



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GESTÃO ORGANIZACIONAL

NÍVEL MESTRADO PROFISSIONAL

LUÍS ALBERTO SILVA

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA MISTURA DAS FARINHAS DE MILHO,
MILHETO E SORGO COMO DEPRESSOR DE NIÓBIO NA FLOTAÇÃO DE
CARBONATOS**

CATALÃO/GO
Abril, 2021



UFG

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE GESTÃO E NEGÓCIOS

**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES
E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DA UFG**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Goiás (UFG) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFG), regulamentada pela Resolução CEPEC nº 832/2007, sem ressarcimento dos direitos autorais, de acordo com a [Lei 9.610/98](#), o documento conforme permissões assinaladas abaixo, para fins de leitura, impressão e/ou download, a título de divulgação da produção científica brasileira, a partir desta data.

O conteúdo das Teses e Dissertações disponibilizado na BDTD/UFG é de responsabilidade exclusiva do autor. Ao encaminhar o produto final, o autor(a) e o(a) orientador(a) firmam o compromisso de que o trabalho não contém nenhuma violação de quaisquer direitos autorais ou outro direito de terceiros.

1. Identificação do material bibliográfico

☒ Dissertação ☐ Tese

2. Nome completo do autor

LUÍS ALBERTO SILVA

3. Título do trabalho

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA MISTURA DAS FARINHAS DE MILHO, MILHETO E SORGO COMO DEPRESSOR DE NÍÓBIO NA FLOTAÇÃO DE CARBONATOS

4. Informações de acesso ao documento (este campo deve ser preenchido pelo orientador)

Concorda com a liberação total do documento ☒ SIM ☐ NÃO*

[1] Neste caso o documento será embargado por até um ano a partir da data de defesa. Após esse período, a possível disponibilização ocorrerá apenas mediante:

- a) consulta ao(a) autor(a) e ao(a) orientador(a);
- b) novo Termo de Ciência e de Autorização (TECA) assinado e inserido no arquivo da tese ou dissertação.

O documento não será disponibilizado durante o período de embargo.

Casos de embargo:

- Solicitação de registro de patente;
- Submissão de artigo em revista científica;
- Publicação como capítulo de livro;
- Publicação da dissertação/tese em livro.

Obs. Este termo deverá ser assinado no SEI pelo orientador e pelo autor.



Documento assinado eletronicamente por André Carlos Silva, Professor do Magistério Superior, em 12/05/2021, às 12:04, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por LUÍS ALBERTO SILVA, Discente, em 12/05/2021, às 14:57, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2063711 e o código CRC AA87BE12.

LUÍS ALBERTO SILVA

**ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA MISTURA DAS FARINHAS DE MILHO,
MILHETO E SORGO COMO DEPRESSOR DE NIÓBIO NA FLOTAÇÃO DE
CARBONATOS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Gestão
Organizacional da Universidade Federal de
Catalão como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Gestão Organizacional.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva
Coorientadora: Prof.^a Dr.^a Elenice Maria
Schons Silva

Linha de Pesquisa: Inovação, Desenvolvimento
e Tecnologia

CATALÃO/GO
Abril, 2021

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do
Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UFG.

SILVA, LUÍS ALBERTO

ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA MISTURA DAS FARINHAS DE
MILHO, MILHETO E SORGO COMO DEPRESSOR DE NIÓBIO NA
FLOTAÇÃO DE CARBONATOS [manuscrito] / LUÍS ALBERTO SILVA.
- 2021.

CLXVI, 166 f.: il.

Orientador: Prof. Dr. ANDRÉ CARLOS SILVA; co-orientadora Dra.
ELENICE MARIA SCHONS SILVA.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Goiás, Unidade
Acadêmica Especial de Gestão e Negócios, Catalão, Programa de Pós
Graduação em Gestão Organizacional (profissional), Catalão, 2021.

Bibliografia. Anexos.

Inclui tabelas, lista de figuras, lista de tabelas.

1. Flotação. 2. Depressor. 3. Sorgo. 4. Milheto. 5. Planejamento de
misturas. I. SILVA, ANDRÉ CARLOS, orient. II. Título.

CDU 622



UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS

UNIDADE ACADÊMICA ESPECIAL DE GESTÃO E NEGÓCIOS

ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

Ata nº 03/2021 da sessão de Defesa de Dissertação de Luís Alberto Silva, que confere o título de Mestre em Gestão Organizacional, na área de concentração em Gestão Organizacional.

Aos vinte e três dias do mês de abril de dois mil e vinte e um, a partir das treze horas, à distância via webconferência, realizou-se a sessão pública de Defesa de Dissertação intitulada "ANÁLISE TÉCNICO-ECONÔMICA DA MISTURA DAS FARINHAS DE MILHO, MILHETO E SORGO COMO DEPRESSOR DE NIÓBIO NA FLOTAÇÃO DE CARBONATOS". Os trabalhos foram instalados pelo Orientador, Professor Doutor André Carlos Silva (FENG/UFG-RC/UFCAT em transição) com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professora Doutora Elenice Maria Schons Silva (FENG/UFG-RC/UFCAT em transição), coorientadora, Professora Doutora Débora Nascimento Sousa (IF Goiano, Campus Catalão), membro titular externo, Professora Doutora Michelly dos Santos Oliveira (CEFET-MG), membro titular externo e Professor Doutor Vagner Rosalem (CGEN/UFG-RC/UFCAT em transição), membro suplente interno. A participação de todos os membros da banca ocorreu via webconferência de acordo com a Portaria da CAPES nº 36, de 19 de março de 2020. Durante a arguição os membros da banca não fizeram sugestão de alteração do título do trabalho. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Dissertação, tendo sido o candidato aprovado pelos seus membros. Proclamados os resultados pelo Professor Doutor André Carlos Silva, Presidente da Banca Examinadora, foram encerrados os trabalhos e, para constar, lavrou-se a presente ata que é assinada pelos Membros da Banca Examinadora, ao(s) vinte e três dias do mês de abril de dois mil e vinte e um.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por Michelly dos Santos Oliveira, Usuário Externo, em 23/04/2021, às 14:17, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por André Carlos Silva, Professor do Magistério Superior, em 23/04/2021, às 14:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por Elenice Maria Schons Silva, Professor do Magistério Superior, em 23/04/2021, às 14:18, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por DÉBORA NASCIMENTO SOUSA, Usuário Externo, em 23/04/2021, às 15:55, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://sei.ufg.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador 2022155 e o código CRC 5F85237F.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, por ter me dado força e muita saúde para conseguir concluir mais esta etapa tão importante na minha vida profissional. À minha família, gratidão ao meu pai Alberto pelo apoio financeiro para que eu pudesse dedicar de forma exclusiva aos estudos e, também, aos meus irmãos por serem meus fiéis companheiros, em especial, à minha irmã Mychelle por ser e estar disponível a tempo e a hora desempenhando mais do que precisaria o seu papel de irmã.

Ao meu orientador André Carlos, pela construção de uma relação de confiança profissional e sobretudo pessoal, por olhar a todos de igual para igual e por conduzir sua orientação de forma respeitosa. À minha coorientadora Elenice Schons pelas correções, por ser paciente e se mostrar disponível a todo momento para sanar dúvidas e, mais do que isso, por ser uma pessoa extremamente empática e sempre a ouvidos para entender as dificuldades de sua equipe.

Às professoras Michelly Oliveira e Débora Nascimento pelas contribuições e por aceitarem o meu convite para a defesa do mestrado.

À Niobras, em nome da Alessandra Achcar, pela doação das amostras e das análises químicas. À Universidade Federal de Catalão, sobretudo ao Programa de Pós-Graduação em Gestão Organizacional, em especial às colegas Isabela, Denísia e Miriam por permitirem unirmos conhecimento, amizade e descontração em um único ambiente. Ao LaMPPMin, local onde eu passei grande parte dos meus dias e considero como minha segunda casa em Catalão. Destaco meus agradecimentos à Luciana por manter nosso ambiente agradável e organizado, aos alunos de iniciação científica que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, principalmente às colegas Jaciany, Luany e Laura Rasmussen. Destaco aqui os amigos Ramon, Francioli, Carlos e José Leonardo, por terem tornado a jornada mais leve e por permitirem compartilharmos angústias, confidências e trocas de experiências no campo mineral.

Aos amigos Ramon e Nayline, pelo acolhimento inicial e, principalmente, pelo apoio incondicional em todos os momentos na cidade. Aos amigos de Patos de Minas, em especial ao Lucas Cardoso pela breve divisão de moradia, sua companhia foi fundamental e me fez mais forte em busca desse título e, também, à amiga Géssika Mendes que, por estar percorrendo o mesmo sonho que o meu, se mostrou presente e empática diante dos desafios da vida acadêmica.

Aos amigos de Araxá, destaque para Ana Flávia e Luciana, por terem se mostrado sempre dispostas às discussões, críticas construtivas e pontos de melhoria no meu trabalho. Por fim, às amigas Lara, Luciana, Bárbara, Florence e Ana Flávia que se dispuseram a me fazer uma visita e tornar este momento em Catalão repleto de boas lembranças.

*“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros
de gigantes”*

(Isaac Newton)

RESUMO

A flotação é uma operação que promove a separação seletiva de minerais com diferentes características superficiais por meio da adição de reagentes químicos. O amido de milho é o reagente depressor mais utilizado na indústria mineral brasileira devido a sua ampla aplicabilidade e disponibilidade no mercado. Este reagente é adquirido por empresas a preços relativamente elevados, uma vez que a produção de milho neste país se destina principalmente à alimentação animal e ao consumo humano, seguida da exportação. O objetivo deste trabalho foi a formulação de um depressor alternativo, baseado na mistura de farinhas de duas fontes botânicas mais sustentáveis, sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) e milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br), como forma de reduzir a dependência do amido de milho. A metodologia consistiu na obtenção, preparação e caracterização de amostras de minerais, sorgo e milheto, seguida de testes de flotação e finalização com análise econômica. Os grãos de sorgo e milheto passaram por etapas de limpeza, secagem, embalagem, armazenamento, moagem e separação magnética. As farinhas tiveram seu conteúdo lipídico medido e os amidos foram extraídos delas para caracterizar os parâmetros dos grãos e determinar o rendimento desta etapa. O minério utilizado veio da Niobras, empresa que extrai e processa minério de nióbio na cidade de Catalão, Brasil, e correspondeu a alimentação da flotação de carbonatos. Amostras do minério foram caracterizadas por picnometria, análise granulométrica por difração a laser, MEV e XRF. Os testes de flotação de bancada, no estágio *rougher*, foram realizados em uma célula Denver, seguindo os parâmetros operacionais da Niobras. Lioflot® 502-A foi usado como coletor e Stargill™ 6172 (um amido de milho) foi usado como referência. As misturas das farinhas foram propostas segundo um planejamento de misturas *simplex lattice design*. O rendimento médio de extração das farinhas de sorgo e milheto foi de $28,72 \pm 6,70\%$ e $26,62 \pm 4,05\%$, respectivamente. O conteúdo lipídico médio das farinhas de sorgo e milheto foi de $3,47 \pm 0,002\%$ e $7,62 \pm 0,001\%$, respectivamente. As misturas ternárias tiveram uma recuperação metalúrgica média de Nb₂O₅ semelhante no material afundado (aproximadamente 54%) nos testes de flotação. A mesma recuperação metalúrgica foi observada para as misturas binárias compostas por 25% / 75% e 75% / 25% (sorgo/milheto). Por outro lado, as misturas binárias compostas pelos 50% / 50% se destacaram em relação aos resultados citados, com uma recuperação metalúrgica média do Nb₂O₅ de 63,54%. A maior recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ foi obtida com a farinha de sorgo (80,75%), semelhante aos resultados (80,95%) encontrados com o depressor adotado industrialmente na Niobras, Stargill™ 6172. Portanto, uma dosagem menor de farinha de sorgo poderia ser um potencial substituto do amido de milho nesta etapa do processamento do Nióbio, obtendo um resultado semelhante de recuperação metalúrgica média de Nb₂O₅ no material afundado, bem como um resultado próximo de recuperação mássica e com um teor de Nb₂O₅ superior.

Palavras-chave: Flotação. Depressor. Sorgo. Milheto. Planejamento de misturas.

ABSTRACT

Flotation is an operation that promotes the selective separation of minerals with different superficial characteristics through the addition of chemical reagents. Cornstarch is the most widely used depressant reagent in the Brazilian mineral industry due to its wide applicability and market availability. This reagent is purchased by companies at relatively high prices, since corn production in this country is mainly intended to animal feed and human consumption, followed by exportation. The objective of this work was the formulation of an alternative depressant, based on the mixture of flours from two more sustainable botanical sources, sorghum (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) and millet (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br), as a way of reducing dependence on cornstarch. The methodology consisted of obtaining, preparing and characterizing mineral, sorghum, and millet samples, followed by flotation tests and finishing with an economic analysis. Sorghum and millet grains went through stages of cleaning, drying, packaging, storage, grinding, and magnetic separation. Flours had their lipid content measured and the starches were extracted from them in order to characterize grains parameters and to determine the yield of this stage. The ore used came from Niobras, a company that extracts and process niobium ore in the city of Catalão, Brazil, and corresponded to the carbonate flotation feed. Samples of the ore were characterized by pycnometry, particle size analysis using laser diffraction, SEM and XRF. Bench flotation tests, in rougher stage, were performed in a Denver cell, following Niobras operational parameters. Lioflot® 502-A was used as collector and Stargill™ 6172 (a cornstarch) was used as benchmark. The mixtures of the flours were proposed according to a mixtures simplex lattice design. The average extraction yield of sorghum and millet flours were $28.72 \pm 6.70\%$ and $26.62 \pm 4.05\%$, respectively. The average lipid content of the sorghum and millet flours were $3.47 \pm 0.002\%$ and $7.62 \pm 0.001\%$, respectively. The ternary mixtures had an average Nb₂O₅ metallurgical recovery similar in the sunken material (approximately 54%) in the flotation tests. The same metallurgical recovery was observed for the binary mixtures composed by 25% / 75% and 75% / 25% (sorghum / millet). In the other hand, the binary mixtures composed by the 50% / 50% stood out in relation to the afore mentioned results, with an average Nb₂O₅ metallurgical recovery of 63.54%. The highest Nb₂O₅ metallurgical recovery was obtained with sorghum flour (80.75%), similar to the results (80.95%) found using the depressant industrially adopted at Niobras, Stargill™ 6172. Therefore, a lower dosage of sorghum flour could be a potential substitute for cornstarch in this stage of Niobium processing, obtaining a similar result of metallurgical recovery of medium Nb₂O₅ in the sunk material, as well as a result close to mass recovery and with a higher Nb₂O₅ grade.

Keywords: Flotation. Depressants. Sorghum. Millet. Mixture design.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 4.1 – Relação entre a tensão superficial (TS) e a concentração de surfactante para determinação da concentração micelar crítica (CMC)	25
Figura 4.2 – Representação esquemática do potencial zeta.....	26
Figura 4.3 – Mecanismos de flotação: (a) aprisionamento físico (b) flotação verdadeira e (c) arraste hidráulico	27
Figura 4.4 – Representação gráfica do fenômeno de arraste hidrodinâmico.....	28
Figura 4.5 – Fórmula estrutural da amilose	37
Figura 4.6 – Fórmula estrutural da amilopectina.....	37
Figura 4.7 – Estrutura da glicose	37
Figura 4.8 – Presença de Cruz de Malta no amido de sorgo	39
Figura 4.9 – Principal mineral portador de nióbio (pirocloro)	44
Figura 4.10 – Localização das reservas mundiais de nióbio	45
Figura 4.11 – Evolução da produção mundial de minério entre 2007 a 2019	46
Figura 4.12 – Planta do milho	50
Figura 4.13 – Ciclo produtivo do milho	51
Figura 4.14 – Estrutura do grão de milho	52
Figura 4.15 – Produção mundial de milho entre 2007 a 2018 (em Mt)	53
Figura 4.16 – Percentual de produção de milho por país referente ao ano de 2019.....	53
Figura 4.17 – Desenho esquemático da planta de milheto	55
Figura 4.18 – Ciclo produtivo do milheto	56
Figura 4.19 – Estrutura do grão de milheto	57
Figura 4.20 – Produção mundial de milheto entre 2007 a 2018 (em Mt)	58
Figura 4.21 – Percentual de produção de milheto por país referente ao ano de 2019	59
Figura 4.22 – Desenho esquemático da planta de sorgo.....	60
Figura 4.23 – Ciclo produtivo do sorgo.....	62
Figura 4.24 – Esquema de um grão de sorgo	63
Figura 4.25 – Produção mundial de sorgo entre 2007 a 2018 (em Mt).....	64
Figura 4.26 – Percentual de produção de sorgo por país referente ao ano de 2019	65
Figura 4.27 – Comparativo de produção (em mil toneladas) entre as culturas milho e sorgo no Brasil entre os anos de 2009 a 2019	66
Figura 4.28 – Produção brasileira de sorgo por regiões entre os anos de 2009 a 2019.....	67
Figura 5.1 – Fluxograma explicativo da metodologia empregada na pesquisa.....	70

Figura 5.2 – Fluxograma do processo de flotação de carbonatos e o ponto de coleta da amostra	72
Figura 5.3 – Processos envolvidos na obtenção das farinhas de (a) sorgo e (b) milheto	76
Figura 5.4 – Processos envolvidos na etapa de geração dos amidos oriundo das farinhas de sorgo e milheto	78
Figura 5.5 – Teor de lipídeos via metodologia Bligh-Dyer.....	80
Figura 5.6 – Titulação de NaOH para determinação da dosagem ótima de reagente.....	82
Figura 5.7 – Sistema de coordenadas <i>simplex lattice design</i> para três farinhas analisadas.....	86
Figura 6.1 (a) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200	91
Figura 6.1 (b) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200	92
Figura 6.1 (c) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200	93
Figura 6.2 – Análise granulométrica da alimentação	94
Figura 6.3 – Dosagem de NaOH das farinhas puras e suas misturas e seus respectivos pH no ponto de virada	99
Figura 6.4 – Análise das soluções das farinhas puras (a) antes da gelatinização e (b) posteriormente à gelatinização	101
Figura 6.5 – Gráfico de contorno para a recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado....	103
Figura 6.6 – Comparação entre os resultados médios de recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado LaMPPMin x Niobras.....	107
Figura 6.7 – Resíduos deletados x valores ajustados para a recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado	111
Figura 6.8 – Probabilidade normal dos resíduos para a resposta recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado.....	112
Figura 6.9 – Otimização multivariada das farinhas empregadas como depressor.....	113
Figura 6.10 – Série histórica dos preços de venda da saca de 60 kg dos grãos de milho, milheto e sorgo	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Listagem dos principais coletores utilizados por classificação mineralógica	33
Tabela 4.2 – Principais espumantes utilizados	34
Tabela 4.3 – Principais minerais portadores de nióbio e tântalo e seus respectivos conteúdos indicativos de Nb ₂ O ₅ e Ta ₂ O ₅ (expressos em %) * n.a (não disponível)	43
Tabela 4.4 – Efeito de diferentes ácidos graxos como coletores na recuperação de calcita-dolomita de minérios de carbonatíticos	48
Tabela 5.1 – Parâmetros operacionais adotados para os testes de flotação na Niobras	85
Tabela 5.2 – Planejamento <i>Simplex Lattice Design</i> para três farinhas distintas.....	87
Tabela 6.1 – Valores encontrados para a análise da massa específica dos sólidos (g/cm ³)	89
Tabela 6.2 – Análise química dos teores dos óxidos presentes no minério que alimenta a etapa da flotação de carbonatos (em %).	89
Tabela 6.3 – Teores de amilose das farinhas e amidos de sorgo e milho (em %)	96
Tabela 6.4 – Teores de amilopectina das farinhas e amidos de sorgo e milho (em %).....	97
Tabela 6.5 – Teor de lipídeos das farinhas de milho, milho e sorgo (em %)	97
Tabela 6.6 – Relação farinha/soda para cada uma das farinhas puras e as misturas empregadas comparado à relação amido/soda do amido atualmente utilizado	100
Tabela 6.7 – Resultados médios de recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado para as proporções de misturas de farinhas propostas	103
Tabela 6.8 – Modelos para representar a recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado...	108
Tabela 6.9 – Coeficientes do modelo quártico completo estimados para a resposta recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado	109
Tabela 6.10 – Resumo dos parâmetros investigados para a otimização da mistura.....	112
Tabela 6.11 – Estimativa de custo de aquisição dos amidos para a produção de uma tonelada de minério.....	116

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
2 OBJETIVOS	15
2.1 Objetivo geral	15
2.2 Objetivos específicos	15
3 JUSTIFICATIVA	16
4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
4.1 Flotação	18
4.2 Reagentes empregados na flotação	30
4.3 Minerais portadores de nióbio e sua flotação	42
4.4 Milho	49
4.5 Milheto.....	54
4.6 Sorgo.....	60
4.7 Planejamento de misturas	68
5 METODOLOGIA.....	70
5.1 Obtenção e preparo da amostra de minério	71
5.2 Caracterização da amostra mineral.....	73
5.3 Obtenção e preparo dos depressores à base de sorgo e milheto	74
5.4 Caracterização das farinhas de milho, milheto e sorgo	77
5.5 Reagentes para a flotação	81
5.6 Testes de flotação	84
5.7 Análise estatística	85
5.8 Análise econômica.....	88
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	89
6.1 Caracterização da amostra mineral.....	89
6.2 Caracterização das farinhas de milho, milheto e sorgo	95
6.3 Reagentes para a flotação	99
6.4 Testes de flotação	102
6.5 Análise estatística	107
6.6 Análise econômica.....	114
7 CONCLUSÕES.....	117
8 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS	118
9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	119
REFERÊNCIAS	120
ANEXO A.....	143
ANEXO B.....	163

1 INTRODUÇÃO

Os processos de inovação são altamente relevantes para que as empresas se tornem mais competitivas e venham a se manter no atual e concorrente mercado globalizado. Os empreendimentos são obrigados a buscar novas alternativas tecnológicas, de forma a se assegurarem em relação ao dinamismo do mercado atual.

