína terá sido alterada durante a condensação. Tal informação pode apoiar explicações entre a diferença de proteína e teor de lignina de cada amostra.

#### **4.3.2. Caracterização química da XMC**

Os resultados já foram discutidos por meio de análise de regressão, considerando a melhor equação ajustada para as variáveis dependentes, aqui avaliadas, em função do pH, temperatura, carga de peróxido de hidrogênio e tempo. Porém, para complementar esta discussão é interessante entender a composição química da XMC. Esta análise química fornece informações, adicionais, a fim de compreender melhor o desempenho XMC numa flotação de minério de ferro. A Tabela 18 apresenta os principais componentes da XMC, tal como o rendimento da extração, quando aplicado a 100 g de resíduo. Além disso, com os resultados da Tabela 18 é possível relacionar o rendimento de extração e a extração de hemicelulose com as variáveis de especificação do minério, até agora estudadas. A Tabela 19 mostra essas comparações.

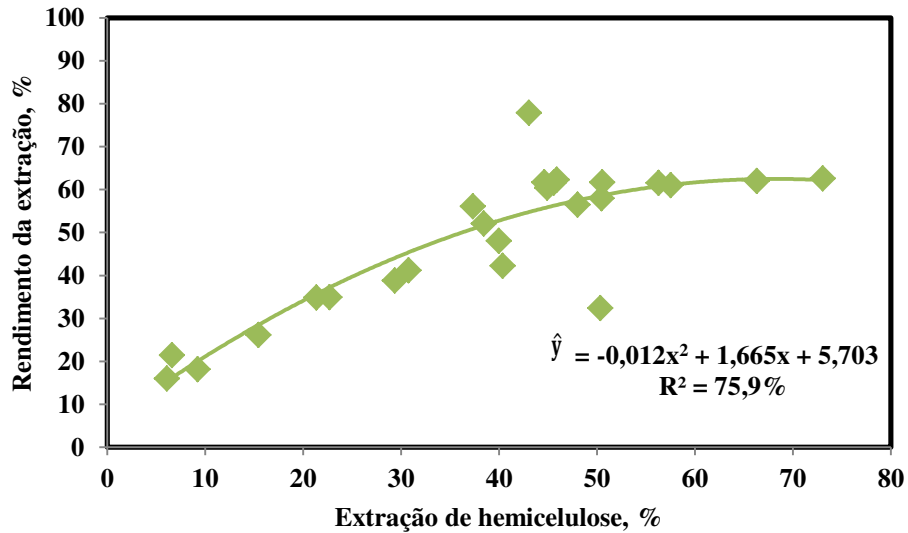
**Tabela18.** Caracterização química e rendimento de extração da XMC

Tratamento	Glucose	Outros açúcares	Lignina	Cinzas	Resíduo Agr.	Rendimento, %
1	10,97	20,98	19,74	13,92	100,00	18,19
2	2,66	47,15	13,80	10,73	100,00	57,97
3	8,59	26,77	21,05	11,48	100,00	26,14
4	1,49	41,81	13,35	10,83	100,00	62,31
5	12,50	12,53	17,15	11,79	100,00	21,42
6	3,28	47,83	10,45	10,67	100,00	52,06
7	5,68	41,30	15,44	9,12	100,00	41,19
8	2,08	39,68	12,77	11,13	100,00	61,71
9	5,30	33,63	15,30	8,63	100,00	34,96
10	2,80	49,38	13,90	10,79	100,00	61,72
11	0,86	46,35	13,68	7,89	100,00	32,42
12	2,15	46,70	11,49	11,67	100,00	61,58
13	6,59	39,91	14,17	8,49	100,00	42,25
14	2,26	43,78	13,15	11,18	100,00	62,63
15	2,46	45,60	15,55	8,26	100,00	48,07
16	1,89	44,91	13,15	11,45	100,00	56,49
17	9,38	12,77	17,75	13,28	100,00	15,98
18	11,94	49,34	26,00	19,18	100,00	77,91
19	3,04	34,72	16,89	10,08	100,00	38,81
20	5,08	39,73	16,11	7,66	100,00	61,06
21	4,79	41,04	14,95	8,42	100,00	56,11
22	1,40	46,70	14,19	9,16	100,00	60,46
23	5,18	28,09	18,85	13,87	100,00	34,88
24	1,35	49,06	11,70	9,10	100,00	62,01
25	0,70	47,23	14,05	8,46	100,00	61,64