A mineração é um dos segmentos mais importantes a nível nacional. Trata-se de um dos empreendimentos que mais investe no Brasil, com valor aproximado de US\$ 15 bilhões por ano (IBRAM, 2012). Por ser uma atividade que demanda um alto valor a ser investido, estudos voltados ao desenvolvimento de inovações para os processos vinculados a esse setor são extremamente significativos com o objetivo de estimular a otimização dos mesmos, gerando ganhos em diversas esferas, principalmente econômica e ambiental.

Dentre os processos que compõem as atividades do setor minerário, a preparação de bens minerais para a utilização nos diversos setores industriais é possibilitada, em partes, pelas operações que, em conjunto, formam o processamento mineral. Com o intuito de adequar a concentração relativa das espécies presentes em um minério, é comum a utilização de operações de concentração, baseadas em características físicas ou físico-químicas, naturais ou induzidas, de diferenciabilidade entre elas. A concentração por flotação é a mais empregada. Wills e Finch (2015) conceituam a flotação como um processo de separação físico-química seletiva dos constituintes do minério, que se baseia na distinção das características de superfície existentes entre o mineral minério e os minerais de ganga.

O processo de flotação possibilita a separação de minerais, onde a seletividade do processo depende da característica de molhabilidade dos minerais em questão (CASTRO *et al.*, 2017). A separação promovida pelo processo de flotação só será seletiva se, e somente se, reagentes químicos forem adicionados ao sistema para controlar a diferença das propriedades superficiais dos minerais no minério. Os reagentes empregados são classificados em: espumantes, coletores e modificadores (ativadores, dispersantes, reguladores de pH e depressores) (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Os depressores, que são o objeto de estudo do presente trabalho, são reagentes que se adsorvem seletivamente na superfície das partículas minerais dificultando, ou inibindo, a interação do coletor com as mesmas, sendo classificados quanto a sua origem em orgânicos ou inorgânicos. Alguns depressores inorgânicos são tóxicos. Em contrapartida, os depressores orgânicos são mais baratos, biodegradáveis e resistentes à oxidação. No grupo dos depressores

orgânicos destacam-se os polissacarídeos, tais como os amidos, carboximetilcelulose (CMC) e goma, e os polifenóis, derivados do ácido tânico ou quebracho (BALTAR, 2008).

Amidos são a opção mais comumente utilizada entre os depressores, principalmente porque estes são baratos, sustentáveis e, no Brasil, destaca-se o uso do tradicional amido de milho (SOUSA, 2019). Outras fontes vegetais, tais como o sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) e o milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.), ambos pertencentes à família Poaceae, por apresentarem alto conteúdo de amido, são candidatos a depressores minerais. No caso do sorgo, este valor está compreendido entre 65% e 70% (MOHARRAM; YOUSSEF, 1995) e do milheto, entre 71% e 72% (TAYLOR, 2004).

Pesquisas envolvendo sorgo (Silva (2018), Silva *et al.*, (2019a), Silva *et al.*, (2019b) e Florêncio *et al.*, (2018)) e milheto (Sousa (2019) e Silva, Sousa e Silva (2021)), como matérias-primas alternativas na formulação de reagentes depressores na flotação mineral apresentaram resultados, em alguns casos, superiores ao milho. No entanto, estes estudos foram conduzidos de forma individual para cada um dos grãos. Assim sendo, a inovação deste trabalho está atrelada ao desenvolvimento de um novo reagente depressor a partir da mistura das farinhas dos grãos de milho, milheto e sorgo, denominada aqui no trabalho de FMMS, como forma de diminuir a dependência do milho, utilizado majoritariamente como matéria-prima na indústria mineral brasileira, bem como reduzir custos operacionais com reagentes.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar a viabilidade técnico-econômica da utilização de um reagente depressor alternativo a ser usado na flotação reversa de minério de nióbio (flotação de carbonatos), obtido por meio da mistura das farinhas de milho, milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) e sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench).

2.2 Objetivos específicos

- a) Preparar o minério e os depressores (farinhas de sorgo e milheto) a serem utilizados nos ensaios de flotação em bancada;
- b) Caracterizar quimicamente as farinhas empregadas;
- c) Obter a dosagem ótima de NaOH a ser empregada em cada uma das farinhas (puras ou em misturas) para a completa gelatinização do depressor;
- d) Determinar, através de testes de flotação em célula mecânica de bancada, a proporção ótima da mistura das farinhas de milho, milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) e sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) no que diz respeito aos parâmetros de recuperação mássica, metalúrgica e teor de nióbio e carbonato;
- e) Analisar a economicidade do novo depressor baseando-se na série histórica dos preços de venda das sacas do milho, milheto e sorgo;
- f) Propor um novo depressor alternativo ao amido de milho para a etapa de flotação de carbonatos.

3 JUSTIFICATIVA

As maiores reservas de nióbio do mundo estão localizadas em Araxá/MG e Catalão/GO, destacando-se a família do pirocloro como os principais minerais portadores deste elemento (SANTOS; NEUMANN, 2013). Os processos que envolvem a concentração do pirocloro são complexos e contam com diversas etapas que, quando contabilizadas ao final, acarretam numa perda considerável de mineral útil, ou valioso (NI *et al.*, 2012). A flotação de carbonatos, objeto de estudo do presente trabalho, é a primeira etapa do circuito de flotação, que separa o pirocloro dos minerais de ganga (calcita e dolomita). Assim sendo, a busca por um depressor alternativo, que seja eficaz para a flotação seletiva entre o pirocloro e carbonatos é de extrema importância para alavancar ainda mais a produção nacional de nióbio.

Atualmente, o amido de milho é o depressor mais empregado na flotação, sobretudo devido a sua efetividade em uma gama de minerais distintos (SILVA, 2018). Dados de Turrer (2007) mostraram que, em 2007, juntas, as minas de fosfato de Tapira, Catalão, Araxá e Cajati consumiam, em média, 785 toneladas de amido de milho por mês e que, além disso, o custo desse amido era de aproximadamente R\$ 400,00/t, gerando um custo de R\$ 314.000,00 de amido/mês. Ainda, Reis *et al.* (2016), afirmam que a produção de milho no Brasil satisfaz a demanda interna, sendo este empregado como ração animal ou industrializado para consumo humano e, em menor escala, exportado como matéria-prima. Segundo Sousa (2016), tal cenário é preocupante e desfavorável para as empresas do setor mineral que, motivadas por cortes de custo operacional, têm sido obrigadas a realizarem a substituição do amido de milho tradicional como depressor por amidos de baixa qualidade e, em alguns casos, por subprodutos do processamento do milho.

Para diminuir a dependência do milho, é preciso investir em pesquisas em outras fontes botânicas. Sabe-se que o Brasil é um país com uma vasta pluralidade de produtos agropecuários em virtude da sua extensão territorial aliada à sua diversidade vegetal (MENDES; SILVA; FAVERO, 2013). Segundo BeMiller e Whistler (2009), o sorgo pode ser uma alternativa ao milho, devido às suas similaridades como grãos. Silva (2018) menciona ainda que o sorgo, além de demandar uma quantidade inferior de água em relação aos outros cereais, suporta fertilidade reduzida do solo e é 30% mais barato quando comparado ao milho. De forma análoga, o milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) é uma variedade que se adapta a diferentes condições de solos, tendo boa aceitação em solos com déficit de nutrientes e água, ou seja, seu cultivo demanda baixa aplicação de insumos, diminuindo seu custo produtivo e possui benefícios no gasto com água em relação ao milho e ao sorgo (SILVA; FRATONI; SCUDELETTI, 2015).

Em 2019, os países que detiveram as maiores produções de sorgo foram os Estados Unidos, seguido de Nigéria, Etiópia, Índia e México. O Brasil está na nona posição no ranking mundial. No caso do milheto, os principais países produtores foram a Índia, Níger e China (USDA, 2019). Com relação à produção nacional, segundo o Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE) (2018), em 2017, a produção de sorgo aumentou 82,3% em relação ao ano anterior. Ademais, há indícios de que ocorreria uma elevação de 11,6% para a produção de 2018, parâmetro contrário em relação ao milho que sofreria uma redução de 17,56% e 11,0% na primeira e segunda safra deste ano, respectivamente. Miranda (2018) afirma que as estimativas do plantio do milheto no Brasil são escassas, uma vez que o país não faz parte do banco de dados da *Food and Agriculture Organization of the United Nations* (FAO) em relação ao plantio e produção desse grão. No entanto, para a safra de 2003/04 foram plantados 4 milhões de hectares e, para a safra de 2008/09, foram plantados 5 milhões de hectares. Os dados sobre o plantio de milheto no Brasil divergem, mas, caso este dado seja fidedigno, o país teria a segunda maior área plantada do mundo, ficando atrás apenas da Índia.

No Brasil, praticamente toda a produção de sorgo é consumida na alimentação animal (CABRAL FILHO, 2004). Correia (2010) atribui tal fato à baixa qualidade nutricional das proteínas presentes neste cereal, o que pode justificar a elevada subnutrição das comunidades africanas, uma vez que, nestas localidades o sorgo consiste no principal elemento nutricional. Buso (2012, p. 3) afirma que o milheto, no Brasil, é empregado como “forrageira para pastoreio, produção de grãos, parte para a fabricação de ração animal, produção de silagem e planta formadora de cobertura morta do solo para sistema de planto direto”.

Cereda (2001), em seu estudo, afirma que o milho é composto de 75% de amilopectina e 25% de amilose. Já o sorgo possui teor entre 70% a 80% de amilopectina e 22% a 27,8% de amilose (CARCEA; CUBADDA; ACQUISTUCCI, 1992). Taylor (2004) diz que o milheto apresenta entre 17% a 21,5% de amilose em seu grão. Todas essas afirmações listadas reforçam a ideia do potencial das farinhas de sorgo e milheto como depressores de flotação, uma vez que, segundo Franco *et al.* (2001), quanto maior a presença de amilopectina, mais eficaz será a separação dos minerais. Conforme elucidado, a pesquisa do potencial da mistura das FMMS como depressora pode proporcionar uma inovação para o cenário de reagentes, bem como para o processo de flotação mineral.

4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Flotação

A flotação é um processo amplamente utilizado no processamento de minerais com o intuito de recuperar e concentrar minerais presentes em minérios. Esta técnica permite o aproveitamento de minérios de baixo teor e complexidade que, antigamente, eram tidos como não viáveis (QUAST, 2016). É empregada sobretudo em escala industrial, pois é muito eficaz para separar as partículas minerais na faixa de tamanhos entre 10 e 150 μm (CASTRO, 2016).

Um dos principais benefícios da técnica de flotação é ser um processo eficaz, a um custo relativamente inferior, se comparado a outros processos de separação. Ademais, apresenta uma empregabilidade em diversos cenários, tais como na separação da tinta de papel reciclado, separação de ervilhas de suas vagens, óleo dos resíduos industriais e de tons metálicos, bactérias, proteínas e partículas coloidais da água (SILVA J., 2007).

Os principais processos de flotação utilizados pela indústria mineral são:

- Flotação pelicular (*skin flotation*): é uma técnica empregada para as partículas grosseiras, onde não existe a adesão entre as partículas minerais e as bolhas de ar vistas na flotação convencional (GUPTA; SURI, 1994);
- Flotação em óleo (*bulk oil flotation*): é a técnica de separação de minerais que emprega as propriedades da interface água/óleo. Neste processo, ocorre a agitação das partículas minerais em uma suspensão água/óleo. Posteriormente ao repouso do sistema binário (água/óleo), as partículas hidrofílicas molhadas direcionam-se para o fundo enquanto as partículas hidrofóbicas se situam na interface água/óleo (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018);
- Eletroflotação: durante o processo ocorre a formação de bolhas finas nos eletrodos que posteriormente desprendem-se e, no percurso de subida para a superfície da água, colidem com partículas sólidas ou líquidas suspensas na água. Alguns desses choques promovem a adesão de partículas às bolhas e a geração de agregados de partículas e bolhas. Estes agregados, por sua vez, emergem para a superfície da água e são coletados através de uma raspagem mecânica (MOHTASHAMI; SHANG, 2019);
- Flotação por espuma (*froth flotation*): baseia-se na química de superfície dos minerais. A separação das partículas minerais finas ocorre devido ao seu grau de hidrofobicidade. Reagentes químicos são inseridos à polpa com o intuito de elevar, seletivamente, a

hidrofobicidade dos minerais de interesse. Este processo ocorre no interior de equipamentos específicos, onde são dispersadas bolhas de gás, normalmente ar. As partículas hidrofóbicas podem se aderir às bolhas de gás e ascender gerando uma camada de espuma, deixando o equipamento por transbordo, contendo nesta espuma o produto de interesse rico em minerais (MESA; BRITO-PARADA, 2019). O processo de flotação por espumas é a modalidade de flotação mais empregada na tecnologia mineral (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018) e, por esse motivo, será a técnica mais citada no presente trabalho.

4.1.1 Histórico da flotação em espuma

O início da flotação foi atribuído ao engenheiro holandês Guillaume Daniel Delprat (1856-1937), a partir de 1899, na Austrália. Ele teve papel fundamental no progresso da técnica que passou a ser denominada como processo de flotação (HABASHI, 2010).

A inovação na recuperação do zinco ocorreu em 1902 quando Delprat inseriu o mineral em um misturador condicionando-o com cal ou dolomita, bem como, com uma quantidade baixa de óleo oriunda das operações minerais. A polpa era adicionada em um separador, cujos produtos finais consistiam em areias homogeneizadas e, no fundo, água e lamas finas. Em seguida, o ácido sulfúrico (1% a 10%), conduzido por tubos, reagia com os carbonatos gerando a gaseificação e agitação da polpa densa, promovendo a separação das partículas de sulfeto através de bolhas, na forma de um concentrado, e os rejeitos eram descarregados no fundo (SILVA, 2005).

A partir desta descoberta, patentes foram requeridas (Patente Australiana 8081/1902). Entretanto, verificou-se que, um ano antes, Charles Potter havia feito uma descoberta sobreposta (Patente Australiana 18775/1901). Dessa forma, uma fusão dos dois processos foi realizada, ficando conhecida como processo Potter-Delprat, que passou a ser empregado comercialmente pela BHP até 1923 com mudanças mínimas (CLARK *et al.*, 2006).

Varela e Brum (2007) mencionam que o responsável pela patente do processo de flotação com base no óleo para a concentração de calcopirita contendo ouro foi Elmore. Em 1904-1905, ele patenteou métodos para a introdução de gás por eletrólise e também por meio do emprego de vácuo.

Em uma das fábricas da empresa *Minerals Separations*, uma máquina padrão que promovia a separação de minerais foi inventada por Theodore J. Hoover. A polpa percorria o equipamento, de forma que as bolhas carregadas de minerais ascendessem à superfície. Este

equipamento era composto por uma série de células divididas em compartimentos de agitação e espuma (BUNYAK, 2000).

Em 1905, os engenheiros Sulman, Picard e Ballot patentearam um processo que diferenciava a flotação em espuma da flotação pelicular e da flotação em óleo. O processo de flotação da espuma (baseado nas patentes anteriores de Froment e Cattermole) empregava uma quantidade inferior de óleo na polpa do minério (menor que 1%) e agregava agitação por um fluxo crescente de bolhas de ar (SANTANA, 2007).

Além dos equipamentos, o progresso tecnológico observado na flotação no último século está vinculado ao aumento da diversidade e do volume de produtos químicos empregados e que repercutem nas características dos minérios beneficiados. O retorno benéfico oriundo dessa relação desencadeou o progresso de melhores operações de flotação (NAGARAJ; FARINATO, 2016).

4.1.2 Fases e interfaces da flotação

A flotação é uma técnica complexa que engloba fundamentos de hidrodinâmica com diversas etapas físico-químicas elementares (forças de interação bolha-partícula, forças de interação partícula-partícula) (KOSTOGLU; KARAPANTSIOS; MATIS, 2006).

Inicialmente, os fenômenos que explicavam a flotação não eram bem compreendidos. Embora os conceitos de molhabilidade, hidrofobicidade e hidrofiliabilidade já fossem presentes na época, os primeiros testes foram feitos por tentativa e erro. Os estudos acerca da adsorção dos reagentes nas interfaces das partículas só tiveram início no século XX (NGUYEN; SCHULZE, 2004).

Dessa forma, é de fundamental importância o discernimento acerca dos conceitos de fase e interface para uma melhor compreensão dos mecanismos de flotação (SILVA, 2016). Fase é uma porção homogênea, que possui distinção física e é separável mecanicamente do sistema (PERES; ARAÚJO, 2009). Interface é a região localizada entre duas fases (AGUIAR, 2014) ou fronteira entre duas fases, região tridimensional onde ocorre uma transição contínua das propriedades de uma fase às propriedades da outra (RABOCKAI, 1979).

Para um melhor entendimento da técnica, é necessário estudar minuciosamente os fenômenos que ocorrem na fase líquida (água), bem como nas fases sólida (partículas minerais) e gasosa (ar), pois nestas últimas ocorrem a formação de sistemas que são incorporados à fase líquida (SUTULOV, 1963). Ainda além, Krasowska *et al.* (2018), afirmam que a flotação é um

sistema multifásico que abrange as interfaces líquido-sólido, líquido-ar, sólido-ar, sólido-sólido e líquido-líquido.

4.1.2.1 Fase gasosa

A fase gasosa, finamente dispersa em pequenas bolhas, é responsável pela recuperação seletiva do mineral hidrofóbico flutuante na zona de coleta. A fase gasosa também deve poder transportar o mineral em toda a zona de limpeza até a altura da calha para transbordo (YIANATOS *et al.*, 1994). A zona de coleta ou zona de recuperação está compreendida entre a interface polpa/espuma e o sistema de aeração e tem como intuito a coleta das partículas hidrofóbicas. A zona de limpeza ou zona de espuma localiza-se entre a interface polpa/espuma e o transbordo (TAKATA; VALLE, 2013).

Para um melhor entendimento dos processos físicos que conduzem a flotação são necessárias informações detalhadas acerca dos parâmetros da fase gasosa, onde o tamanho da bolha de ar e a distribuição granulométrica dos minerais são os mais relevantes. A eficácia do processo está vinculada ao número de colisões entre as partículas e bolhas, que dependem de sua relação de tamanho (PIKILNYAK, 2015).

4.1.2.2 Fase sólida

A estrutura dos cristais e a reatividade dos sólidos estão vinculadas à geometria do arranjo dos átomos constituintes que, por sua vez, estão ligados ao tamanho dos mesmos e da natureza da ligação que os conservam aderidos. As principais ligações são do tipo covalente (ligação forte e orientada), iônica e metálica (ligação forte e não-orientada) e ligação de van der Waals (ligação fraca) (MONTE; PERES, 2010).

Os minerais apresentam uma superfície particular oriunda da composição química e da estrutura cristalina definida. Essa superfície possui uma molhabilidade natural específica que é originária da energia livre resultante do processo de moagem. A quebra de ligações fortes (covalentes ou iônicas) origina sítios com energia livre excessiva. Em contrapartida, a ruptura de ligações fracas forma sítios com pouca energia livre. Em ambos, superfícies com características polares e apolares são formadas, respectivamente, para o primeiro e segundo caso (BALTAR, 2018).

A hidrofilicidade e hidrofobicidade estão relacionadas à propriedade polar ou apolar presente na superfície da partícula, respectivamente (VERAS, 2010). As moléculas podem ser

polares ou apolares. Sabe-se que moléculas polares se atraem entre si da mesma forma que as moléculas apolares se atraem entre si. A afinidade não ocorre no caso de uma molécula polar e outra apolar. O processo de flotação baseia-se no fato de que alguns minerais apresentam superfície polar e, portanto, tem afinidade pela água, enquanto outros, com superfície apolar, preferem a fase gasosa (BALTAR, 2010).

Sendo assim, pode-se afirmar que os minerais apolares são hidrofóbicos, não compartilham elétrons no interior de suas moléculas, não se dissociam em íons, são quimicamente inativos e não reagem com os dipolos da água. Um comportamento contrário é observado para os minerais polares, hidrofílicos e, semelhantes aos compostos químicos polares, possuem estrutura assimétrica, realizam trocas de elétrons e são extremamente ativos (SILVA, 2005).

4.1.2.3 Fase líquida

A água é o líquido usado para a técnica de flotação em razão de sua abundância e baixo custo. Além disso, é um solvente forte e apresenta polaridade significativa. As moléculas polares da água interagem entre si por meio de ligações de hidrogênio. A polaridade expressiva é o fator que causa a hidratação dos íons em soluções aquosas (SANTANA, 2007).

Estas características são extremamente relevantes para o processo de flotação pois explicam como os sólidos vão se comportar frente ao fenômeno da molhabilidade. Se a matéria é inativa, ela não terá uma polaridade capaz de promover a atração das moléculas de água e, em razão disso, não conseguirá molhar-se, pois a interação entre as moléculas de água é mais forte em relação às moléculas do sólido e da água (MATIS, 1995).

A água, naturalmente, possui íons sódio (Na), cálcio (Ca), magnésio (Mg), cloro (Cl), ácido carbônico (H_2CO_3) e íons sulfato (SO_4^{2-}), gases de oxigênio (O_2), hidrogênio (H_2), sulfeto de hidrogênio (H_2S), nitrogênio (N_2) e metano (CH_4). Ferro (Fe), manganês (Mn), bromo (Br), iodo (I), flúor (F) e tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) também são encontrados, porém, em quantidade inferior (BOCHAROV; IGNATKINA, 2007).

As principais intercorrências provocadas pelo emprego de águas de má qualidade em processos de flotação perpassam pelo consumo de coletores por parte dos íons em solução, a ativação indesejada de minerais de ganga e a limitação na dissolução de coletores na polpa mineral o que inibe ou diminui a coleta do mineral de interesse (PINHEIRO; BALTAR; LEITE, 2011).

4.1.2.4 Fenômenos interfaciais

A flotação é uma técnica que abrange cinco interfaces: sólido-sólido, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-gás e líquido-gás.

Uma partícula mineral recoberta por lamelas de outra espécie, por meio de um mecanismo de atração eletrostática denominado de “*slime coating*” caracteriza uma interface sólido-sólido. Este processo é de grande relevância uma vez que a partícula perde sua identidade superficial (PERES; ARAÚJO, 2009).

A interface líquido-líquido pode ser observada quando são empregados alguns reagentes de flotação que não se misturam em água. A fim de auxiliar o acesso desses reagentes às interfaces é preciso realizar um processo de emulsificação (OLIVEIRA, 2004).

A interface sólido-líquido é caracterizada pela presença das partículas minerais em meio aquoso. A interface sólido-gás é representada pela interação das partículas minerais com as bolhas de gás e a interface líquido-gás é observada pela película de água presente na bolha de gás (FERREIRA, 2011).

Devido ao fato de as interfaces apresentarem uma espessura muito fina, técnicas avançadas de microscopia eletrônica inviabilizam a possibilidade de observação “*in situ*” dos fenômenos que ocorrem na superfície. Sendo assim, modelos empíricos e medidas experimentais de três grandezas (adsorção, tensão superficial e potencial zeta) são realizados (PERES; ARAÚJO, 2009).

A adsorção é uma operação de transferência de massa, onde determinados sólidos conseguem se concentrar na superfície de determinadas substâncias existentes em fluidos líquidos ou gasosos, permitindo a separação dos elementos desses fluidos. A espécie que se acumula na interface do material recebe o nome de adsorvato ou adsorbato e a superfície sólida na qual o adsorvato se acumula, de adsorvente ou adsorbente (RUTHVEN, 1984).

A flotação direta só vai ocorrer se a adsorção dos reagentes na superfície dos minerais for seletiva, de modo que somente a superfície mineral de interesse se torne hidrofóbica enquanto as superfícies minerais de ganga continuem ou se tornem hidrofílicas (GUPTA; YAN, 2016). “A flotação reversa é quando os minerais de ganga são flotados e os minerais de interesse permanecem na polpa mineral” (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018, p. 409).

Segundo a natureza das forças envolvidas, existem dois tipos de adsorção (VIDAL *et al.*, 2014):

- Adsorção física ou fisissorção: há uma fraca relação entre o adsorvato e a superfície do adsorvente devido às forças de van der Waals;

- Adsorção química ou quimissorção: trata-se de uma ligação forte, uma vez que ocorre a troca ou partilha de elétrons entre as moléculas do adsorvato e a superfície do adsorvente, resultando em uma reação química.

O processo é conduzido por meio de diversas interações que ocorrem na região interfacial abrangendo variáveis como a solubilidade, a carga superficial do sólido, o pH, a temperatura da solução e a própria estrutura da espécie química que se adsorve (PENHA; SPIER; DEBACHER, 2001).

O fenômeno de adsorção ocorre tanto na interface sólido-gás quanto na interface sólido-líquido. No primeiro caso, o processo ocorre por meio da oxidação da superfície dos minerais (SILVA, 2005). Porém, na interface sólido-líquido ocorre uma adsorção bem característica por meio do processo de hidrofobização artificial de partículas, modificando seus atributos de molhabilidade (SANTOS, 2010).

A segunda grandeza, denominada tensão superficial, de acordo com Luz e Lima (2007, p. 476), é definida como “o trabalho para aumentar a superfície em uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível.”

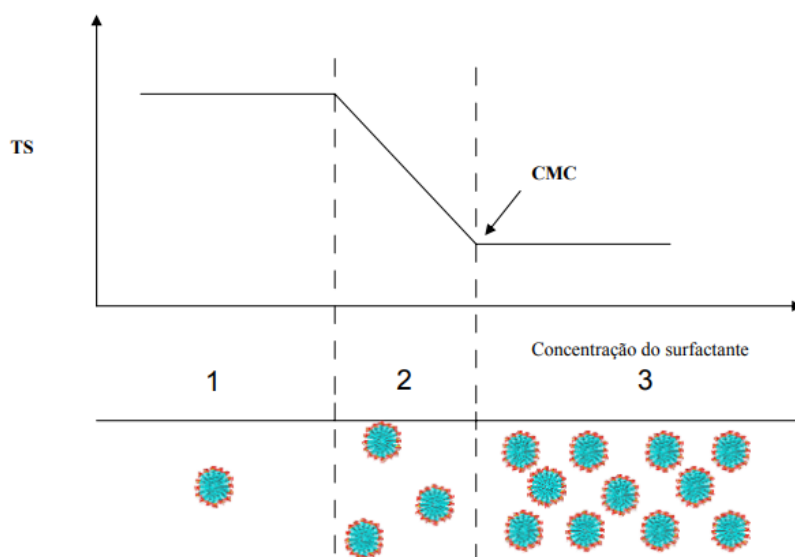
A tensão superficial pode sofrer influência da utilização de reagentes inorgânicos ou orgânicos, denominados de surfactantes (PRPICH *et al.*, 2009). De acordo com Finch, Nasset e Acuña (2008), os surfactantes são compostos cuja estrutura molecular é formada por uma parte hidrofílica (polar) e uma parte hidrofóbica (apolar), sendo esta última representada por uma cadeia de hidrocarbonetos, cujo grupo hidrofílico comum é o OH (como nos álcoois) ou grupos alcoxi (como nos poliglicóis). Oliveira e Mei (2009), afirmam que os surfactantes atuam orientando sua fração hidrofílica em direção à fase aquosa e a sua fração hidrofóbica em direção à fase gasosa.

As moléculas dos coletores e dos espumantes são semelhantes, sendo que a única diferença existente está no grupo funcional polar. Enquanto o coletor tem na parte polar da molécula um grupo ativo, iônico e solidofílico, a molécula do espumante possui o grupo polar não ionizável. Por esse motivo, os coletores tendem a se adsorver na interface sólido-líquido e os espumantes na interface líquido-gás (BALTAR, 2010).

A tensão superficial de uma solução normalmente é afetada pela concentração de soluto. Para os sais inorgânicos (KCl, NaCl, MgSO₄), normalmente, o aumento da concentração incide no aumento da tensão superficial. Um comportamento contrário é observado na maioria dos surfatantes (álcoois, carboxilatos, aminas, sulfatos, sulfonatos, sais quaternários de amônio etc.), onde o aumento da concentração incide na diminuição da tensão superficial (MONTE; PERES, 2010).

Esta redução da tensão superficial com a concentração do surfactante se estende até o nível denominado concentração micelar crítica (CMC) (BALTAR, 2010). A CMC é a concentração a partir da qual inicia-se a formação das micelas (BURLATSKY *et al.*, 2012). A Figura 4.1 mostra a ligação existente entre tensão superficial e concentração de surfactante.

Figura 4.1 – Relação entre a tensão superficial (TS) e a concentração de surfactante para determinação da concentração micelar crítica (CMC)



Fonte: adaptado de Mulligan (2005, p. 184)

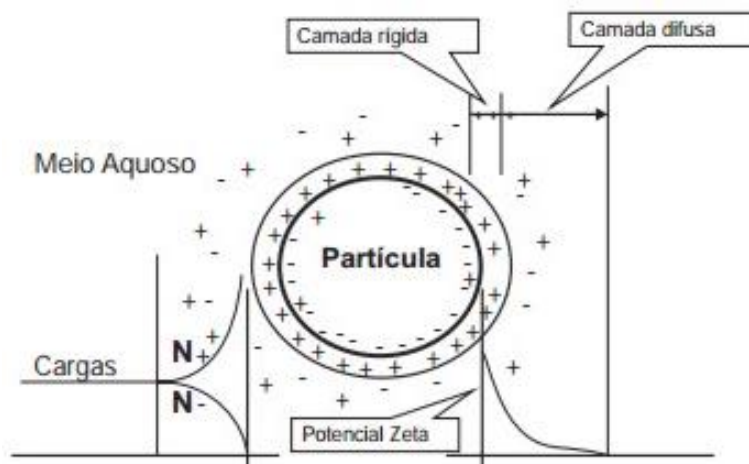
Em razão da adição de surfactante, é possível observar uma redução drástica da tensão superficial na região situada antes da CMC. Logo acima desta região, não são vistas alterações significativas nas propriedades termodinâmicas do sistema sob condições de equilíbrio (MATIS, 1995).

A tensão superficial presente na interface líquido-gás inibe o tempo de vida das bolhas de ar comprometendo o transporte das partículas hidrofóbicas. Dessa forma, o transporte das partículas hidrofóbicas somente ocorrerá em razão da adição de um reagente surfactante que reduz a tensão superficial, eleva o tempo de vida da bolha e assegura a formação da espuma (BALTAR, 2018).

Existem vários métodos para a determinação de tensão superficial, que podem ser estáticos, como ascensão capilar, da gota pendente ou cadente, pressão máxima de bolha, bolha ou gota séssil, ou dinâmicos, como o método do anel, da placa de Wilhelmy, métodos a partir de oscilações superficiais em reservatórios e da evolução da seção transversal de jatos livres (jato oscilante) (KRAMER *et al.*, 2012).

Por fim, a última grandeza é denominada de potencial zeta que, segundo Bueno-Tokunaga, Pérez-Garibay e Martínez-Carrillo (2015, p. 50) “é o valor do potencial elétrico no plano de cisalhamento da partícula”. Essa grandeza, conforme ilustrada na Figura 4.2, determina o comportamento das partículas coloidais, sua estabilidade nas dispersões ou sua tendência à coagulação (RAO, 2004).

Figura 4.2 – Representação esquemática do potencial zeta



Fonte: Papaprova (2011)

Posterior à etapa de cominuição das partículas minerais (óxidos e oxi-hidróxidos), sítios carregados são gerados, onde os íons H^+ e OH^- são adsorvidos sobre a superfície destas partículas minerais alterando a característica superficial das mesmas. Sendo assim, o potencial zeta está vinculado ao pH da suspensão, sendo estes íons denominados íons determinadores de potencial (IDP) (SILVA, 2014).

À medida que ocorre a alcalinização ou a acidificação da solução, o potencial zeta torna-se, respectivamente, mais negativo ou mais positivo. Quando o potencial zeta de um mineral é zero, sugere-se que na superfície não existe um excesso de cargas e, por isso, o mineral encontra-se no seu ponto de carga zero (PCZ), ou que todos os contra-íons (íons atraídos para a superfície como consequência do excesso de cargas) se localizam na camada de Stern e, assim, não produzem potencial, logo o mineral situa-se em seu ponto isoelétrico (PIE) (OLIVEIRA, 2016).

Existem quatro formas para mensurar o potencial zeta: eletroforese, potencial de fluxo, eletroacústico e eletroosmose, sendo que, cada método é empregado para uma faixa granulométrica distinta. O potencial de fluxo é mais apropriado para partículas grosseiras (próximo de 25 μm ou superior); a eletroforese é útil para partículas finas o suficiente para

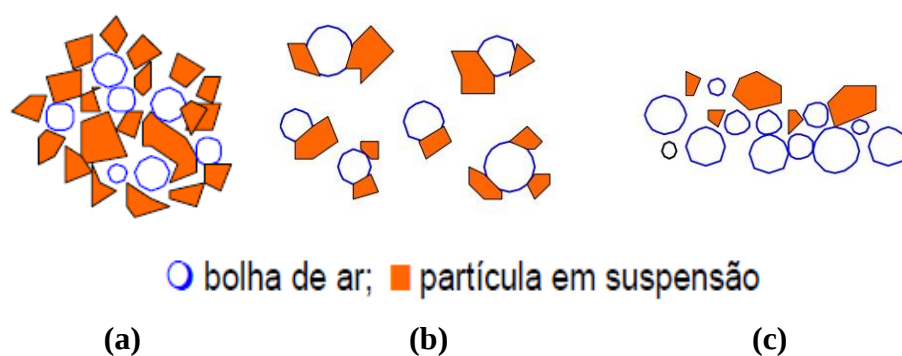
continuarem suspensas por longos períodos, mas que sejam possíveis de visualizar no microscópio e a eletroacústica atende partículas submicrônicas a nanotonizadas (CARLSON; KAWATRA, 2013).

4.1.3 Mecanismos da flotação

A flotação em espuma divide-se em duas zonas ativas: a zona de polpa, onde ocorre a coleta de partículas, e a zona de espuma, onde a recuperação de espuma é gerenciada por três mecanismos principais (HOANG *et al.*, 2019).

Dentre os principais mecanismos destacam-se, conforme apresentado na Figura 4.3, o aprisionamento físico (*entrapment*) de partículas entre os agregados bolha-partícula, colisão e adesão seletiva (*attachment*) de partículas com as bolhas de ar, fenômeno conhecido como flotação verdadeira (*true flotation*) e arraste hidrodinâmico de partículas (*entrainment*) à zona de espuma (WILLS; FINCH, 2015).

Figura 4.3 – Mecanismos de flotação: (a) aprisionamento físico (b) flotação verdadeira e (c) arraste hidráulico



Fonte: Engenovo (2014, p. 2)

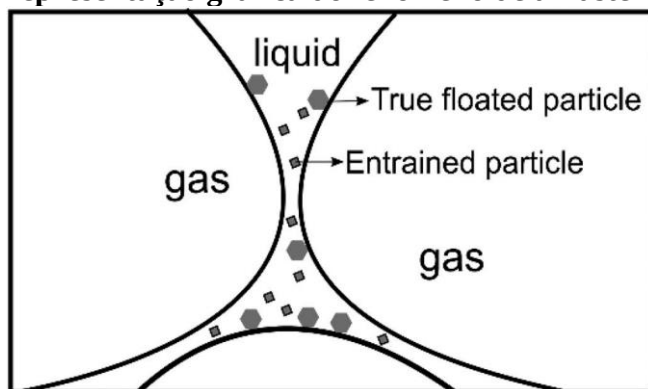
O aprisionamento físico consiste no enclausuramento das bolhas no interior dos flocos em razão das pequenas dimensões das mesmas, formando os chamados flocos aerados (CINTRA, 2019) e que, conseqüentemente, diminuem a densidade do agregado bolha-partícula (DANTAS; PINHEIRO; LEITE, 2010). Esse aprisionamento pode ser gerado em três ocasiões: na geração do floco, no decorrer da fratura do floco e sua reconstituição no interior da célula de flotação e no momento do efeito da varredura das bolhas em ascensão pelos flocos em sedimentação (DEZOTTI, 2008).

A flotação verdadeira consiste na anexação de uma partícula mineral à superfície de uma bolha em ascensão (GEORGE; NGUYEN; JAMESON, 2004). Esta adesão das partículas minerais às bolhas de ar é o mecanismo de maior relevância na flotação mineral, uma vez que tal ocorrência é responsável pela maior quantidade de partículas recuperadas no concentrado (REIS, 2015).

Essas partículas sólidas podem ser naturalmente hidrofóbicas ou terem se tornado hidrofóbicas através da adição de reagentes coletores. O então agregado formado (partículas minerais sólidas e bolhas de ar), caracterizado por uma densidade baixa, é transferido da fase da polpa para a fase da espuma (ABIDI *et al.*, 2014).

O arraste hidráulico, representado na Figura 4.4, é um mecanismo físico não seletivo para transferência de partículas, tanto hidrofílicas quanto hidrofóbicas (JOHNSON, 2019), onde perfazem duas fases, observado principalmente em partículas com granulometria inferior (SANTANA, 2007).

Figura 4.4 – Representação gráfica do fenômeno de arraste hidrodinâmico



Fonte: Nykänen *et al.* (2018, p. 2)

Os principais fatores que afetam o arraste hidrodinâmico são: recuperação de água no flotado, tamanho e densidade de partículas, porcentagem de sólidos na polpa, reologia e estrutura, tempo de residência e peso da espuma (WANG *et al.*, 2015).

A flotação verdadeira e o arraste hidrodinâmico podem ocorrer concomitantemente para o mesmo mineral, dependendo das frações de tamanho que estiverem na polpa e das condições operacionais empregadas, principalmente a vazão de ar. As partículas minerais flotadas, normalmente chegam ao produto flotado através da flotação real. Porém, os minerais hidrofóbicos que flutam mais lentamente também podem ser recuperados por arraste hidrodinâmico juntamente com os minerais hidrofílicos (CILEK, 2009).

Isso, por sua vez, faz com que a flotação verdadeira seja um processo seletivo, enquanto o arraste e o aprisionamento, mesmo que tenham sua parcela de contribuição na recuperação global do processo, não são seletivos, sendo muitas vezes responsáveis pelo aumento do teor de contaminantes no concentrado (SANTOS, 2005). Industrialmente, estágios adicionais de flotação são realizados, denominados de circuitos, com o intuito de obter uma qualidade mais apropriada do concentrado, diminuindo assim, o aprisionamento de partículas indesejadas (REIS, 2015).

4.1.4 Etapas da flotação

Os fenômenos que explicam a flotação são complexos (SILVA, 2015). No entanto, para que o contato entre bolha e partícula ocorra, priorizando sobretudo a flotação verdadeira, são empregados reagentes que interagem com o sólido, reduzindo a energia superficial do mesmo, promovendo uma melhor adesão da partícula com a bolha de ar, respeitando critérios termodinâmicos com o objetivo de atingir uma adesão eficaz (REIS, 2019).

Mas, algumas vezes, a flotação das partículas pode não acontecer, mesmo quando os critérios termodinâmicos são adequados. Isto está vinculado a outros fatores que, por sua vez, estão intrinsicamente ligados à cinética e à hidrodinâmica do sistema de flotação, que também devem ser atendidos, tais como (LASKOWSKI, 1986 apud MONTE; PERES, 2010, p. 412):

- (i) a colisão entre as partículas e as bolhas;
- (ii) o filme de separação na interface partícula-bolha deve ser o mais fino possível e romper durante o tempo de colisão, possibilitando a adesão;
- (iii) o agregado partícula-bolha deve ser resistente o suficiente para permanecer intacto na célula de flotação, até a retirada da espuma (transporte).