**Tabela19.** Comparação entre o rendimento de extração da XMC, extração de hemicelulose e as especificações do minério de ferro

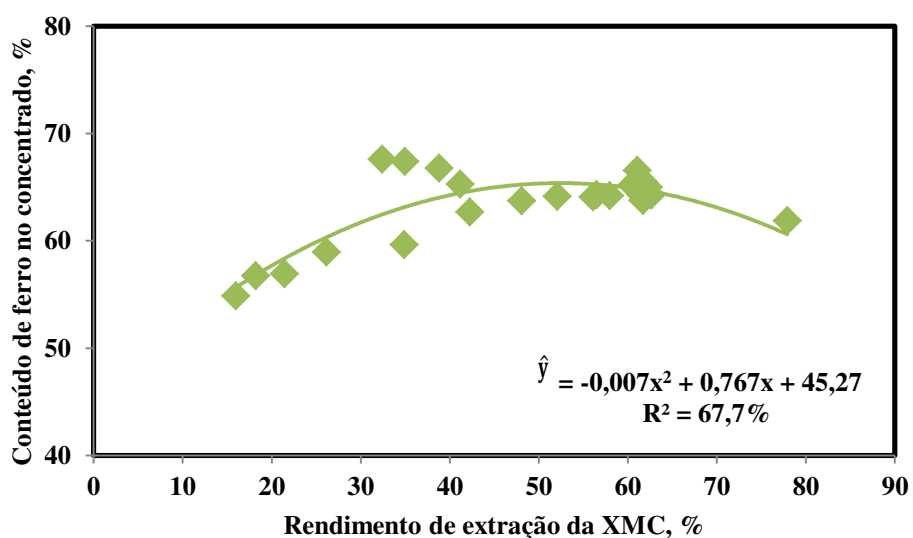
Tratamentos	Extração de hemicelulose, %	Rendimento, %	Fe (CO)	Fe (RJ)	SiO <sub>2</sub> (CO)	SiO <sub>2</sub> (RJ)	RFe	RM	Fe Loss
1	9,24	18,19	56,75	10,98	17,42	82,55	97,56	84,30	3,52
2	50,49	57,97	64,21	9,30	6,47	85,98	95,67	73,05	5,11
3	15,46	26,14	58,96	9,75	14,02	85,16	95,08	78,99	4,18
4	45,90	62,31	65,00	9,37	5,04	85,96	92,46	69,75	5,78
5	6,63	21,42	56,92	16,56	17,09	75,03	93,62	80,65	6,54
6	38,45	52,06	64,15	8,90	6,62	86,62	94,84	72,49	4,99
7	30,77	41,19	65,29	8,95	5,23	86,40	94,16	70,98	5,30
8	44,63	61,71	65,54	12,14	4,59	81,87	92,36	69,09	7,68
9	22,70	34,96	67,38	11,87	1,96	82,13	91,83	66,56	8,09
10	50,56	61,72	63,75	8,53	7,16	86,62	92,94	71,48	4,96
11	50,35	32,42	67,60	13,60	1,49	79,69	90,13	65,37	9,61
12	56,31	61,58	64,18	9,25	6,52	86,22	92,43	70,61	5,54
13	40,39	42,25	62,69	9,16	8,60	85,87	92,56	72,40	5,15
14	73,05	62,63	64,27	10,55	7,29	84,01	92,44	70,52	6,34
15	40,00	48,07	63,74	8,86	7,16	86,76	93,85	72,19	5,02
16	48,04	56,49	64,30	10,75	7,27	83,86	92,26	69,27	6,74
17	6,10	15,98	54,87	12,95	20,28	80,60	95,06	84,94	3,98
18	43,06	77,91	61,88	11,10	9,83	82,87	96,00	76,06	5,42
19	29,37	38,81	66,77	11,51	2,53	82,26	91,33	67,07	7,73
20	57,54	61,06	66,55	11,76	3,00	82,04	92,61	68,23	7,62
21	37,33	56,11	64,07	10,17	6,61	84,22	93,45	71,52	5,91
22	44,92	60,46	65,18	9,33	5,21	86,04	94,79	71,30	5,46
23	21,37	34,88	59,65	9,96	13,05	84,59	95,63	78,61	4,34
24	66,32	62,01	64,67	7,74	5,56	88,08	94,74	71,83	4,45
25	45,60	61,64	64,23	9,59	6,41	84,50	95,60	73,02	5,33