Estes três critérios – colisão, adesão e transporte – são conhecidos como as etapas de flotação. Hassanzadeh *et al.* (2018), afirmam que o encontro partícula-bolha (denominada colisão) é tido como o subprocesso mais eficiente de interação partícula-bolha, em razão de afetar, de forma relevante, na constante da taxa de flotação e na recuperação do processo.

Baltar (2008) afirma que a colisão é afetada pelo sistema hidrodinâmico. A adesão, por sua vez, está ligada às interações na interface partícula-bolha, sendo beneficiada consideravelmente pela hidrofobicidade da superfície mineral e o transporte está vinculado à estabilidade do agregado partícula-bolha formado na etapa prévia. Ainda além, se houver algum problema com qualquer uma das etapas, a probabilidade de flotação é zero. Assim, a

probabilidade de flotação pode ser definida conforme apresentado na equação 1 (BALTAR, 2008):

$$P_f = P_c \times P_a \times P_s \quad (1)$$

Onde: P_f é a probabilidade de flotação, P_c é a probabilidade de colisão bolha-partícula, P_a é a probabilidade de adesão entre partículas hidrofóbicas e bolhas de ar e P_s é a probabilidade de transporte.

A probabilidade de colisão é dependente do raio da partícula e da bolha, das suas velocidades relativas, da densidade da partícula e da viscosidade do fluido. A probabilidade de adesão consiste num possível rompimento do filme umectante por parte da partícula de forma a criar um ângulo de contato que assegurará uma fixação estável à superfície da bolha. Além disso, para aderência da partícula à bolha, as forças de fixação devem suportar as forças de deslocamento, abrangendo tração gravitacional, arraste de fluido e aglomeração de partículas adjacentes na superfície da bolha (GUPTA; YAN, 2016).

A probabilidade de transporte é dependente da capacidade de transporte das unidades bolha-partículas ao concentrado final através da célula mecânica e, no caso das colunas, drenagem da espuma. Esta última, por sua vez, está vinculada à estrutura da espuma (tipo de espumante), concentração de sólidos, diâmetro das partículas de ganga e largura dos canais de drenagem (TABOSA, 2007).

4.2 Reagentes empregados na flotação

Um reagente pode ser conceituado como “um agente que produz reações químicas” ou “substância que atua em outra em uma reação química” (PEARSE, 2005). Diversos reagentes orgânicos e inorgânicos são utilizados na flotação com o objetivo de gerenciar as características das interfaces e, sendo assim, qualquer espécie orgânica ou inorgânica que possui a possibilidade de concentrar-se em uma das cinco interfaces existentes é passível de ser um agente ativo na superfície (LEJA, 1982).

A flotação é uma técnica de separação físico-química, que emprega uma variedade de reagentes (DEY; PANI; SINGH, 2014). Esses constituem-se nos maiores responsáveis pela eficácia do processo de flotação sendo que, inicialmente, os maiores progressos observados no processo de flotação industrial estavam vinculados aos avanços científicos e/ou tecnológicos obtidos no desenvolvimento de novos reagentes (CASTRO, 2016).

Fatores como dosagem, tempo de condicionamento e a preferência pelo reagente estão vinculados às reivindicações de mercado e a máxima recuperação de mineral minério a fim de que seja possível viabilizar técnico e economicamente o processo de concentração mineral (SOUSA, 2016). Portanto, buscam-se reagentes que possuam um baixo custo atrelado, bem como que não inviabilizem a seletividade do processo, de forma a analisar sempre os limites de especificação de impurezas e de recuperação metalúrgica (MARIA, 2009).

De forma geral, um passo a passo para o desenvolvimento aplicado de reagentes para o processo de flotação deve abranger a busca e reconhecimento de produtos e fornecedores, testes de flotação em bancada (testes exploratórios e com planejamento fatorial de experimentos) e confirmação de performance em testes industriais para homologação (MATOS, 2017).

Os principais tipos de reagentes na flotação mineral são: coletores, espumantes e modificadores.

4.2.1 Coletores

São reagentes orgânicos que adsorvem na superfície do mineral a ser flotado e, dessa forma, tornam o mineral hidrofóbico, de modo que uma bolha de ar possa se prender à sua superfície (FUERSTENAU; URBINA, 1988).

A fim de possuir a dupla habilidade de adsorver e conceder a hidrofobicidade, a molécula coletora deve ter, no mínimo, duas partes funcionais sendo um grupo não polar ou molecular e um grupo polar ou iônico que reagirá eletrostaticamente ou quimicamente na superfície do mineral (FUERSTENAU; SOMASUNDARAN, 2009). A fração polar pode ter funções distintas e a fração covalente é sempre uma cadeia orgânica, de comprimento variável, podendo ser ramificada e até mesmo cíclica (COSTA; FERNANDEZ, 2015).

Sabe-se que em solução aquosa, a parte não polar ou molecular não é ionizável e, em razão das particularidades inerentes às características elétricas das ligações covalentes, esta fase possui maior afinidade pelo ar do que pela água (CHAVES; LEAL FILHO; BRAGA, 2018). Sendo assim, em uma interface sólido-líquido, a cadeia de hidrocarbonetos do coletor (parte apolar da molécula) promove a hidrofobização necessária da superfície da partícula mineral (BALTAR, 2008; GUPTA; YAN, 2016).

A parte polar da molécula do coletor, responsável pela adsorção na superfície do mineral, confere à molécula solubilidade em água em razão da presença de grupamentos funcionais polares, em que, polar atrai polar. Assim, ao reagir com a água, o grupo ativo do

coletor pode ser ionizado, assegurando uma maior afinidade do coletor com a superfície mineral (OLIVEIRA, 2016).

Os coletores podem ser iônicos ou não iônicos. Os não iônicos se distinguem em dois grupos, sendo o primeiro deles composto por reagentes contendo enxofre bivalente e o segundo formado por óleos de hidrocarbonetos não polares (BULATOVIC, 2007). Já os coletores iônicos, de acordo com Sousa (2016), são classificados em função da sua carga iônica, podendo ser subdivididos em aniônicos ou catiônicos. Os ácidos graxos ou compostos de sulfidríla, como xantatos e ditiofosfatos fazem parte do primeiro grupo e as aminas compõem o segundo grupo. Ainda além, dentre os coletores aniônicos, há uma subdivisão em oxidrílicos e sulfidrílicos (NUNES, 2015). Um outro tipo de classificação divide os sistemas de flotação em sulfetos e não sulfetos, conforme Tabela 4.1.

Na flotação de sulfetos são empregados reagentes do grupo dos tio-compostos que constituem um dos três principais tipos de surfactantes empregados na flotação. A classe dos não sulfetos abrange uma gama maior de minerais, sendo mais complexa e, por isso, a maioria dos minerais é classificada como oxi-minerais, classificação que exclui os minerais como a fluorita e a criolita. Outra divisão agrupa os não sulfetos em óxidos e silicatos, minerais ligeiramente solúveis (minerais tipo-sal) e sais solúveis (halita e silvita) (OLIVEIRA; SOUZA, 2008). Observa-se que as aminas e os ácidos carboxílicos são os reagentes coletores mais empregados para uma gama de minerais, com exceção dos sulfetos e elementos nativos (VIANA, 2006).

Tabela 4.1 – Listagem dos principais coletores utilizados por classificação mineralógica

Classificação Mineralógica				Exemplo de minerais	Exemplo de coletores
Sulfetos				calcocita, bornita, galena, esfalerita, calcopirita, pirita, molibdenita, pentlandita	xantatos, tiofosfatos e tiocarbamatos
Não sulfetos	Elementos nativos	Metálicos		ouro, prata, platinóides	ditiofosfatos, monotiofosfatos e xantatos
		Não metálicos		carvão, enxofre, grafita	cresóis, querosene e óleo de pinho
	Baixa solubilidade	Óxidos	Óxidos	hematita, ilmenita, cromita, pirocloro	aminas e ácidos carboxílicos
			Hidróxidos	brucita, goethita	aminas e ácidos carboxílicos
		Silicatos		willemita, quartzo, fedspatos, espodumênio	aminas e ácidos carboxílicos
	Levemente solúveis	Carbonatos		calcita, dolomita, cerussita	aminas, ácidos carboxílicos e ácido fosfórico (derivados orgânicos)
		Boratos		boracita	ácidos carboxílicos
		Sulfatos/Cromatos		anglesita, barita, celestita	ácidos carboxílicos
		Tungstos /Molibdatos		scheelita, wolframita	aminas e ácidos carboxílicos
		Fosfatos/Arseniatos/Vanadatos		apatita, monazita, vivianita, eritrina	ácidos carboxílicos, hidroxamatos e sarcosina
		Haletos		fluorita	ácidos carboxílicos
	Sais solúveis	Haletos		silvita	aminas
				halita	ácidos carboxílicos

Fonte: adaptado de Viana (2006, p. 24)

4.2.2 Espumantes

Segundo Loyola (2006, p. 11) “os espumantes são moléculas neutras, de cadeia carbônica mediana, contendo um grupo funcional apolar (interage na interface sólido-gás) e um grupo polar (interage na interface líquido-gás)”.

Estes reagentes apresentam estrutura semelhante à dos coletores. No entanto, a distinção entre estes se dá no caráter funcional do grupo polar que, nos coletores é quimicamente ativo e capaz de interagir com a superfície do mineral a ser coletado migrando-o para a interface sólido-gás enquanto os espumantes apresentam um radical líofílico com grande afinidade com a água, tendendo, portanto, a migrar para a interface líquido-gás (CHAVES; LEAL FILHO, 2004).

O principal objetivo do espumante no processo de flotação é formar um emaranhado de bolhas de ar estáveis que assegurem suficientemente que as partículas minerais hidrofóbicas sejam capturadas por elas (RAO, 2004).

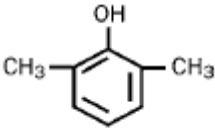
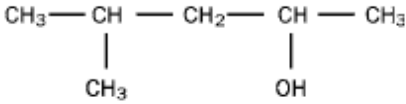
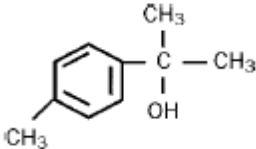
Segundo Somasundaran e Dianzuo (2006, p. 162), o desempenho do espumante pode ser avaliado considerando os seguintes fatores:

- (a) Flotação (recuperação e qualidade do concentrado);
- (b) Volume e vida útil da espuma;
- (c) Tamanho da distribuição das bolhas;
- (d) Características móveis das bolhas (taxa crescente);
- (e) Taxa de coalescência de bolhas;
- (f) Propriedade mecânica da espuma (tenacidade, viscosidade);
- (g) Propriedades eletrostáticas das bolhas (potencial zeta);
- (h) Interação do bocal com a superfície mineral (co-adsorção com coletor).

As propriedades dos espumantes estão ligadas a diversos fatores, incluindo estrutura, concentração e capacidade de interagir com a água, sólidos, coletores e modificadores (DRZYMALA; KOWALCZUK, 2018). Em razão disso, de acordo com Khoshdast e Sam (2011) existem quatro classificações comumente empregadas que se baseiam na sensibilidade ao pH, solubilidade, capacidade de espuma/coleta e da relação de seletividade/potência de espuma. No entanto, no que diz respeito à classificação quanto à sensibilidade ao pH, elas dividem-se em ácidas, quando a capacidade da espuma é reduzida com a elevação do pH de ácido para alcalino, e neutra, quando o desempenho do espumante não é comprometido com o valor do pH da polpa (HEARN; MUCHON; BOSKOVIC, 2015).

Os espumantes neutros são caracterizados por uma molécula na qual o grupo polar é um hidroxil (-OH), geralmente na forma de álcool ou glicol (VERAS *et al.*, 2014). Bulatovic (2007) menciona que os espumantes ácidos são tipicamente da classe dos fenóis. Os principais espumantes são apresentados na Tabela 4.2 (FUERSTENAU; SOMASUNDARAN, 2009).

Tabela 4.2 – Principais espumantes utilizados

Espumante	Constituinte	Fórmula química do constituinte
Ácido cresílico	Xilenol	
MIBC	Metil-isobutil-carbinol	
Poliglicol	Polipropileno	$\text{CH}_3 - (\text{O} - \text{C}_3\text{H}_6)_n \text{OH}$
Óleo de pinho	Terpineol	

Fonte: adaptado de Fuerstenau e Somasundaran (2009, p. 257)

4.2.3 Modificadores

Os modificadores são reagentes empregados para ativar ou deprimir a ação do coletor na superfície do mineral, acarretando numa separação mais seletiva (MONTE; PERES, 2004). Gupta e Yan (2016) afirmam que estes podem ser divididos em ativadores, reguladores de pH e depressores.

Os ativadores são reagentes químicos empregados quando se quer flotar um mineral complexo ou impossível de flotar somente com a utilização de um coletor ou espumante (CROZIER, 1992). Chaves, Leal Filho e Braga (2018) afirmam que o sulfeto de sódio e o sulfato de cobre são os principais ativadores utilizados, respectivamente, na sulfetização de óxidos de cobre, chumbo e zinco e na ativação da esfalerita.

Uma atenção deve ser dada ao pH da polpa de forma que, tendo esse parâmetro controlado, há uma tendência em maximizar a recuperação e a seletividade do processo. Os principais reguladores de pH empregados são: hidróxido de sódio, cal, carbonato de sódio, amônia, ácido clorídrico e ácido sulfúrico (FUERSTENAU; SOMASUNDARAN, 2009).

4.2.4 Depressores

Os depressores são os reagentes que possuem a função de coibir a adsorção do coletor ou inibir a fixação de bolhas em superfícies minerais que não são desejadas (FUERSTENAU, 2009). Para tal, devem possuir uma adsorção preferencial pelos minerais a serem deprimidos, assegurando, dessa forma, um aumento na seletividade do processo (SOUZA, 2011).

A utilização de reagentes para a depressão mineral é normalmente necessária para atender as seguintes finalidades (SOMASUNDARAN; DIANZUO, 2006):

a) Regulação de componentes iônicos na polpa: espécies minerais dissolvidas como Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{2+} e Mg^{2+} podem alterar o comportamento de flotação dos minerais, através da ativação, depressão ou precipitação de coletores, os quais podem resultar em uma má separação;

b) Hidrofilização de superfícies minerais por adsorção direta de depressores;

c) Dessorção do coletor da superfície mineral ou co-adsorção do coletor;

Além disso, Chaves, Leal Filho e Braga (2018) complementam com o controle do potencial eletrocinético da superfície mineral.

De forma a serem empregados como reagentes depressores, as moléculas de um composto orgânico devem atender os seguintes critérios (BALDAF; SHUBERT, 1980 apud GUIMARÃES, 2004, p. 32):

- a) Apresentar grupos polares hábeis a se conectarem mais fortemente com os sítios da interface sólido/líquido em relação aos coletores;
- b) Serem hábeis a adsorverem-se seletivamente, ou seja, somente direcionado a uma espécie mineral ou grupo de espécies que possuam alguma particularidade funcional semelhante;
- c) Apresentar grupos polares em qualidade e quantidade suficientes para assegurar ao adsorvato uma característica hidrofílica, por meio do direcionamento desses grupos polares no sentido da fase aquosa.

Os depressores podem ser de origem orgânica ou inorgânica. Baltar (2008) afirma que silicato de sódio, sulfeto de sódio, cromato e dicromato de potássio, cianeto de sódio e outros sais são os depressores inorgânicos mais conhecidos.

Pearse (2005) subdividiu os depressores de origem orgânica em polissacarídeos e polifénóis (taninos). Estão inclusos no primeiro grupo a goma de guar, amido, dextrina e a carboximetilcelulose (CMC). O segundo grupo é composto por quebracho, a mimosa (casca da acácia) e o lignossulfonato de sódio.

4.2.5 Amidos

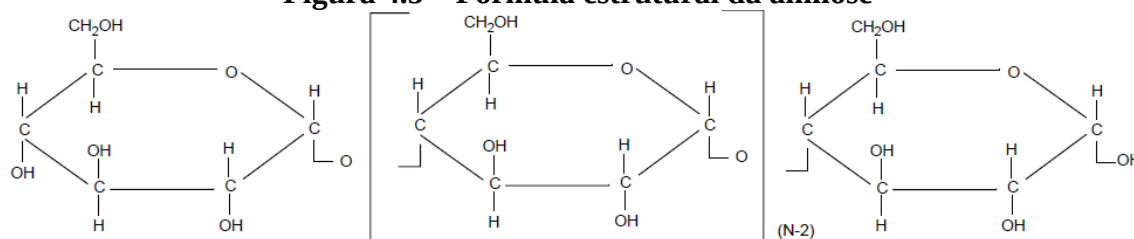
No Brasil, o amido de milho é o depressor mais empregado nos processos de flotação mineral (MOREIRA, 2013). Na Europa, o amido de batata é bastante utilizado (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005). Estudos com amido de mandioca também são vistos (MAPA *et al.*, 2007). Porém, estas duas últimas fontes não possuem produção suficiente para atender à demanda da indústria mineral brasileira e são muito usadas na alimentação humana.

4.2.5.1 Composição molecular

O amido é um polissacarídeo formado sobretudo por moléculas de amilose (Figura 4.5) e amilopectina (Figura 4.6), que são polímeros de glicose (Figura 4.7). Embora sejam compostos quimicamente semelhantes, a amilose é um polímero linear e insolúvel, enquanto a amilopectina é um polímero ramificado e apresenta elevada solubilidade (NUNES; PERES,

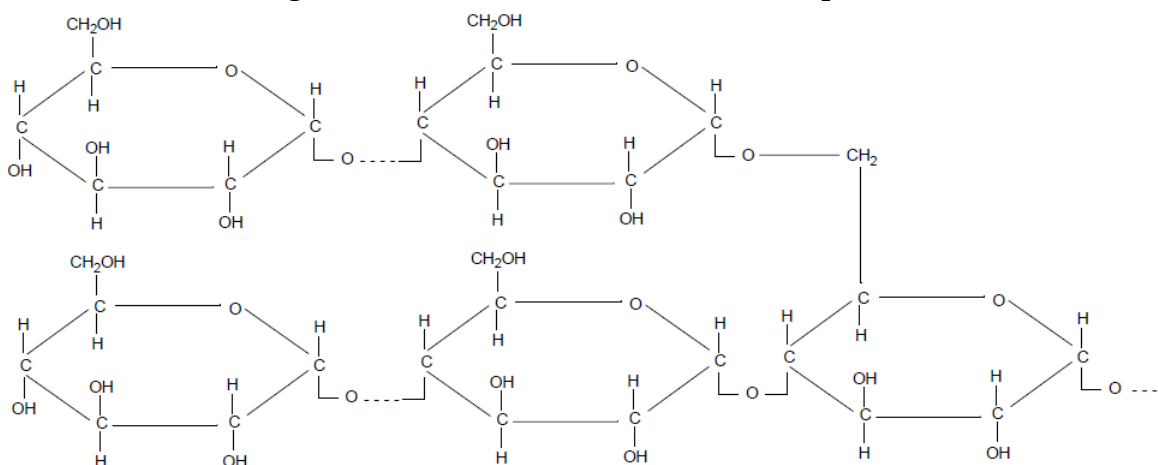
2011). O caráter hidrofílico da molécula de amido é devido à presença de um grande número de radicais OH^- nas unidades $\alpha\text{-D}(+)$ glicose (PERES; CORREA, 1996).

Figura 4.5 – Fórmula estrutural da amilose



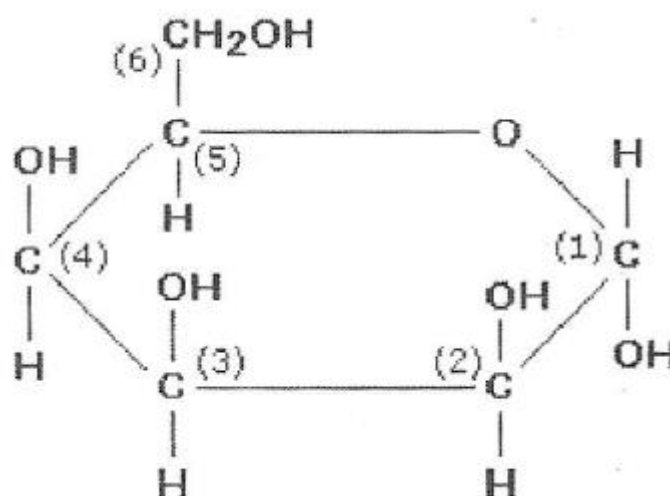
Fonte: adaptado de Leja (1982, p. 320)

Figura 4.6 – Fórmula estrutural da amilopectina



Fonte: adaptado de Leja (1982, p. 321)

Figura 4.7 – Estrutura da glicose



Fonte: Baltar (2008, p. 143)

Amilose e amilopectina têm substancialmente diferentes propriedades. Muitas dessas distinções são derivadas de diferenças de massa molecular e forma molecular (estrutura da macromolécula). A massa molecular do amido varia de acordo com a quantidade presente dos dois tipos de polissacarídeos e é muito difícil de ser determinado (ARAÚJO, 1988). Porém, a massa molecular da amilose é da ordem de 250.000 Daltons (1500 unidades de glicose), variando entre as espécies de plantas e dentro da mesma espécie, dependendo do grau de maturação. Para a amilopectina, este valor está compreendido entre 50 a 500×10^6 Daltons (DENARDIN; SILVA, 2009). Estruturalmente e, em muitas aplicações, funcionalmente, a amilopectina é a mais importante das duas frações, porque sozinha é suficiente para gerar grânulos, como ocorre em amidos mutantes desprovidos de amilose (OATES, 1997).

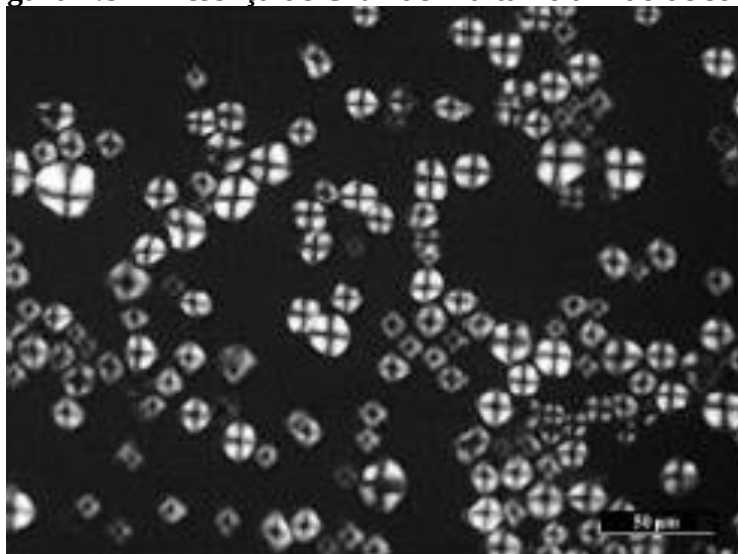
4.2.5.2 Estrutura granular e interna do grânulo de amido e cristalinidade

O amido é armazenado na forma de corpos intracelulares denominados de grânulos. O tamanho e a forma de grânulos de amido estão entre os elementos mais relevantes na determinação de potenciais usos dos amidos (LEONEL, 2007). “Para averiguação da origem de um determinado grânulo de amido é necessário caracterizá-lo através da determinação de seu tamanho e formato, bem como de suas proporções relativas de amilopectina e amilose” (AGUIAR, 2014, p. 52). O tamanho do grânulo pode variar entre 1 a 110 μm , dependendo da fonte de amido e, quanto aos formatos, podem ser encontrados tanto regulares quanto irregulares (HOOVER, 2001).

O interior do grânulo de amido é formado por regiões cristalinas e amorfas alternadas, razão pela qual o mesmo é frequentemente descrito como um polímero semicristalino ou parcialmente cristalino (ELIASSON, 2017). São nessas regiões amorfas do grânulo que se encontra a amilose, já a amilopectina está inserida nas zonas cristalinas (MORAIS, 2019). Através da difração de raios X é possível distinguir três tipos de grânulos que, dependendo de sua forma e estrutura cristalina, recebem a denominação de A, B e C (ZOBEL, 1988 apud POLESÍ, 2009, p. 22). Amidos de cereais e grãos fornecem um espectro do tipo A; amidos de raízes, um espectro do tipo B e alguns outros tipos de amido apresentam um padrão intermediário do tipo C (DENARDIN; SILVA, 2009).

Análises do grânulo de amido com microscópio óptico de luz polarizada sugerem que os mesmos, de forma natural, mostram birrefringência, demonstrando uma estrutura altamente organizada do grão. A refração pelas suas regiões cristalinas deriva no modelo típico de “Cruz de Malta” (Figura 4.8), o que distingue a orientação radial das macromoléculas (SOUSA, 2019).

Figura 4.8 – Presença de Cruz de Malta no amido de sorgo



Fonte: Silva (2018, p. 155)

A amilose tem habilidade em formar diferentes estruturas moleculares. A grande parte dos métodos empregados para determinação desse tipo de amido se baseia no fato de que, em soluções aquosas neutras, a estrutura normal de espiral pode interagir com o iodo, produzindo um complexo de inclusão helicoidal com cerca de seis moléculas de amilose por giro, no qual o iodo se encontra na cavidade central da hélice (DENARDIN; SILVA, 2009). Por esse motivo, o método mais amplamente empregado para determinação do teor de amilose presente em amidos é através da reação com solução de iodo.

4.2.5.3 Composição química do grânulo de amido e a influência destas propriedades na flotação mineral

Além de amilose e amilopectina, o amido pode conter outros tipos de constituintes dependendo do processo de extração empregado, tais como: óleos, proteínas, lipídios e compostos inorgânicos. A composição química e a importância quantitativa destes outros elementos presentes no amido variam em razão da espécie botânica da qual ele é extraído (AGUIAR, 2014). Ainda além, o conhecimento acerca da composição química dos grânulos de amido é importante, não só para se identificar a origem botânica do amido, mas também, para correlacionar a eficiência da ação depressora e a fonte do mesmo (BELTRÃO, 2019).

A amilose e a amilopectina são componentes do amido cujo conteúdo e estruturas contribuem para suas propriedades únicas empregadas no processamento de alimentos e em aplicações industriais (TAPPIBAN *et al.*, 2019), principalmente na indústria mineral. Existe

uma relação diretamente proporcional entre quantidade de amilopectina e eficiência na separação de minerais (FRANCO *et al.*, 2001). A zeína, proteína mais abundante presente no milho, apresenta ação depressora eficiente sobre a hematita (CORREA, 1994). Com relação aos compostos inorgânicos (fibras, vitaminas, minerais, cinzas e umidade), estes são espécies inertes e não desempenham nenhum papel químico no processo de flotação (PERES; CORREA, 1996).

Industrialmente têm-se observado que amidos contendo alto teor de óleo, sobretudo de triglicerídeos, inibem a produção de espumas durante o processo de aeração da polpa na flotação. Ainda além, nota-se, em alguns sistemas, uma queda na seletividade da espuma em razão desse mesmo motivo. Logo, existe um teor de óleo limite acima do qual a ação inibidora aparecerá (MONTE; PERES, 2010). No que tange ao minério de ferro, teores de óleo superiores a 1,8% em amidos são considerados um risco relativo à estabilidade da espuma (ARAÚJO; VIANA; PERES, 2005). Monte e Peres (2010) mencionam que, para não ocorrer o risco de desestabilização da planta de beneficiamento, recomenda-se a utilização de amidos com teor de óleo inferior a 1,5%. Para Guimarães, Araújo e Peres (2005), as espumas de flotação de minério de ferro são inibidas com teores de óleo nos amidos acima de 2%, enquanto para minérios fosfáticos a formação de espuma não é afetada para teores de óleo de até 4%. Essa diferença observada pode ser explicada em razão da flotação de minério fosfático empregar como coletor e agente espumante a mesma substância química (derivados de ácidos graxos saponificados).

4.2.5.4 Propriedade físico-química dos amidos: gelatinização

Os grânulos de amido são insolúveis em água fria (ALIER; CASAÑ, 2017). Logo, para a liberação da amilose e amilopectina na solução, a gelatinização do amido é fundamental. Os fundamentos físico-químicos de gelatinização do amido ainda não são totalmente compreendidos (RESENDE, 2013). A gelatinização nada mais é do que a solubilização do amido feita através de um processo de quebra de ligações intragranulares. Esse processo pode ser feito via método alcalino (adição de álcalis, como NaOH) ou térmico (elevação da temperatura) (TURRER, 2007). Atualmente, o único método empregado nas indústrias minerais é a gelatinização alcalina (BATISTELI, 2007).

A gelatinização por efeito térmico consiste no aquecimento de uma suspensão de amido em água a uma temperatura superior a 56 °C que assegure o enfraquecimento das ligações de hidrogênio intergranulares e, acarretando, no inchamento dos grânulos. Esse inchamento leva, inicialmente, à perda de birrefringência e conseguinte à absorção de água de forma a elevar a

claridade e a viscosidade da suspensão (MONTE; PERES, 2010). “A gelatinização por soda cáustica consiste na absorção de parte do álcali da solução diluída de hidróxido de sódio (NaOH) pelas moléculas da suspensão de amido” (AGUIAR, 2014, p. 54).

Os amidos que apresentam grânulos com composições e tamanhos distintos se gelatinizam em condições de tempo, temperatura e dosagem de NaOH diversas. “A gelatinização dos grânulos ocorre numa ampla faixa de temperatura característica para cada fonte de amido”. Técnicas como a difração de raios X (DRX), microscopia ótica com luz polarizada e, sobretudo, calorimetria diferencial de varredura (DSC) têm sido empregadas para avaliar o comportamento dos grânulos frente à gelatinização (MOREIRA, 2013).

4.2.5.5 Mecanismos de adsorção dos polissacarídeos

A macromolécula de um polissacarídeo possui uma quantidade significativa de grupos polares (hidroxilas) com forte caráter hidrofílico, de forma que a sua presença na superfície mineral atrai as moléculas de água impedindo a flotação (BALTAR, 2008). A maneira na qual os amidos se adsorvem nas partículas minerais hidrofílicas tem sido tema de pesquisas ao longo dos anos. No início, acreditava-se que as ligações de hidrogênio eram as principais responsáveis pela atração entre a molécula de amido e determinada superfície mineral (TURRER, 2007).

Com o surgimento de novas técnicas de análise, as pesquisas sugerem que a adsorção do amido na interface mineral/solução se dá predominantemente por meio de interações entre o grupo hidroxila (OH), presentes nas moléculas dos polissacarídeos, e os cátions metálicos hidroxilados (MOH) existentes na estrutura cristalina dos minerais, num mecanismo denominado de OH/MOH (LEAL FILHO, 1999). “Isso significa que a intensidade de adsorção é fortemente dependente do pH, sendo maior em condições favoráveis à formação de hidróxidos na superfície” (BALTAR, 2008, p. 140-141).

A adsorção de polissacarídeos em minerais se dá através do cátion metálico hidroxilizado da superfície mineral. Deste modo, a seletividade num sistema mineral seria governada por uma interação ácido/base, em que o mineral que possui o cátion metálico com menor acidez em sua rede cristalina exibe uma interação mais forte com o polissacarídeo (LIU; ZHANG; LASKOWSKI, 2000). Assim, superfícies minerais fortemente básicas, como a hematita, formarão ligações ácido-base fortes, enquanto superfícies fortemente ácidas, como o quartzo, formarão ligações ácido-base fracas, caracterizadas como ligação de hidrogênio (LASKOWSKI; LIU; O’CONNOR, 2007).

Outro fenômeno observado é denominado de formação de sais. Neste mecanismo, um íon metálico multivalente atua como ponte para a adsorção do polissacarídeo. Alguns autores têm mostrado que a adição de íons de cálcio e de bário aumenta significativamente a adsorção de amido e de seus derivados. No caso das partículas minerais hidrofóbicas, os polissacarídeos como a dextrina, derivada do amido, aparentemente adsorvem-se exclusivamente sobre tais superfícies minerais através de ligações hidrofóbicas (AGUIAR, 2014).

4.3 Minerais portadores de nióbio e sua flotação

O nióbio, cujo símbolo químico é Nb, é um elemento químico que na tabela periódica é membro do grupo dos metais de transição, com número atômico 41. Este metal apresenta massa específica de $8,57 \text{ g/cm}^3$, pouco superior à do ferro, e seu ponto de fusão é de 2.468°C (SILVA, 2001), possui cor prateada-clara, é dúctil e refratário (LIMA, 2010).

Quando exposto ao ar por um período considerável, o metal prateado adquire coloração azulada. Em razão de ter somente um isótopo estável, sua massa atômica foi determinada com grande precisão (92,90638 u). Na tabela periódica, situa-se no 5º período, grupo 5, bloco d (SOUSA; FERNANDES; GUERRA, 2013).

Quando combinado, o nióbio exibe diversos estados de oxidação, sendo o +5 o mais observado. Ao ser aquecido, se combina com grande parte dos elementos não metálicos, formando produtos que são geralmente intersticiais e não estequiométricos. O metal possui resistência ao ataque de bases fundidas, mas não a ácidos minerais (GREENWOOD, 2003).

Este metal foi descoberto no início do século XIX, na Inglaterra, por Charles Hatchett. A gênese do seu nome foi uma homenagem à América, local de onde originou o mineral, do qual o metal foi separado e nomeado por ele como columbium (SOUZA, 2012). No entanto, em 1948, a União Internacional de Química Pura Aplicada (IUPAC), denominou que o novo elemento, se chamasse nióbio (Nb) (PEREIRA, 2015).

O Nb possui aplicações em temperaturas extremas, apresentando características de supercondutividade em temperaturas baixas e é empregável na formação de superfícies destinadas a altas temperaturas, como motores de propulsão (BREJÃO; MORAES; VENDRAMETTO, 2015).

Lemos Júnior (2012, p. 24) afirma que os principais usos do nióbio são em “gasodutos, oleodutos, carros, trilhos de trens, chapas para cascos de navios, estruturas metálicas para construção civil, torres de transmissão de energia, plataformas marítimas e lentes de óticas”. O metal nióbio pode, ainda, ser empregado juntamente com o titânio, em ligas para uso em

implantes cirúrgicos, em elementos de nióbio-titânio resistentes à ignição, utilizados por empreendimentos minerários, sobretudo na extração de ouro e em lâminas de nióbio puro usadas na produção de diamantes sintéticos.

4.3.1 Mineralogia

O nióbio apresenta correlação geoquímica com o tântalo, ou seja, eles são altamente associados e encontrados concomitantemente em grande parte das rochas e dos minerais em que ocorrem (PEREIRA JÚNIOR, 2009). Porém, não são encontrados naturalmente como metais livres, mas são componentes essenciais em várias espécies minerais, conforme Tabela 4.3 (KHASHABA, 2017a).

Tabela 4.3 – Principais minerais portadores de nióbio e tântalo e seus respectivos conteúdos indicativos de Nb₂O₅ e Ta₂O₅ (expressos em %) * n.a (não disponível)

Nome do mineral	Grupo mineral	Fórmula química	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
Columbita	Columbita-tantalita	(Fe,Mn)(Nb,Ta) ₂ O ₆	78,72	n.a.
Tantalita	Columbita-tantalita	(Fe,Mn)(Ta,Nb) ₂ O ₆	n.a.*	86,17
Pirocloro	Pirocloro	(Na,Ca) ₂ Nb ₂ O ₆ (O,OH,F)	75,12	n.a.
Microlita	Pirocloro	(Na,Ca) ₂ Ta ₂ O ₆ (O,OH,F)	n.a.	83,53
Wodginita	Wodginita	(Ta,Nb,Sn,Mn,Fe)O ₂	8,37	69,58
Loparita	Perovskita	(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O ₃	16,15	n.a.
Lueshita	Perovskita	NaNbO ₃	81,09	n.a.
Euxenita	Euxenita	(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ti,Ta) ₂	47,43	22,53
Struverita	Rutilo	(Ti,Ta,Fe)O ₂	11,32	37,65

Fonte: adaptado de British Geology Survey (2011, p. 2).

Observa-se na Tabela 4.3 que, a maioria dos minerais portadores de nióbio e tântalo, e todas as espécies economicamente importantes, pertencem à classe dos óxidos (CERNY; ERCIT, 1989). Os principais minerais de minério de nióbio são o pirocloro e a columbita (MACKAY; SIMANDL, 2014), sendo as principais fontes de nióbio exploradas no Brasil (PEREIRA JÚNIOR, 2009). O enfoque do presente trabalho foi apenas na família do pirocloro (Figura 4.9), em razão deste ser o principal mineral portador de nióbio presente no depósito mineral da cidade de Catalão/GO, onde o estudo foi realizado.

O pirocloro é o principal mineral minério de nióbio, sendo um complexo de óxido de cálcio, nióbio e sódio. Seu nome vem do grego *pyr* e *chloros*, que significa "fogo" e "verde", respectivamente – uma menção a alguns elementos que ficam verdes após o aquecimento. O

pirocloro pode apresentar as cores laranja, vermelho acastanhado, marrom ou preto. Os cristais são octaedros bem formados com alteração nas faces. Normalmente, possui traços de urânio e tório e, por isso, pode ser radioativo (BONEWITZ, 2012).

Figura 4.9 – Principal mineral portador de nióbio (pirocloro)



Fonte: Bonewitz (2012, p. 85)

Entre as décadas de 1930 a 1960, a fonte do metal era somente através do mineral columbita-tantalita, com alto preço associado em razão da falta da matéria prima aliado ao emprego metalúrgico restrito a alguns tipos de aços inoxidáveis e superligas. Num segundo momento, ocorreu a viabilidade técnico-econômica da obtenção do nióbio por meio do mineral pirocloro, transformando todo o cenário de preço e quantidade de matéria-prima (SANT'AGOSTINO, 1996).

4.3.2 Tipos de depósitos

Os depósitos minerais contendo nióbio podem ser divididos em primários e secundários. De acordo com Burt (2016), os depósitos primários incluem associação do nióbio com rochas ígneas, podendo ser agrupados em três tipos:

- a) granitos alcalinos a peralcalinos (às vezes chamados de apogranitos) e sienitos;
- b) depósitos alojados em carbonatita;
- c) pegmatitos e granitos peruminuminosos (a seguir denominados pegmatitos).

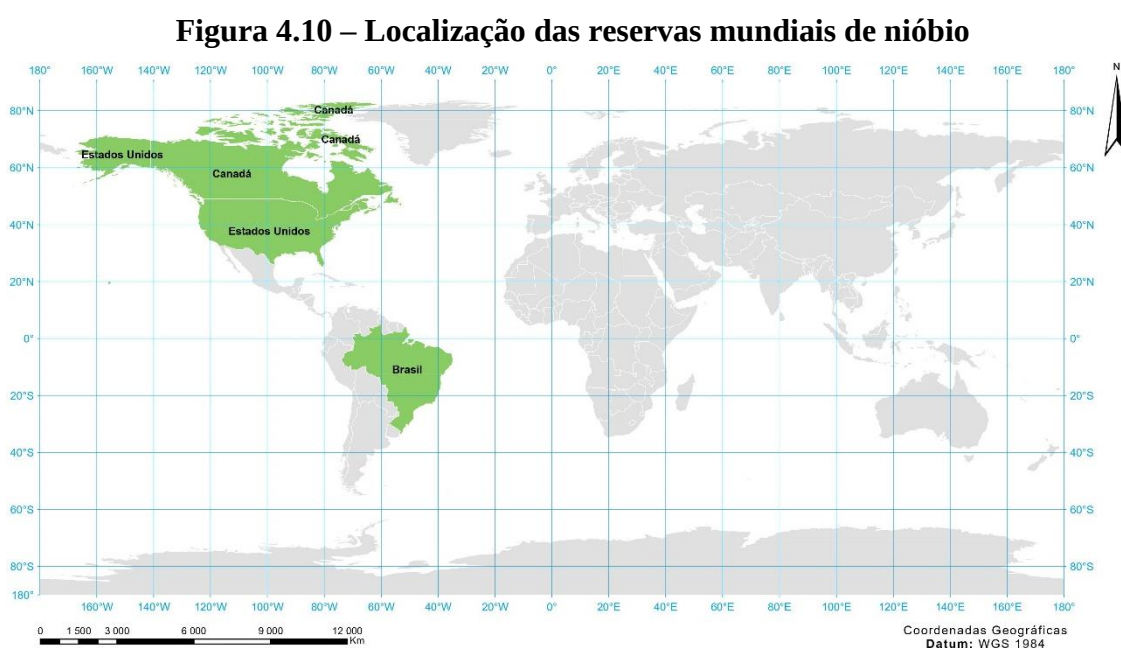
Alguns depósitos secundários, onde os minerais contendo nióbio e tântalo foram concentrados por processos climáticos e sedimentares, também são conhecidos. Em geral, esses depósitos secundários ocorrem em associação relativamente estreita com suas fontes primárias e, portanto, não são considerados separadamente (KHASHABA, 2017b).

Os depósitos minerais de Nb secundários ou supergênicos se formam em zonas de intemperismo laterítico acima dos depósitos primários. O processo leva a um enriquecimento

significativo em Nb, geralmente por um fator de 10 ou mais, acima do grau das fontes primárias. Os depósitos brasileiros em Araxá, Catalão-I e II e Seis Lagos são exemplos de enriquecimento secundário extremo. Ocorrências semelhantes de supergene ocorrem em Lueshe e Bingo (República Democrática do Congo), Mabounié (Gabão), Sukulu (Uganda) e Mt. Weld (Austrália) (MITCHELL, 2014). Os depósitos secundários são de particular interesse porque podem ser mais baratos para a mineração e podem ter teores mais altos do que os depósitos primários de rocha dura (SCHULZ; PIATAK; PAPP, 2017).