Pela Figura 14 nota-se que, quanto maior o rendimento de extração, maior é o teor de hemicelulose no extrato, até um ponto em que o rendimento tende a estabilizar - valores superiores a 50% de hemicelulose proporcionam um rendimento de cerca de 60%.



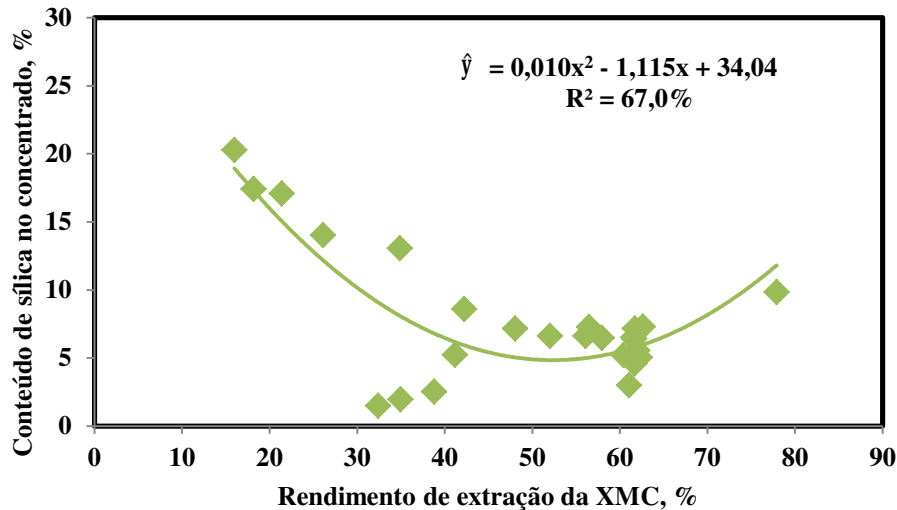
**Figura14.** Relação entre hemicelulose e rendimento de extração.

A Figura 15 refere-se à relação entre rendimento de extração e o teor de ferro no concentrado do minério, de modo que quanto maior o rendimento, até certo valor crítico (aproximadamente 50%), maior é o teor de ferro no concentrado do minério. Relacionando às Figuras 14 e 15; até 36% de extração de hemicelulose é significativo para melhoria do desempenho da XMC na flotação de minério de ferro, em termos de ferro no concentrado.



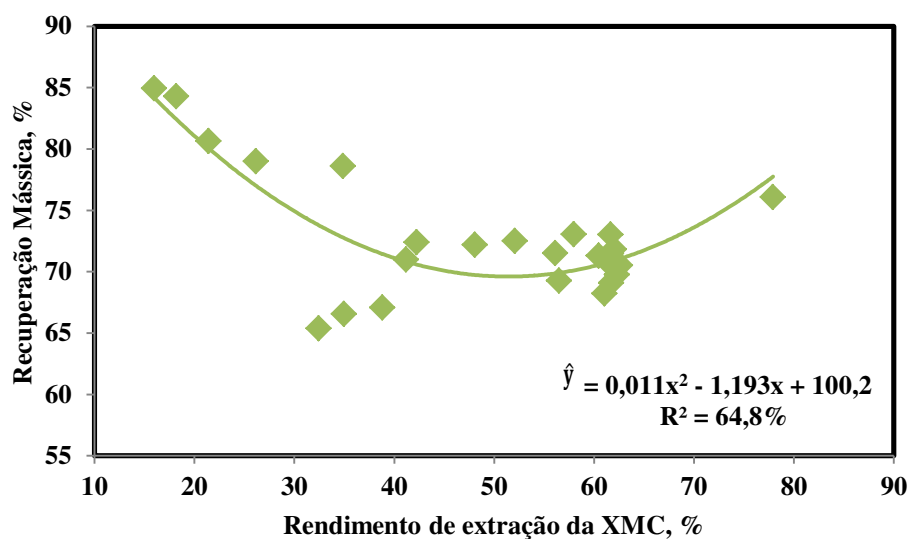
**Figura 15.** Relação entre rendimento de extração e teor de ferro no concentrado do minério de ferro.