4.3.3 Produção, reservas e consumo de nióbio

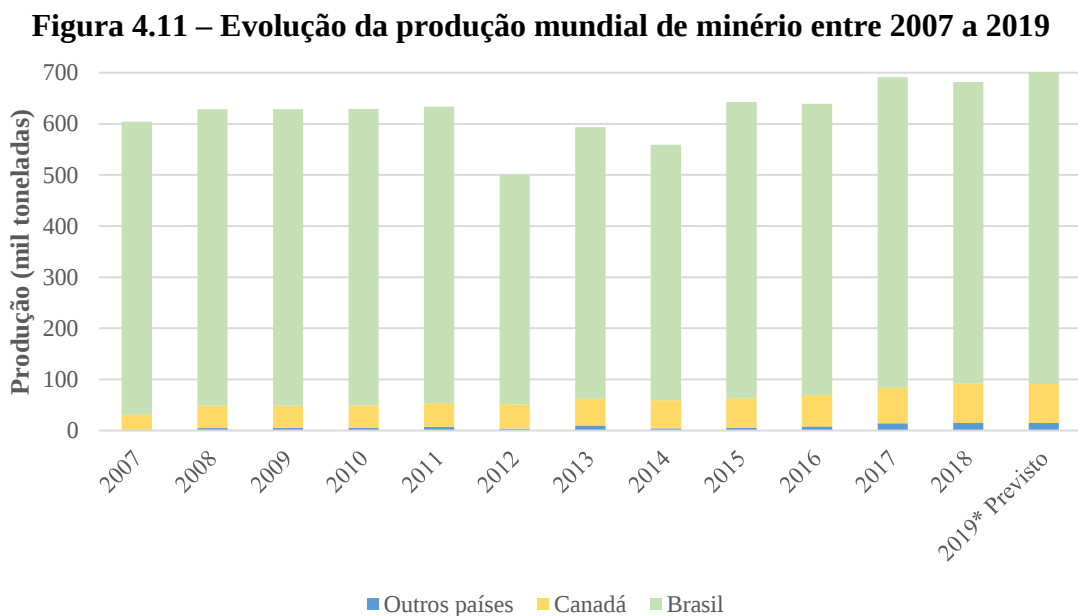
De acordo com o *United States Geological Survey* (USGS) (2020), dentre os países com maiores fontes de nióbio encontra-se o Brasil, com aproximadamente 85% do total das reservas ou 11 milhões de toneladas, seguido de Canadá, com cerca de 14% ou 1 milhão e 600 mil toneladas e, por fim, Estados Unidos, beirando as 210 mil toneladas. A Figura 4.10 apresenta a localização geográfica dos respectivos países detentores de nióbio.



Fonte: elaborado pelo autor

Rocha (2015) afirma que, no Brasil, as reservas de nióbio estão concentradas, principalmente, em Minas Gerais (Araxá e Tapira), Goiás (Catalão e Ouvidor) e Amazonas (Presidente Figueiredo e São Gabriel da Cachoeira). Silveira (2013) afirma que as reservas brasileiras apresentam uma posição privilegiada, uma vez que são, em grande parte, minas a

céu aberto, enquanto no Canadá, as minas são subterrâneas. A produção de minério entre os anos de 2007 a 2019, segundo dados da USGS, são apresentados na Figura 4.11.



Fonte: adaptado de USGS (2020)

É notória a supremacia brasileira na produção mundial de nióbio, uma vez que o país possui tanto a maioria das reservas do minério quanto a produção do metal. Ainda além, sabe-se que a produção do metal é feita nacionalmente, não dependendo, portanto, da importação de nenhum insumo para sua fabricação (SANTOS *et al.*, 2017). O Brasil é responsável por, no mínimo, 86,51% de toda a produção mundial do referido minério em todos os anos analisados.

Dados do Anuário Mineral Brasileiro de 2018 das principais substâncias metálicas mencionam que as principais empresas mineradoras de nióbio são: Niobras Mineração Ltda (Goiás), Companhia Mineradora do Pirocloro de Araxá (Minas Gerais), Mineração Taboca (Amazonas), METALMIG Mineração Indústria e Comércio Ltda, Cooperativa Mineradora dos Garimpeiros de Ariquemes Ltda, Cooperativa de Garimpeiros MINERALCOOP, Estanho de Rondônia S.A. e Cooperativa dos Garimpeiros de Campo Novo de Rondônia (Rondônia) (FERREIRA FILHO; COSTA, 2019).

Quanto às exportações, o Brasil, em 2016, exportou cerca de 68.576 t de liga Fe-Nb, com 42.674 t de nióbio contido, aproximadamente 87% de sua produção e 599 toneladas de óxido de nióbio. A receita gerada pelas exportações da liga Fe-Nb beirou US\$ 1,3 bilhão. Os principais países importadores da liga ferro-nióbio foram os Países Baixos (Holanda), com 28,7% do total, seguidos por China (25,9%), Cingapura (14,9%), Estados Unidos (11,9%),

Japão (9,6%) e Rússia (2,4%). O óxido de nióbio foi exportado para os Estados Unidos, China e Alemanha (PEREIRA JÚNIOR, 2019).

4.3.4 Carbonatos como minerais de ganga em depósitos de nióbio e sua influência no processo de flotação

Carbonatos são minerais que ocorrem em diversos depósitos minerais, normalmente considerados como ganga (mineral de baixo, ou nenhum, interesse econômico), principalmente sob a forma de calcita e/ou dolomita (NUNES; PERES, 2011). Nos depósitos de Catalão/GO, estes minerais de ganga encontram-se associados ao pirocloro, principal mineral portador de nióbio (NI *et al.*, 2012). O processo mais eficaz, atualmente, para a separação do pirocloro dos demais minerais de ganga, tais como carbonatos, é a flotação.

A flotação de oximinerais está normalmente vinculada ao tipo, natureza e complexidade do próprio minério, tipo e natureza de outros minerais valiosos presentes no minério, tipo e natureza dos minerais de ganga do depósito e à composição e flotabilidade dos próprios minerais óxidos individuais (BULATOVIC; SALTER, 1991). Sendo assim, o fluxograma de flotação vai depender do tipo de depósito mineral de óxido de nióbio.

Na grande maioria das operações de processamento de pirocloro, após o minério ser explotado, este segue para etapas de cominuição para a quebra e liberação do minério e, posteriormente, deslamagem, para remoção de partículas inferiores a 10 µm. A polpa mineral deslamada é, então, submetida a estágios de flotação (CHELGANI, 2013).

No caso do depósito de Catalão/GO, a Niobras adota três etapas de flotação, sendo duas flotações reversas e uma flotação direta (SILVA, J. *et al.*, 2017). Nas flotações reversas, são flotados os carbonatos (calcita) e sulfatos (barita), seguido dos minerais de sílica (quartzo e micas), finalizando-se o processo com a flotação direta de pirocloro.

Gibson *et al.* (2015), mencionaram que a flotação reversa da ganga é uma operação que deve ser realizada de forma antecipada para manutenção de um pH estável da polpa. Gibson, Kelebek e Aghamirian (2015) explicam que esta etapa prévia deve ser feita em razão do elevado consumo de ácido na presença de carbonatos no minério.

Uma flotação bem executada de pirocloro oriunda de minérios carbonatíticos está atrelada a fatores como a eficiência da remoção de calcita e dolomita antes da flotação do pirocloro e do tipo de coletor empregado para o mineral (BULATOVIC, 2010). Os carbonatos (calcita e dolomita), bem como os minerais oxidados, são recuperados por meio do emprego de ácidos graxos como coletores. Exemplos de ácidos graxos usados como coletores na flotação

de minerais oxidados incluem ácido oleico, oleato de sódio caustizado, ácidos graxos sintéticos, *tall oil* (mistura dos ácidos oleico, linoleico, linoleico conjugado, palmítico e esteárico) e alguns derivados de petróleo oxidados (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). Todos estes coletores pertencem ao grupo de coletores aniônicos oxidrílicos e são amplamente utilizados na prática industrial, apesar de que a seletividade que conferem em relação aos minerais de ganga ser baixa. Os ácidos graxos podem ainda, ser divididos em: saturados (ácido palmítico e esteárico) e insaturados (ácido oleico), sendo este último considerado o mais seletivo (BULATOVIC, 2007).

A Tabela 4.4 mostra o resultado de estudos conduzidos por Bulatovic (2003, 2006), nos quais foram examinadas diferentes modificações de ácidos graxos. Alta seletividade e alta recuperação de calcita-dolomita foram obtidas com ácido graxo emulsionado com carbonato de sódio e silicato de sódio.

Tabela 4.4 – Efeito de diferentes ácidos graxos como coletores na recuperação de calcita-dolomita de minérios de carbonatíticos

Coletores de calcita-dolomita	Recuperação (%)		% de Nb ₂ O ₅ no concentrado de calcita	pH da flotação
	CaO	MgO		
Ácido oleico	65	58	10,0	8,5
Ácido graxo <i>tall oil</i>	70	62	8,4	8,0
Tall oil emulsificado	72	66	7,5	8,2
EMF1 ^a	88	80	4,6	8,5
EMF2 ^b	89	85	4,2	8,3

^aTall oil/Na₂CO₃/Na₂SiO₃ = 60:20:20. ^b Tall oil/Na₂CO₃/Na₂SiO₃ = 65:15:20

Fonte: adaptado de Bulatovic (2010, p. 113)

Quanto aos depressores, o amido ou a dextrina são empregados como depressores de pirocloro durante a flotação de carbonatos (BULATOVIC, 2010), com o objetivo de evitar contaminação do concentrado por carbonatos (GIBSON; KELEBEK; AGHAMIRIAN, 2015). Liu, Zhang e Laskowski (2000) mencionam que esses dois depressores são polissacarídeos que têm sido amplamente empregados na indústria mineral. Segundo Monte e Peres (2010), as dextrinas são polissacarídeos modificados em razão da ação da temperatura, hidrólise ácida ou de certas enzimas. Elas conservam a proporção amilopectina/amilose da molécula original, mas devido ao tratamento recebido, sofrem uma drástica redução no número n de unidades glicose.

Bulatovic (2010) afirma que o silicato de sódio tem um forte efeito depressor sobre o pirocloro, e às vezes é usado durante a flotação de calcita. O hidrossol do silicato de sódio é

preparado por reação do cloreto férrico e silicato, seguido pela acidificação da mistura, que tem um efeito positivo na seletividade. A adição de pequenas quantidades de hidrossol (100 g/t) resultou em melhora significativa no teor de concentrado.

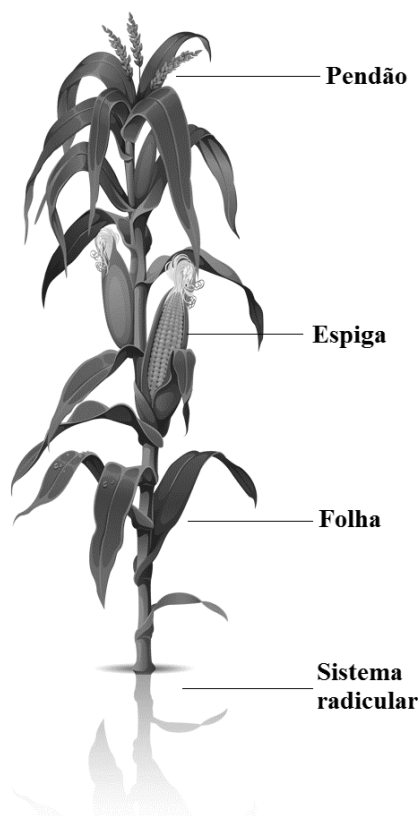
Em virtude do exposto e da necessidade de se utilizar depressores no processo de flotação, serão apresentados os três cereais estudados nesse trabalho: o milho, convencionalmente empregado na indústria mineral, o sorgo e o milheto, como fontes botânicas alternativas.

4.4 Milho

“O milho (*Zea mays* L.) pertence à família Poaceae e é uma espécie originária da América do Norte, com centro de origem genética no México” (SILVEIRA *et al.*, 2015, p. 1). No que diz respeito à botânica, a planta de milho pode ser dividida em parte aérea (composta por caule, folhas, espiga e pendão) e o sistema radicular, conforme Figura 4.12.

Os tipos de raízes presentes no milho são: primárias e seminais, adventícias e de suporte. As raízes primárias e seminais são oriundas do embrião e prendem a plântula no máximo de duas a três semanas. As raízes adventícias substituem as raízes primárias e seminais e surgem de seis a dez nós, próximos uns dos outros, localizados abaixo da superfície do solo. As raízes de suporte são raízes adventícias que surgem acima da superfície do solo (MAGALHÃES; DURÃES; PAIVA, 1995).

O caule do milho é um colmo ereto, normalmente não ramificado e apresentando nós e entrenós que se denominam de meritalos. O caule apresenta a função de suportar as folhas e partes florais. As folhas das plantas do milho são estreitas, com o seu comprimento muito superior à largura. As folhas estão dispostas alternadamente e inseridas nos nós. A panícula, que contém as flores masculinas (pendão), pode atingir 50 a 60 cm de comprimento e apresentar uma coloração diversificada, normalmente esverdeada ou vermelho escuro. E, por último, a inflorescência feminina (espiga) é formada por um eixo, ao longo do qual situam-se os alvéolos e onde se desenvolvem as espiguetas aos pares, sendo cada espiguetas formada por duas flores, uma fértil e outra estéril (BARROS; CALADO, 2014).

Figura 4.12 – Planta do milho

Fonte: adaptado de Grátispng (2020)

O milho apresenta uma enorme variabilidade genética quando comparado a outras plantas cultivadas. Há aproximadamente 300 raças de milho e, dentro de cada uma delas, milhares de variedades. O milho pode ser cultivado em quase todos os continentes, em condições diversas, no entanto, para cada uma das localidades onde o mesmo é plantado, serão produzidos produtos com características distintas (PATERNIANI; NASS; SANTOS, 2000).

Normalmente, a temperatura para o desenvolvimento da cultura varia entre 25 °C a 30 °C, sendo que no período de germinação é necessária uma temperatura mínima de 10 °C. Com relação à necessidade de água, a cultura exige uma precipitação mínima de 350 mm a 500 mm no verão, mostrando picos de demanda hídrica, sendo o período de germinação e o período de 15 dias antes e após o florescimento são considerados críticos (ZOPOLLATTO, 2007).

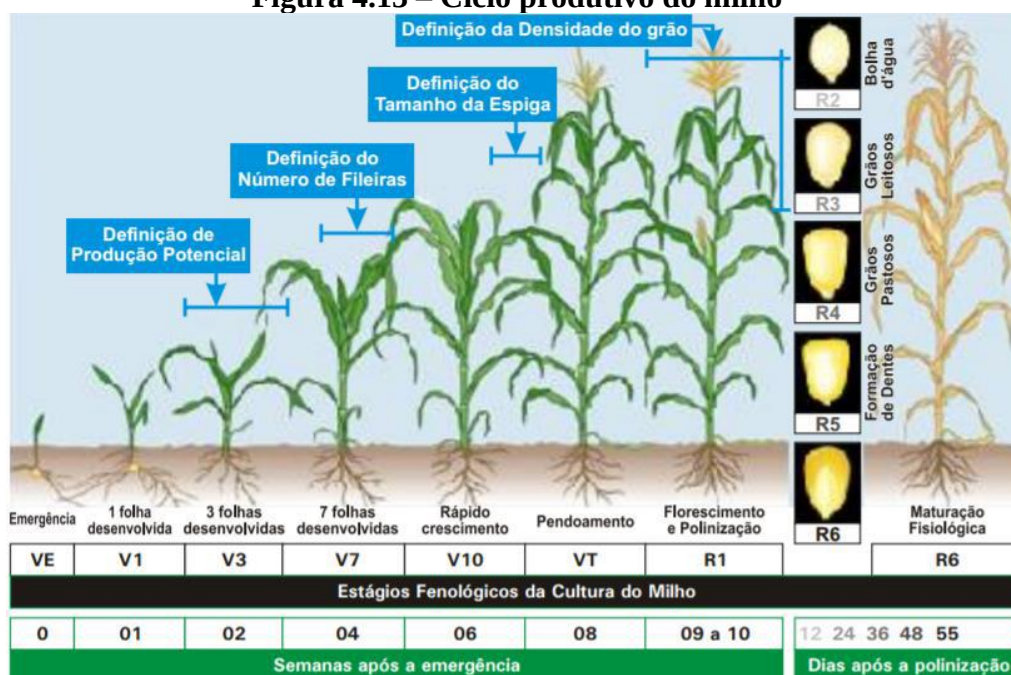
O milho possui diversas aplicações em inúmeros setores: alimentação humana e animal direta (silagem, grãos para aves, suínos), indústria de rações, indústrias de alimentos, xarope de glucose, corantes, maltodextrinas, amidos alimentícios, amidos industriais, pré-gelatinizados e adesivos (JORNAL AGROCERES, 1994). No entanto, por ser um produto versátil, o seu destaque é na alimentação humana, sendo consumido *in natura* ou como matéria-prima

principal de diversos pratos típicos e, além disso, como alimentação animal, onde o grão é empregado como o maior constituinte de rações de aves e suínos (SOUZA, 2017).

4.4.1 Características do grão de milho

O ciclo da planta de milho dura cerca de 110 a 180 dias posteriores à emergência, seguindo as etapas de germinação e emergência, de crescimento vegetativo, que acontece desde a emissão da segunda folha até o início do florescimento; de florescimento, acontecendo desde o início da polinização até a fecundação; de frutificação, da fecundação ao enchimento total dos grãos; e, por fim, da maturação, que acontece entre o enchimento dos grãos até o aparecimento da camada negra (COSTA, 2018), conforme apresentado na Figura 4.13.

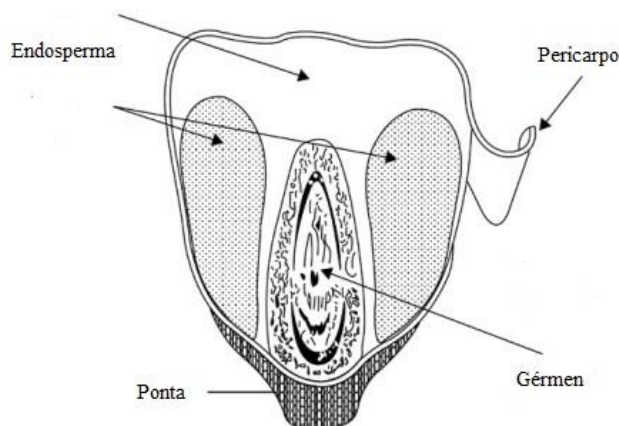
Figura 4.13 – Ciclo produtivo do milho



Fonte: Fancelli e Dourado Neto (2000)

O grão de milho é formado por quatro principais estruturas físicas: endosperma, gérmen, pericarpo (casca) e ponta, as quais apresentam diferenças em sua composição química e na organização no interior do grão (SCOTT; EMERY, 2016). A Figura 4.14 apresenta a estrutura do grão de milho. São estas diversas estruturas físicas que fazem com que os grãos de milho apresentem colorações variadas (OLIVEIRA *et al.*, 2007).

Figura 4.14 – Estrutura do grão de milho

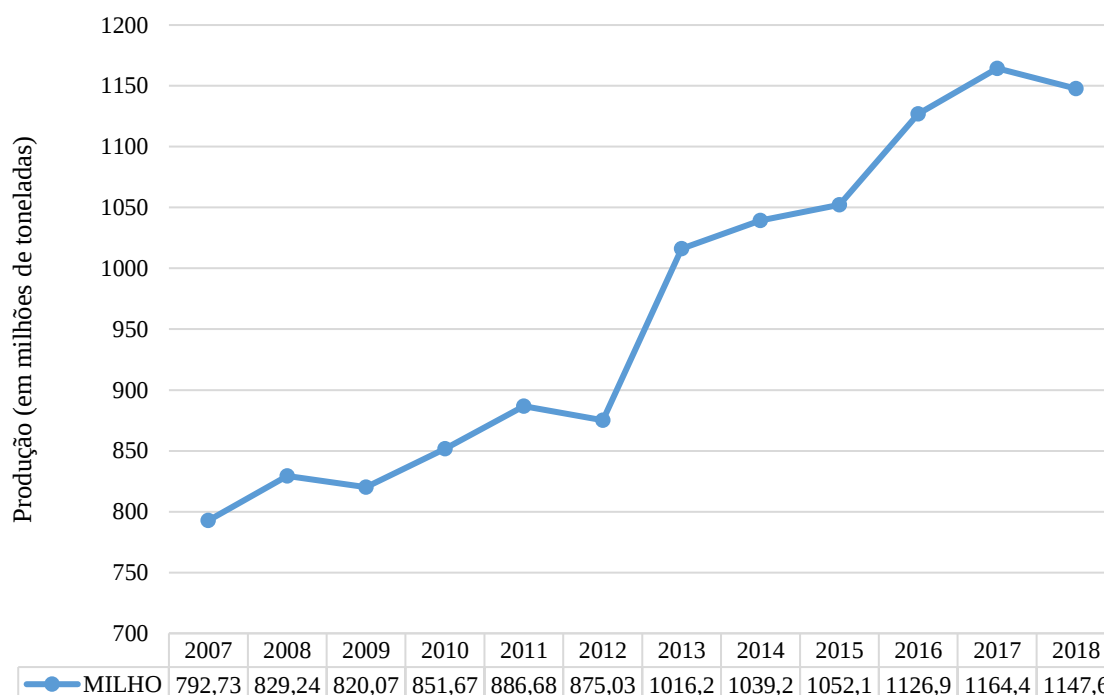


Fonte: adaptado de Scott e Emery (2016, p. 100)

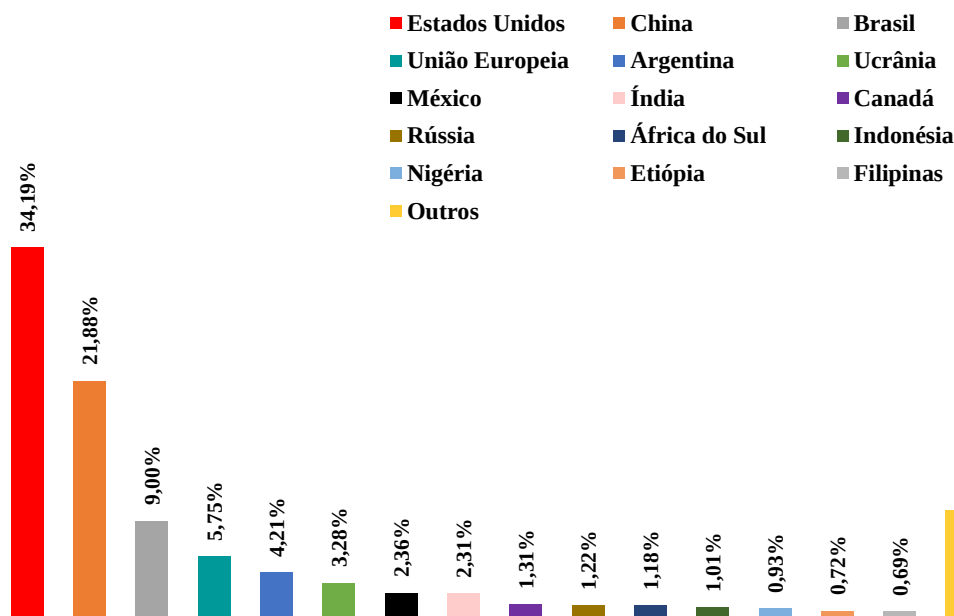
O endosperma representa 83% da anatomia do grão e compreende majoritariamente amido, na forma de grânulos, e proteínas de reserva, como a zeína. O gémen do milho representa cerca de 11% do grão. Nele encontram-se óleos, proteínas, açúcares, minerais e vitaminas. O pericarpo é a estrutura que protege as outras estruturas do grão da elevada umidade do ambiente, insetos e micro-organismos e corresponde, em média, a 5% do grão. Por último, tem-se a ponta, composta principalmente por material lignocelulósico, o qual é a menor estrutura do grão, com apenas 2%, cuja função é ligar o grão ao sabugo, sendo a única área do grão não coberta pelo pericarpo (PAES, 2006). A composição química do milho (base seca) é, em média, 72% de carboidratos (amido), 9,5% de proteínas, 4,3% de lipídios, 1,4% de cinzas e 2,6% de açúcar (SCOTT; EMERY, 2016).

4.4.2 Produção de milho

Dados da FAO (2020) evidenciam a produção mundial de milho entre os anos de 2007 a 2018, conforme pode ser observado na Figura 4.15. Um comportamento majoritariamente ascendente da produção de milho é observado em toda a série histórica evidenciada, com exceção dos anos de 2012 e 2018, onde houve uma pequena queda no valor de produção deste cultivo. Individualmente, alguns países apresentam maior relevância na produção de milho. Os dados da Figura 4.16 mostram os principais países produtores e suas respectivas percentagens, com evidência nos dados da *United States Department of Agriculture* (USDA) (2019).

Figura 4.15 – Produção mundial de milho entre 2007 a 2018 (em Mt)

Fonte: FAO (2020)

Figura 4.16 – Percentual de produção de milho por país referente ao ano de 2019

Fonte: USDA (2019)

Os principais países produtores foram os Estados Unidos (406.292 Mt), China (260.000 Mt) e Brasil (107.000 Mt) totalizando aproximadamente 65% da produção mundial (USDA, 2019). Por estar entre os maiores produtores da *commodity*, o Brasil elevou consideravelmente

a sua relevância no mercado internacional do milho, mas a instabilidade cambial e a precariedade da estrutura de transporte até os portos ainda fazem com que o país seja prejudicado na busca de uma presença mais constante no comércio internacional deste cereal (GARCIA; DUARTE, 2011). Ainda além, o setor precisa resolver alguns entraves que dificultam um maior dinamismo. Dentre os empecilhos, destacam-se a falta de clareza na formação de preços, obstáculos para obter financiamentos privados, dificuldades na comercialização, sobretudo no processo de escoamento da produção, e baixa produtividade observada em algumas localidades (CONTINI *et al.*, 2019).

4.5 Milheto

“O milheto pertence à grande família das gramíneas, sendo do mesmo gênero do capim elefante, *Pennisetum*, tendo recebido o nome científico de *Pennisetum glaucum*” (DURÃES; NEGRÃO, 2010, p. 2). O gênero *Pennisetum* pode ser encontrado em todo o globo e abrange aproximadamente 140 espécies (GUIMARÃES JÚNIOR, 2006). No entanto, a espécie *pearl millet* ou milheto pérola é a espécie mais popular, em razão de constituir metade da produção total de milheto (GARCIA; DUARTE, 2009).

O *pearl millet* (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.), Figura 4.17, aparentemente se originou no corredor do oeste do Sudão ao Senegal. Acredita-se que seja um dos primeiros milhetos domesticados porque os grãos foram encontrados em locais da África Ocidental habitados em 2000 a.C. De lá, alcançou a África Oriental e se espalhou para a Índia e o sul da África (SERNASALDIVAR, 2010). França e Miyagi (2012, p. 44) afirmam que “no Brasil, a utilização do milheto teve início com o advento do sistema do plantio direto (SPD), onde a planta forrageira era utilizada para produção de cobertura morta do solo no Rio Grande do Sul.”

Segundo Sousa (2019, p. 42), “o milheto é uma gramínea anual de verão, cespitosa, de crescimento ereto, que apresenta excelente produção de perfilhos e vigorosa rebrota após corte ou pastejo”. O caule do *Pennisetum glaucum* (L.) R. Br. pode ter entre 1 a 3 m. As folhas podem atingir de 20 a 100 cm de comprimento e de 5 a 10 mm de largura (ALCÂNTARA; BUFARAH, 1988 apud OLIVEIRA, 2018, p. 2).

A inflorescência é uma panícula densa ou contraída com 10 a 50 cm de comprimento e 0,5 a 4,0 cm de diâmetro (ALCÂNTARA; BUFARAH, 1988 apud OLIVEIRA, 2018, p. 2). Essa inflorescência é geralmente amarela esverdeada e pode ser cilíndrica em todo o seu comprimento ou afunilar em uma ou nas duas extremidades (RUSKIN *et al.*, 1996).

Figura 4.17 – Desenho esquemático da planta de milheto



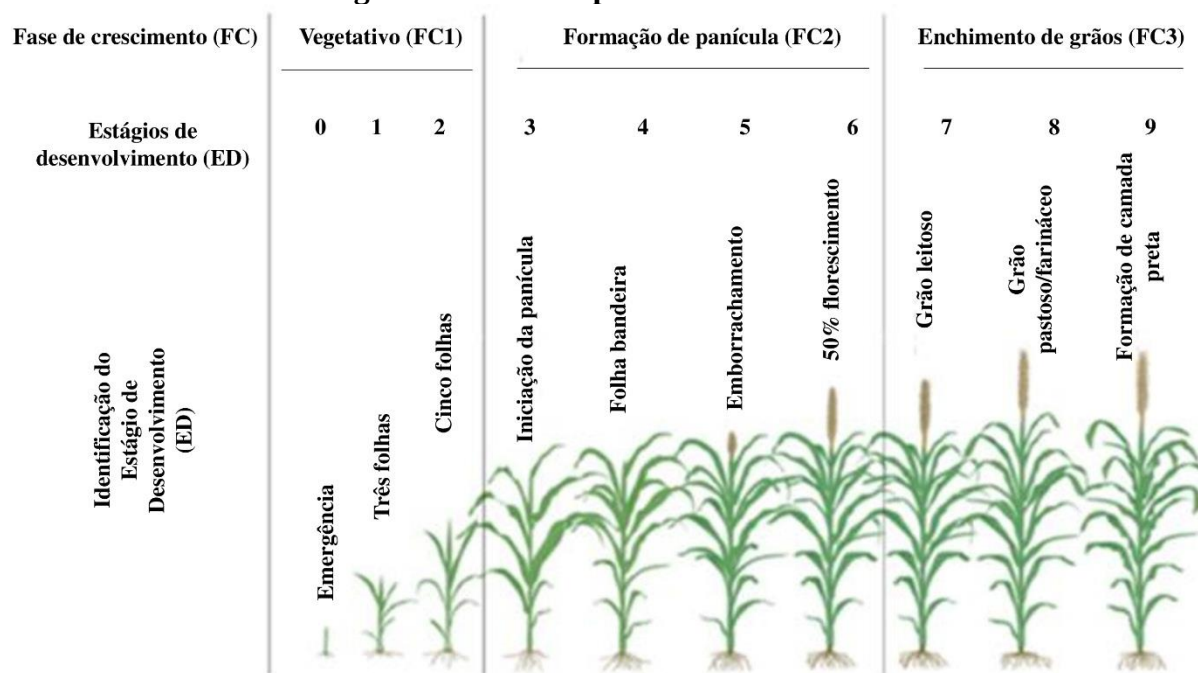
Fonte: Dreamstime (2020)

O milheto é uma planta que não possui grandes exigências em relação ao solo e, por esse motivo, torna-se uma cultura de boa adaptação a localidades com fertilidade reduzida, deficiência hídrica e temperaturas elevadas. O sistema radicular do milheto é vigoroso e sua alta habilidade de absorção de nutrientes é a principal razão que faz com que esta espécie se destaque em relação às outras (MARCANTE; CAMACHO; PAREDES, 2011).

Este cereal é consumido principalmente como alimento na maioria dos países em desenvolvimento. Trata-se de um grão altamente nutritivo, de alta energia e, nos últimos anos, um componente importante dos alimentos processados (HIMANSHU *et al.*, 2018).

4.5.1 Características do grão de milheto

Um dos benefícios do milheto é o seu rápido ciclo produtivo que dura em torno de 130 dias (DURÃES; NEGRÃO, 2010), conforme demonstrado na Figura 4.18.

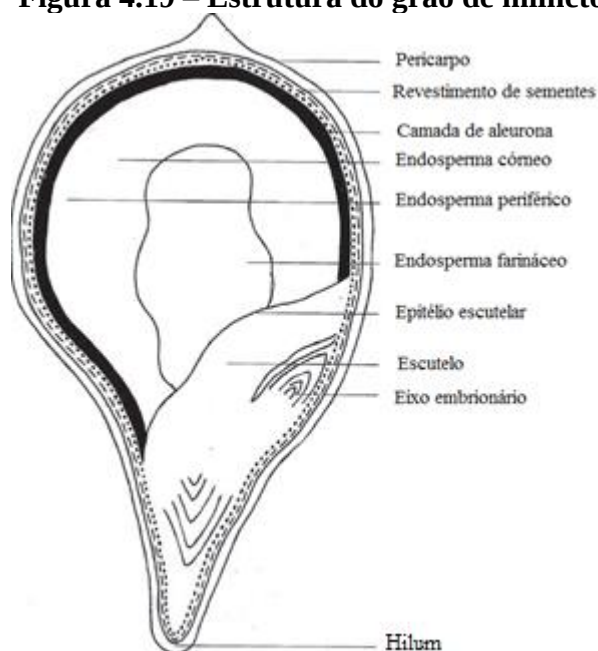
Figura 4.18 – Ciclo produtivo do milheto

Fonte: Durães, Magalhães e Lavinsky (2016)

Durães, Magalhães e Santos (2003) afirmam que, na fase vegetativa (FC1), existem os estágios de emergência (ED0), de três folhas (ED1) e de cinco folhas (ED2). Na fase de formação da panícula (FC2) existem os estágios de iniciação da panícula (ED3), estágio de folha bandeira (ED4), estágio de emborrachamento (ED5) e estágio de 50% de florescimento (ED6). E, por último, na fase de enchimento dos grãos (FC3), existem os estágios leitoso (ED7), pastoso (ED8) e formação da camada preta (ED9).

Os grãos variam em cores do branco ao marrom, azul ou quase roxo, sendo que a maioria é cinza ardósia. Eles são geralmente em forma de lágrima e menores do que os do trigo. (TAYLOR; BARRION; ROONEY, 2010). A estrutura geral dos grãos é essencialmente a mesma que os outros principais cereais tropicais, como milho e sorgo (Figura 4.19). No entanto, uma particularidade do grão de milheto é o germe do mesmo ser proporcionalmente maior e, por isso, o endosperma ser bem menor. Isso tem influência direta na composição química do grão.

Figura 4.19 – Estrutura do grão de milho

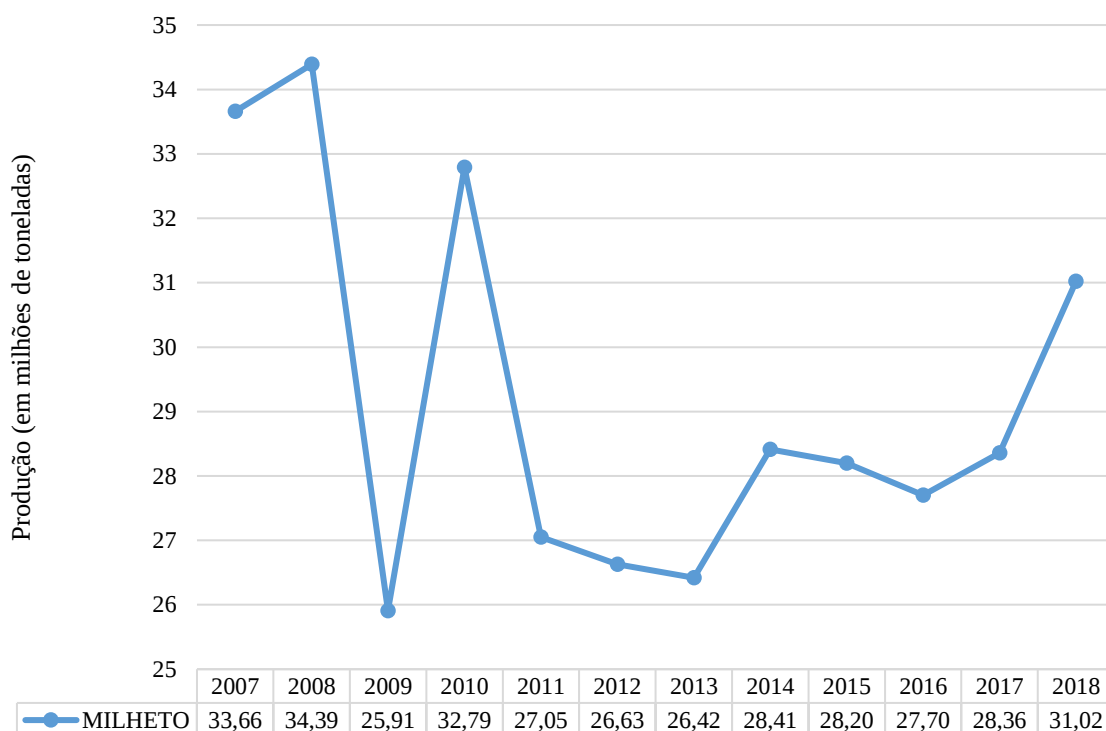


Fonte: adaptado de Taylor (2004, p. 255)

O pericarpo do milho corresponde a 8,4% da anatomia do grão e contém principalmente fibras insolúveis, proteínas, minerais e compostos fenólicos. Assim como o sorgo, o pericarpo do milho pode conter grânulos de amido. O endosperma representa 75,1% da anatomia do grão e compreende majoritariamente amido e proteínas (prolaminas), bem como, vitaminas do complexo B, ácido fítico e compostos fenólicos. O germe do milho é o maior de todos os cereais representando cerca de 16,6% do grão. Nele encontram-se óleos, proteínas (albuminas e globulinas), açúcares solúveis, minerais e vitaminas (EMBASHU; NANTANGA, 2019). A composição química do milho (base seca) é, em média, 72,2% de carboidratos, 11,8% de proteínas, 6,4% de lipídios, 7,8% de fibras alimentares e 1,8% de minerais (DIAS-MARTINS *et al.*, 2018).

4.5.2 Produção de milho

Dados da FAO (2020) evidenciam a produção mundial de milho entre os anos de 2007 a 2018, conforme pode ser observado na Figura 4.20.

Figura 4.20 – Produção mundial de milho entre 2007 a 2018 (em Mt)

Fonte: FAO (2020)

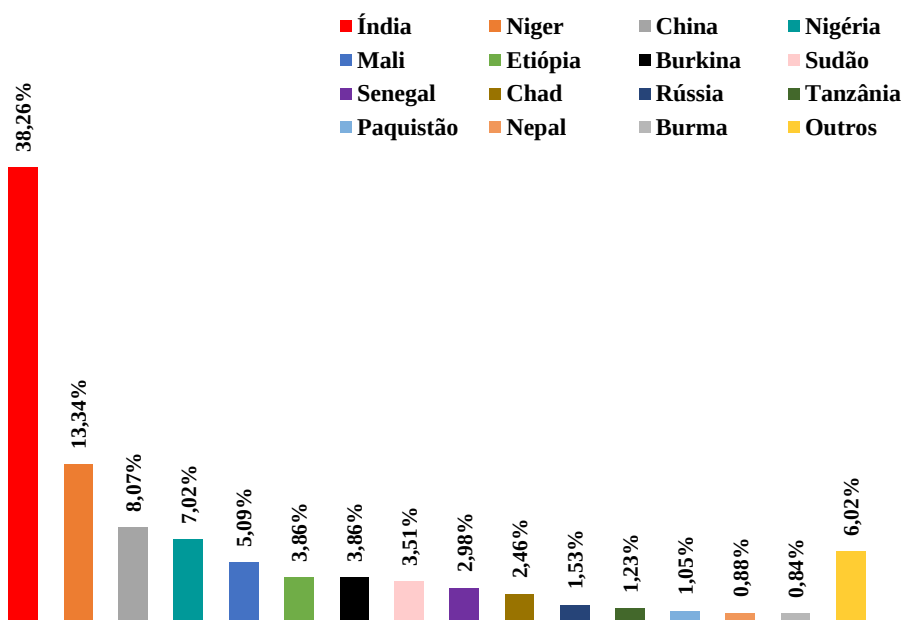
Um comportamento semelhante é observado em toda a série histórica evidenciada. Inicialmente, observa-se uma ascensão da produção mundial de milho entre 2007 e 2008 seguida de uma queda brusca entre 2008 e 2009. Esse comportamento se repetiu para os anos posteriores de 2009 e 2010 e, também, para os anos de 2013 e 2014.

A produção mundial total de milho tem sido crescente. Porém, nos principais países produtores, a situação varia. É interessante notar que as taxas mais altas de crescimento verificam-se em países onde as condições de produção agrícola são mais precárias (GARCIA; DUARTE, 2009). Individualmente, alguns países apresentam maior relevância na produção de milho. Os dados da Figura 4.21 mostram os principais países produtores e suas respectivas percentagens, com evidência nos dados da *United States Department of Agriculture* (USDA) (2019).