A Figura 16, referente ao teor de sílica no minério concentrado, está de acordo com a afirmação anterior. Um alto teor de sílica em minério concentrado é indesejado, assim, existe um valor de rendimento da extração, tal que o conteúdo de sílica no minério concentrado é baixo; isto ocorre em rendimento próximo de 40%.



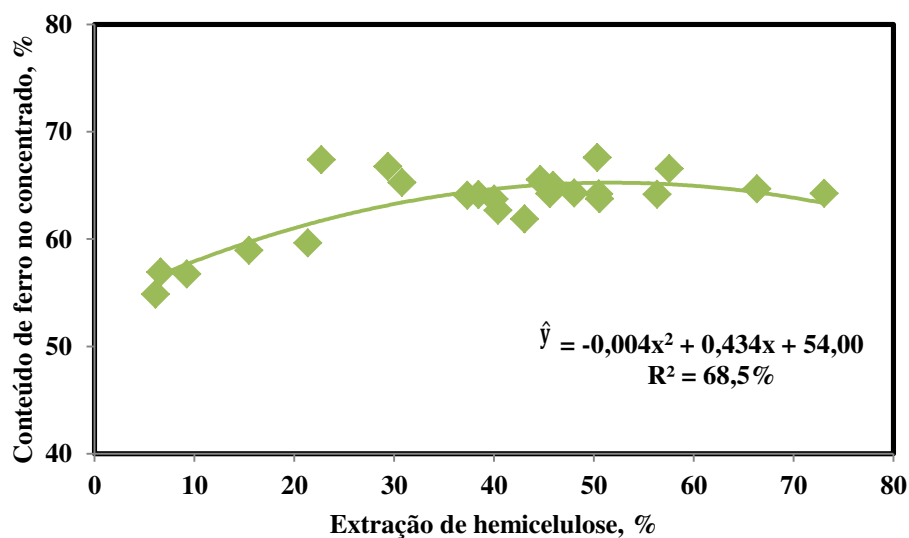
**Figura16.** Relação entre rendimento de extração e o conteúdo de sílica no minério concentrado.

A Figura 17 relaciona rendimento de extração com a recuperação mássica. É importante ter cuidado ao analisar este gráfico, pois leva a crer que em baixos rendimentos maior é a recuperação mássica; o que é errado. Na verdade, quando a recuperação mássica é muito elevada significa que parte das impurezas presente no minério bruto não foi devidamente removida para o rejeito durante o processo de flotação. Assim, para este caso, é esperado que a recuperação mássica atinja valores em torno de 60-70%; uma vez que o minério estudado continha 28,03% de impurezas, sendo o principal elemento a sílica. Dessa forma, a recuperação mássica em torno de 70% foi alcançada quando rendimento foi de 46-57%, o que corresponde a uma extração de hemicelulose na ordem de 31 a 47%.



**Figura 17.** Relação entre o rendimento de extração da XMC e a recuperação mássica.

A Figura 18 associa o conteúdo em hemicelulose no extrato com teor de ferro no minério concentrado, e analogamente para o rendimento, quanto maior o teor de hemicelulose, maior é o teor de ferro no minério concentrado.



**Figura18.** Relação entre extração de hemicelulose e o conteúdo de ferro no monério concentrado.

Resumindo, como o rendimento está intimamente relacionado com o teor de hemicelulose no extrato, foram observadas tendências semelhantes para cada variável analisada. Valores de rendimento e hemicelulose de 50% e 60%, respectivamente, fornecem o melhor cenário em que o melhor desempenho da XMC na flotação do minério de ferro é alcançado.

## 5. CONCLUSÃO

Neste estudo, foi possível obter a melhor correlação (valor absoluto) da produção da XMC associada com as variáveis independentes, a saber: pH, temperatura, tempo e carga de peróxido de hidrogênio. A variável independente que apresentou maior correlação: com o rendimento da extração foi o pH ( $r = 0,7652$ ); com o conteúdo de ferro no concentrado do minério foi o tempo ( $r = 0,3774$ ); com o conteúdo de ferro no rejeito foi o pH ( $r = -0,3060$ ); com o conteúdo de sílica no concentrado foi o tempo ( $r = -0,3652$ ); com a recuperação metálica de ferro foi o tempo ( $r = -0,3633$ ); com a recuperação mássica foi o tempo ( $r = -0,4426$ ); com a perda de ferro foi o tempo ( $r = 0,2411$ ).

Além disso, para cada variável de especificação do minério de ferro estudada foi possível obter, em termos gerais, a melhor condição de extração da XMC. Em geral, a melhor condição, respeitando as devidas prioridades de especificação do minério de ferro, destaca-se, de acordo com o intervalo estudado neste trabalho a seguinte condição: pH 10; 9 horas de reação; 72,5 °C e 1,5 kg/t de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, alcançando 68,78% de ferro no concentrado. Adicionalmente, foi avaliado a relação entre o rendimento de extração e o conteúdo de hemicelulose extraído no processo, relatando similaridade entre essas variáveis com cada especificação do minério analisada. Valores de rendimento e hemicelulose em torno de 50% e 60%, respectivamente, proporcionaram o melhor cenário para aplicação da XMC com agente depressor do minério de ferro.

## 6. REFERÊNCIAS

- Alecrim, José Duarte. Recursos Minerais do Estado de Minas Gerais. Belo Horizonte: Metanizing, 1982. 297 p.
- Araújo Filho, Acúrcio A. Obtenção de álcool anidro a partir da mandioca: possibilidades no Nordeste. Fortaleza, Banco do Nordeste do Brasil, 1977. 85 p.
- Araujo, A. C. et al. A flotação de minérios de ferro. In: CHAVES, A. P. (org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: flotação: o estado-da-arte no brasil. São Paulo: Signus, 2006. v. 4, p. 317-29.
- Araujo, A. C.; Peres, A. E. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. In: Chaves, A. P. (org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: flotação: o estado-da-arte no brasil. São Paulo: Signus, 2006. v. 4, p. 1-29.
- BNDES Setorial, vol 40, p.5-42. 2014.
- Brasileiro, B. M. (2001). Ferro, Quaresma, L.F. DNPM.
- Bulletin of the Institute of Mining and Metallurgy, No. 591, pp. 181-192
- Carvalho, P.S.L., Silva, M.M., Rocio, M.A.R., Moszkowicz, J. Minério de ferro (2012).
- COELHO, E. M. (1980) Estudos de dispersão e de floculação seletiva dos “finos” da usina de concentração de itabirito da Samarco. Relatório de Pesquisa. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte.
- Cristie, T., Brathwaite, B. (1997). "Mineral commodity " Institute of Geological and Nuclear Sciences Ltd. New Zealand 15
- Cruz, Geraldo M. Resíduos de cultura e indústria. Belo Horizonte, 9(108): 32-37, dez. 1983.
- DeVaney, F., D., Introduction – SME Mineral Processing Handbook, 1985
- DNPM, Carlos Gonçalves de Jesus (2013). Acessado em: 10/02/2015. <http://www.dnpm.gov.br/dnpm/sumarios/ferro-sumario-mineral-2014>
- dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore." Minerals Engineering 45.
- E. Chanliaud, L. Saulnier, J.F. Thibault. Alkaline extraction and characterization of heteroxylans from maize bran. Journal of Cereal Science, 21 (2) (1995), pp. 195–203
- Evans, A. M. An introduction to ore geology. 2nd ed. Oxford: Blackwell Scientific Publ., 1987. 358 p.
- Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C., & Murali, N. (2006). Biorefineries: current status, challenges, and future direction. Energy & Fuels, 20(4), 1727-1737.
- Gírio, F. M.; Fonseca, C.; Carvalheiro, F.; Duarte, L. C.; Marques, S; Bogel Lukasik, R. (2010) Hemicelluloses for fuel ethanol: a review. Bioresource technology, Philadelphia, v.10, p. 4775-4800.
- Hearle, J. W. S. (1963). The fine structure of fibers and crystalline polymers. III. Interpretation of the mechanical properties of fibers. Journal of applied polymer science, 7(4), 1207-1223
- IBRAM. (2013). "[www.ibram.org.br/](http://www.ibram.org.br/)." acessado em 04 de abril de 2013.

Kálmán, G., Recseg, K., Gaspar, M., & Réczey, K. (2006, January). Novel approach of corn fiber utilization. In Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals. p. 738-750. Humana Press.

Kawatra, S.K., "Froth Flotation—Fundamental Principles" em Mining Engineering Handbook – Flotation Fundamental, Society of Mining, Metallurgy and Exploration (SME). 2009.

Kawatra, S. K., and Eisele, T. C., (1992) "Recovery of Pyrite in Coal Flotation: Entrainment or Hydrophobicity?" Minerals and Metallurgical Processing, Vol. 9, No. 2, pp. 57-61

Klassen, V. I., and Mokrousov, V. A. (1963), "An Introduction to the Theory of Flotation" (translated by J. Leja and G. W. Poling), Butterworths, London.

Langsch, J. E. (2012). "A Review of the Flotation Process as it Relates to Hematite Concentrating." Relatório interno da Kemira.

LI, R. H., H.; Schneider, F.U. (1993). Investigations on the influence of particle size in flotation. International Mineral Processing Congress, XVIII. Sydney. 3: 689 - 697.

Lima, N. P., Valadão, G. E. S., Peres, A. E. C. (2013). "Effect of amine and starch

Lima, R. M. F.; Lopes, G. M.; Franco, G. P. e Coelho, P. A. Flotação do minério de ferro de baixos teores. Relatório Parcial. Laboratório de Propriedades Interfaciais. DEMIN. Universidade Federal de Ouro preto. 2008, p. 73

Luz, A. B. D.; Sampaio, J. A.; França, S. C. A. (2010). Tratamento de minérios.

Luz, A. B. e LINS, F. F., Introdução ao Tratamento de Minérios - Tratamento de Minérios, 2004.

Mapa, P. S. Rota de processo para o underflow da deslamagem de minério de ferro do concentrador da Samarco Mineração S.A. Dissertação de mestrado do curso de pós graduação em Engenharia Metalúrgica de Minas, EE/UFMG, p. 172, 2006.

Monte, M. B. M., Peres, A. E. C. (2002). "Química de superfície na flotação." LUZ, A. B., et al. Tratamento de minérios, Rio de Janeiro, CETEM/MCT. 9(3): 339-407.

Monte, M.B.M., Peres A. E. C., Química De Superfície Na Flotação. Tratamento De Minérios, Cetem/Mct, 2002. 9(3): P. 339-407.

Moreau, R. A.; Powell, M. J.; Hicks, K. B. Extraction and Quantitative analysis of oil from commercial corn fiber. J. Agric. Food Chem. 1996, 44, 2149-2154.

MORRIS, R. C. Genesis of iron ore in banded iron-formation by supergene and supergene-metamorphic processes -a conceptual modelo In: WOLF, K. H. ed. Handbook of Strata-bound and Stratiform Ore Deposits. Amsterdam: Elsevier Science, 1985. p. 73-235.

Nguyen, A.V., Schulze, H.J., 2004. Colloidal Science of Flotation. New York, Marcel Dekker.

Norman A. G. The determination of lignin: acid pretreatment and the effect of the presence of nitrogenous substances. Biochem. J. 1937, 31 (9), 1567–1574. [PubMed]

Norman A. G.; Jenkins S. H. The determination of lignin: errors introduced by the presence of certain carbohydrates. Biochem. J. 1934, 28 (6), 2147–2159. [PubMed]

NREL. (2013). "National Renewable Energy Laboratory." Retrieved 06 de março, 2013.

- Peres, A. E. C., Flotação, Notas de Aula, Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), 2001.
- Peres, A. E. C., Araujo, A.C., El-Shall, H. Zhang, P. e Abdel-Khalek, N.A. ( 2007). "Plant Practice: Nonsulfide Minerals." Froth Flotation: A Century of Innovation, Fuerstenau, M.C., Jameson, G. e Yoon, R.
- Peterson C. J.; Walde A. W.; Hixon R. M. Effect of temperature on sulfuric acid method for lignin. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 1932, 4 (2), 216–217.
- R.L. Whistler, J.N. BeMiller (Eds.), *Industrial gums, polysaccharides and their derivatives* (3rd ed), Academic Press, San Diego (1993), pp. 295–308
- Rabockai, T. (1979). "Físico-Química de superfícies." Instituto de Química da Universidade de São Paulo: 128.
- Ramos, L. P. Aproveitamento integral de resíduos agrícolas e agroindustriais. In: Seminário nacional sobre reuso/reciclagem de resíduos sólidos industriais. (2000). São Paulo, Anais....São paulo: Secretaria Estadual do Meio Ambiente, 2000. P. 125-126.
- Rosa, M. F., Souza Filho, M. S. M., Figueiredo, M. C. B., Morais, J. P. S., Santaella, S. T., & Leitão, R. C. (2011). Valorização de resíduos da agroindústria. Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos Agropecuários e Agroindustriais–Sigera, 2.
- Sacramento-Rivero, J. C. R., G.; Cortés-Rodríguez, E.; Pech, E.; Rosete-Blanco, S. (2010). "Diagnóstico del desarrollo de biorrefinerías em Mexico" *Revista Mexicana de Ingeniería Química* 9(3): 261-283.
- Sampaio, J. A., Luz, A.B., Lins, F.F. , Ed. (2001). *Usinas de Beneficiamento de Minérios do Brasil*. Rio de Janeiro, CETEM/MCT.
- Santana, José & Souza, Samuel O. Subprodutos da cana-de-açúcar. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, 10(119): 22-27, nov. 1984.
- Santana, José & Souza, Samuel O. Subprodutos da cana-de-açúcar. *Informe Agropecuário*, Belo Horizonte, 10(119): 22-27, nov. 1984.
- Santos, F. C., J.; Queiroz, J. H. (2013). *Bioenergia e Biorrefinaria: Cana-de-açúcar & Espécies Florestais Viçosa, MG*, Os editores.
- Santos, I.D., Utilização Do Ácido Húmico Como Agente Depressor Da Hematita Na Flotação De Minério De Ferro., In *Engenharia Metalúrgica E De Materiais*. 2006, Universidade Federal Do Rio De Janeiro: Rio De Janeiro. P. 71.
- Saulnier, L.; Marot, C.; Chanliaud, E. e Thibault, J-F.- ) Cell wall polysaccharide interactions in maize bran. *Carbohydr Polymers*. 1995, 26, 279-287.
- SILVA, R. R. R. (2004). *Sistemas de reagentes surfatantes na flotação catiônica reversa de minérios de ferro*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG).
- Silva, V. L. M. M.; Gomes, W. C.; Alsina, O. L. S. Utilização do bagaço de açúcar como biomassa absorvente na adsorção de poluentes orgânicos. (2007) *Revista Eletrônica de <ateriasi e Processos, Campina Grande, V.2, p. 27 – 32.*
- Sluiter, Justin B., et al. "Compositional analysis of lignocellulosic feedstocks. 1. Review and description of methods." *Journal of agricultural and food chemistry* 58.16 (2010): 9043-9053.

Smith, R.W. e Salim, A., "Cationic Flotation of Oxides and Silicates" em Flotation – A.M. Gaudin Memorial Volume. Capítulo 5, pp. 87-116. AIME. 1976, apud Turrer, H.D.G., "Polímeros depressores na flotação de minério de ferro". Tese de doutorado. UFMG. 2007.

Tavares, L.M.M., Apostila Processamento de Recursos Minerais I, 2009.

Turrer, H. D. G. (2007). "apud Parks, G. A. (1965) The Isoelectric Point of Solid Oxides, Solid Hydroxides, and Aqueous Hydroxo-Complexes Systems. Chemical Reviews, v.65, p.177-198. Engenharia Metalúrgica e de Minas

Turrer, H.D.G., Aput Parks, G. A. (1965) The Isoelectric Point Of Solid Oxides, Solid Hydroxides, And Aqueous Hydroxo-Complexes Systems. . Chemical Reviews, Engenharia Metalúrgica E De Minas, 2007. 65: P. 177-198.

Tyurnikova, V. I., and Naumov, M. E. (1981), Improving the Effectiveness of Flotation, English edition translated by C. D. Zundorf, Technicopy Ltd., Stonehouse, England (originally published by Izd. Nedra, Moscow), p. 229.

Walde, D. H. G. (1986). "Geologia do ferro." in: Schobbenhaus, C., Coelho, C. E. S. Principais depósitos minerais do Brasil. Brasília: Departamento Nacional de Produção Mineral II(1): 3-6.

Whelan, P. F., and Brown, D. J. (1956), "Particle-Bubble Attachment in Froth Flotation".

## APÊNDICE 1

### CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DO RESÍDUO AGROINDUSTRIAL

**Tabela 1.** Caracterização química do resíduo agroindustrial, livre de extrativos (valores percentuais)

Amostra	Arabinana	Galactana	Glucana	Xilana	Manana	Lig. Solúvel	Lig. Insolúvel	Ácidos urônicos	Grupos acetil	Proteínas	Extrativo	Ash
Extrativo total	12,09	3,15	32,54	17,74	0,73	7,40	3,83	0,98	1,85	8,75	14,09	0,87
	12,25	3,27	33,20	18,04	0,75	7,40	3,97	0,95	1,93	8,75	13,98	0,90
Média	12,17	3,21	32,87	17,89	0,74	7,40	3,90	0,97	1,89	8,75	14,04	0,89
Extrativo em etanol	11,33	3,12	33,44	17,12	0,68	7,57	6,50	0,98	1,85	11,25	5,99	0,87
	11,38	3,06	32,94	16,96	0,75	7,57	6,30	0,95	1,93	10,63	6,20	0,90
Média	11,36	3,09	33,19	17,04	0,72	7,57	6,40	0,97	1,89	11,25	6,10	0,89
Extrativo em clorofórmio	10,83	2,97	32,85	16,24	0,65	8,20	6,20	0,98	1,85	10,00	2,99	0,87
	10,96	3,00	32,11	16,39	0,69	8,10	6,20	0,95	1,93	10,00	3,20	0,90
Média	10,90	2,99	32,48	16,32	0,67	8,20	6,20	0,97	1,89	10,00	3,10	0,89

**Tabela 2.** Condições estabelecidas para o tratamento

Tratamento	Repetição	pH	Temperatura, °C	Carga de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , kg/t	Tempo, horas	Carga de NaOH (kg/t)
1	1	9	72,5	1,5	3	41
2	1	11	72,5	1,5	3	88
3	1	9	87,5	1,5	3	44
4	1	11	87,5	1,5	3	94
5	1	9	72,5	4,5	3	42
6	1	11	72,5	4,5	3	86
7	1	9	87,5	4,5	3	50
8	1	11	87,5	4,5	3	94
9	1	9	72,5	1,5	7	48
10	1	11	72,5	1,5	7	90
11	1	9	87,5	1,5	7	51
12	1	11	87,5	1,5	7	100
13	1	9	72,5	4,5	7	49
14	1	11	72,5	4,5	7	92
15	1	9	87,5	4,5	7	53
16	1	11	87,5	4,5	7	100
17	1	8	80	3	5	30
18	1	12	80	3	5	240
19	1	10	65	3	5	56
20	1	10	95	3	5	63
21	1	10	80	0	5	60
22	1	10	80	6	5	70
23	1	10	80	3	1	53
24	1	10	80	3	9	76
25	12	10	80	3	5	65