Em 2019, os principais países produtores foram a Índia (10.900 Mt), Niger (3.800 Mt) e China (2.300 Mt) totalizando aproximadamente 60% da produção mundial. O Brasil não é um grande produtor do grão e, por isso, nem aparece nas estimativas (USDA, 2019). Dias-Martins *et al.* (2018), afirmam que embora não haja dados oficiais de produção no Brasil, a área plantada estimada de milho (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) é de 5 milhões de hectares. Pereira Filho

(2009) afirma que, no Brasil, a produtividade de grãos do milho varia de 500 a 1500 kg por hectare.

Figura 4.21 – Percentual de produção de milho por país referente ao ano de 2019



Fonte: USDA (2019)

No caso do Brasil, o milho tem sido empregado como planta forrageira e como pastoreio para o gado, principalmente. Na região Sul, pode ser utilizado na produção de ração e como planta de cobertura do solo para o sistema de plantio direto. Esta última prática é responsável pela elevação na expansão da cultura, em razão do progresso do plantio direto no Cerrado, em que a gramínea progride bem em condições adversas de clima e solo (DURÃES; NEGRÃO, 2010).

Sousa (2019) menciona que outros países realizam pesquisas acerca do milho, mas, no caso do Brasil estes mesmos estudos são escassos, em razão do seu emprego estar vinculado a forrageiro e ter baixa representatividade como uso em ração animal. A autora ainda fez uma análise mercadológica a nível estadual, na cidade de Rio Verde/GO, em abril de 2019, cotou-se a saca de milho (60 kg) por US\$ 3,38 (aproximadamente 54,01% mais barato que o milho), em que na cotação um real correspondia a 0,245 dólar.

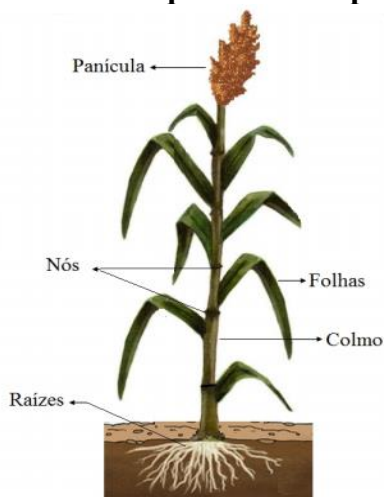
4.6 Sorgo

O sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench), pertencente à família Poaceae (PEREIRA FILHO; RODRIGUES, 2015), é uma cultura originárias do continente africano (PURCINO, 2011). O cultivo do sorgo é datado de longas datas, tendo-se conhecimento de sua exploração anteriormente à Era Cristã nos continentes africano e asiático, em países como Egito, China e Índia. No entanto, a chegada e o progresso da cultura em diversas localidades só aconteceram no fim do século XIX (COSTA, 2017).

Esse cereal apresenta estrutura radicular formada por raízes que contém sílica na endoderme, volume alto de pelos absorventes e altos índices de lignificação de periciclo, o que assegura maior resistência à seca a este cereal. O caule subdivide-se em nós e entrenós e folhas ao longo de toda a planta (DINIZ, 2010). O sorgo é uma herbácea que possui baixa exigência em relação à riqueza mineral do solo, bem como tolerância/resistência à salinidade (CYSNE; PITOMBEIRA, 2012). Ademais, apresenta um sistema de raízes bem variado e extenso que assegura obter água e nutrientes a profundidades a mais de um metro e meio (GHANI *et al.*, 2015).

Sua inflorescência é uma panícula e seu fruto é uma cariopse ou grão seco. Atinge 1 a 4 m de altura, tendo vários caules por pé (afilhamento). Uma espiga séssil, fértil, acompanhada por duas espiguetas estéreis pedunculadas caracterizam o gênero, conforme mostrado na Figura 4.22 (DINIZ, 2010). As lâminas de folhas de sorgo possuem aparências relativamente próximas às do milho, com até um metro de comprimento por 10 a 15 cm de largura (KIMBER; DAHLBERG; KRESOVICH, 2012).

Figura 4.22 – Desenho esquemático da planta de sorgo



Fonte: Fernandes (2014, p. 22)

O sorgo constitui-se como uma fonte de energia imprescindível em dietas de monogástricos e ruminantes (BOTELHO *et al.*, 2010). No entanto, Magalhães, Rodrigues e Durães (1997) afirmam que grãos de sorgo contêm tanino, substância que gera complexos com as proteínas, gerando problemas na digestão de animais monogástricos, como o homem, por exemplo, alterando a palatabilidade. Ainda além, esse cereal apresenta particularidades que o tornam prejudiciais quando empregados como elemento primordial da alimentação humana. Tais particularidades estão vinculadas à baixa qualidade nutricional das proteínas, elemento que colabora para o aumento no grau de subnutrição das populações carentes da África e Ásia para as quais o sorgo apresenta-se como o principal constituinte nutricional. No entanto, no Brasil, esta realidade não é tão presente, sendo que o cereal tem sido inserido aos poucos neste ramo alimentício (CORREIA, 2010).

Este cereal pode ser empregado para confecção de alimentos sem glúten, uma vez que o mesmo não possui proteínas formadoras deste composto, sendo, portanto, uma ótima opção para pessoas portadoras da doença celíaca (PAIVA; QUEIROZ; GARCIA, 2019). Além disso, pode ser empregado como corte verde, pastejo, rações para animais e silagem (FRANCISCO, 2018). Chieza *et al.*, (2008) mencionam que quanto à silagem, o sorgo é adaptável ao processo em virtude de suas características fenotípicas que facilitam o plantio e a colheita.

Existem quatro tipos de sorgo no Brasil, sendo eles: granífero, sacarino, vassoura e forrageiro (RUAS; GARCIA; TEIXEIRA, 1988).

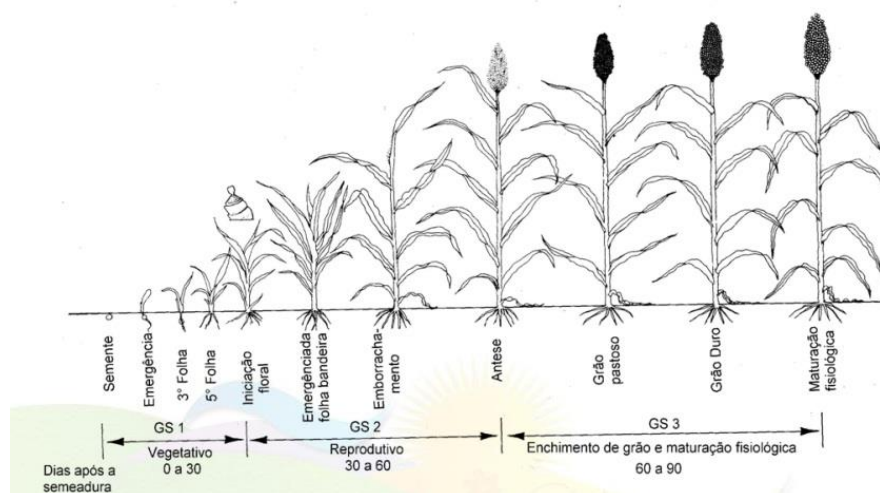
O sorgo granífero, objeto do presente estudo, é de baixa estatura, atingindo até 170 cm, gera na extremidade superior, uma espécie de cacho (panícula) compacta de grãos. Nesse tipo de sorgo o produto de maior relevância são os grãos. No entanto, posteriormente à colheita, o restante da planta pode ser empregado como feno ou pastejo. O sorgo forrageiro consiste numa tipologia de sorgo de porte alto, com altura de planta maior que dois metros, elevada quantidade de folhas, panículas abertas, com quantidade baixa de sementes, elevada produção de forragem e adaptado ao Agreste e Sertão de Alagoas e localidades equivalentes (IPA, 2008).

O sorgo vassoura compreende como principal particularidade a presença da panícula (cachos) equivalente a uma vassoura, tendo relevância nos estados de São Paulo e Rio Grande do Sul, onde é utilizado na fabricação de vassouras e artesanato (SILVA, 2018). O sorgo sacarino apresenta colmos com caldo próximos aos da cana-de-açúcar, com alto teor de açúcares fermentescíveis, e pode ser utilizado na produção de etanol (DURÃES, 2011). Além de que é um tipo de sorgo com alto potencial forrageiro (PARRELLA, 2011).

4.6.1 Características do grão de sorgo

Um dos benefícios do sorgo é o seu ciclo de produção ligeiro que dura em torno de até 120 dias, conforme demonstrado na Figura 4.23 (MARTINS NETTO *et al.*, 2018).

Figura 4.23 – Ciclo produtivo do sorgo

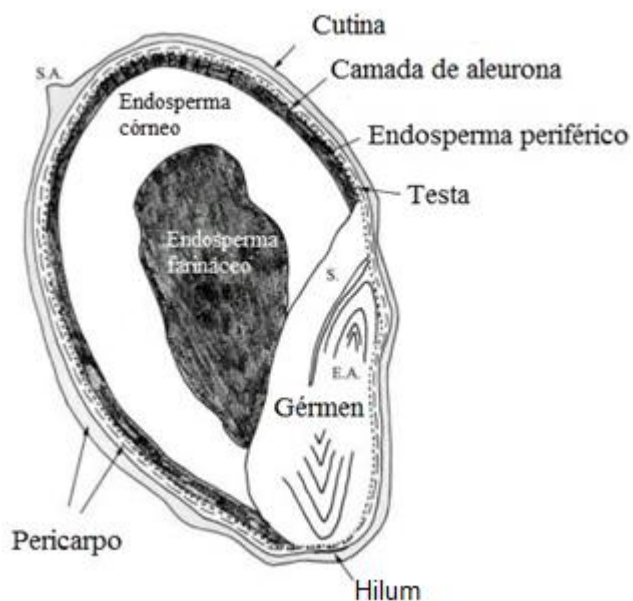


Fonte: Tardin (2012, p. 44)

Nos 20 primeiros dias, a planta de sorgo é muito frágil, uma vez que a semente possui pouca reserva energética e o sistema radicular ainda é ineficiente para que a planta possa adquirir nutrientes através do solo. Entre 20 a 30 dias de vida, há um crescimento ligeiro e uma absorção dos nutrientes do solo. Entre 30 a 70 dias ocorre a fase de rápido desenvolvimento do sorgo, acúmulo de matéria seca e de nutrientes. Com aproximadamente 90 dias, a planta já se encontra com os grãos totalmente gerados e com umidade em torno de 25% a 40%. Nesta etapa, os grãos já podem ser colhidos, porém realizando uma secagem artificial dos mesmos (LOURENÇÃO; BAGEGA, 2012).

O grão de sorgo apresenta formato quase esférico (LIU, 2012) e, como outros grãos de cereais, é composto de três partes principais: revestimento de sementes (pericarpo), germe (embrião) e endosperma (tecido de armazenamento), conforme Figura 4.24. As proporções relativas variam, mas a maioria dos grãos de sorgo é composta por 6% de cobertura de sementes, 10% de germe e 84% de endosperma (RUSKIN *et al.*, 1996).

Figura 4.24 – Esquema de um grão de sorgo



Fonte: adaptado de Earp, McDonough e Rooney (2004, p. 22)

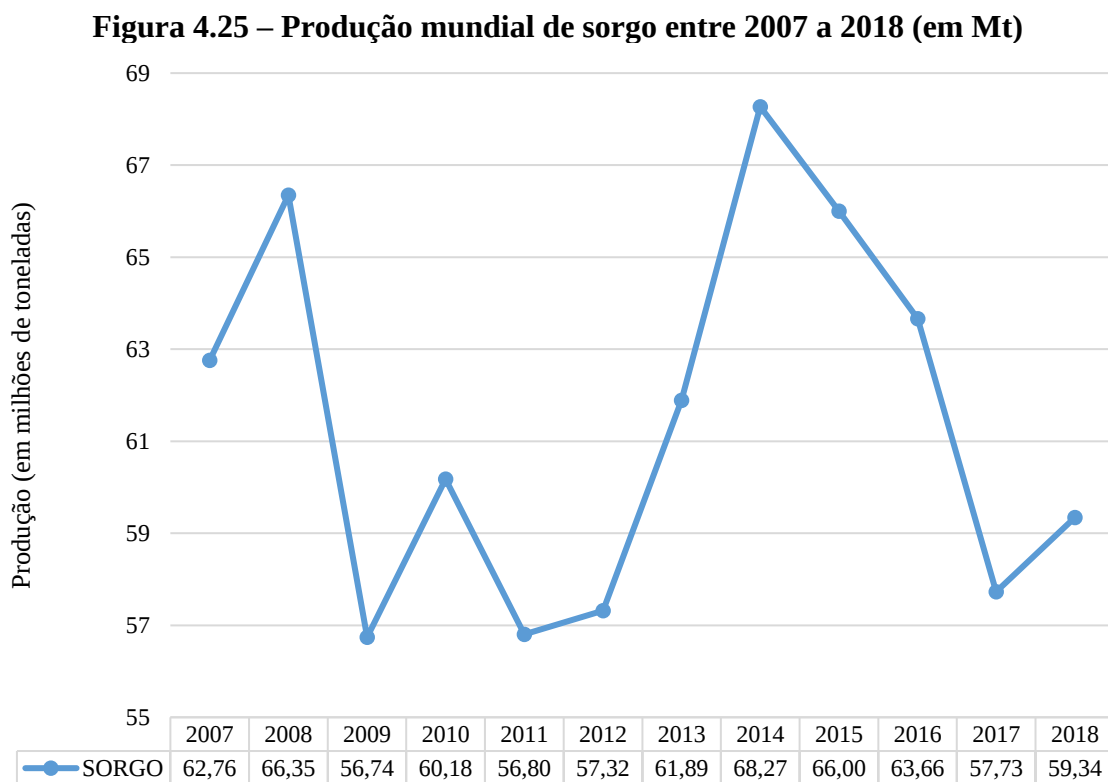
O endosperma é formado por três zonas: periférico, córneo e farináceo. O endosperma periférico começa no final da camada de aleurona e vai até 2 a 6 células endospermicas grossas. O endosperma córneo é formado por uma camada entrelaçada de amido e proteína. O endosperma farináceo está situado na zona central do grão. O gérmen está firmemente fixado ao grão e é formado do eixo embrionário (E.A.) e do escutelo (S.) (TOLEDO, 2015).

Entre o pericarpo e o endosperma, existe a membrana da semente, chamada de testa, na qual pode haver a deposição de taninos condensados (proantocianidinas) de acordo com a genética (WANISKA, 2000). A camada de aleurona é uma camada única de células localizada logo abaixo do revestimento da semente. Essa camada é rica em proteínas e enzimas, óleos, complexos de vitamina B e minerais (RATNAVATHI; KOMALA, 2016).

A composição dos grãos de sorgo é significativamente afetada por fatores genéticos e ambientais. O amido é o elemento mais relevante (75-79%), posteriormente a proteína (9,0-14,1%) e, em seguida, o óleo (1,5-5,0%). Cerca de 80%, 16% e 3% da proteína estão presentes no endosperma, germe e pericarpo, respectivamente. O sorgo geralmente contém 1% menos óleo em relação ao milho (WANISKA; ROONEY; MCDONOUGH, 2004).

4.6.2 Produção de sorgo

Dados da FAO (2020) evidenciam a produção mundial de sorgo entre os anos de 2007 a 2018, conforme pode ser observado na Figura 4.25.

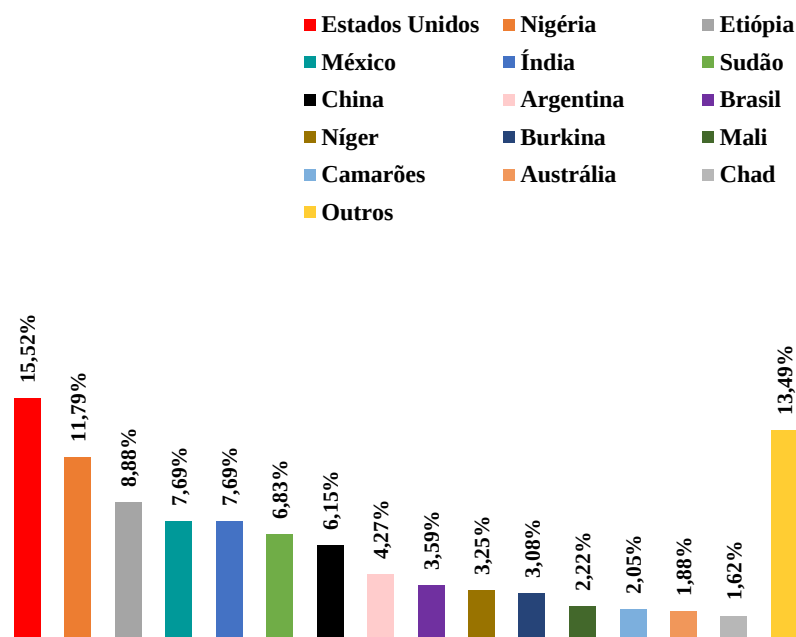


Fonte: FAO (2020)

Um comportamento semelhante é observado em toda a série histórica evidenciada. Inicialmente, observa-se uma ascensão da produção mundial de sorgo entre 2007 e 2008 seguida de uma queda brusca entre 2008 e 2009. Esse comportamento se repetiu para os anos posteriores de 2009 e 2010 e, também, para os anos de 2014 e 2015.

Individualmente, alguns países apresentam maior relevância na produção de sorgo. Os dados da Figura 4.26 mostram os principais países produtores e suas respectivas percentagens, com evidência nos dados da *United States Department of Agriculture (USDA)* (2019).

Figura 4.26 – Percentual de produção de sorgo por país referente ao ano de 2019



Fonte: USDA (2019)

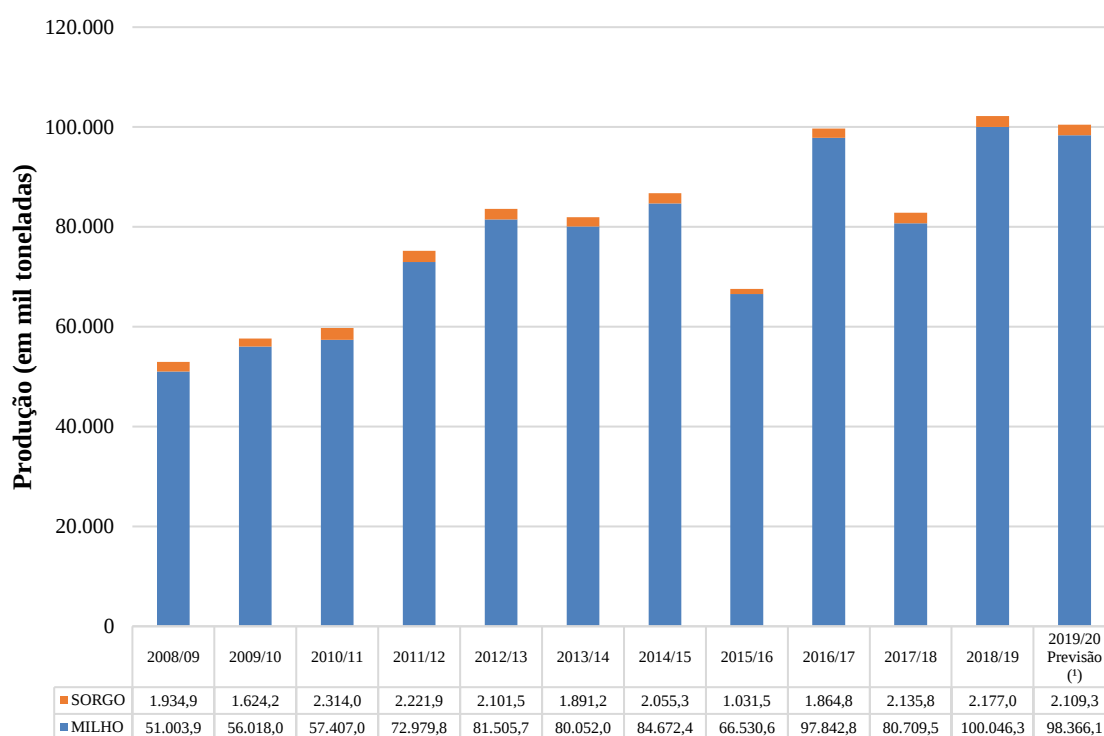
Os principais países produtores foram os Estados Unidos (9.084 Mt), Nigéria (6.900 Mt) e Etiópia (5.200 Mt) totalizando aproximadamente 36,19% da produção mundial. O Brasil aparece como o nono maior produtor de sorgo, com produção estimada de 2.100 Mt (USDA, 2019).

A produção de sorgo em grãos no país tem dois destinos principais sendo que, o primeiro deles visa atender o estabelecimento rural, direcionado ao consumo animal em composição de sistemas de produção integrados. Já o segundo busca alcançar a oferta do produto no mercado consumidor, direcionado à geração de ração e industrialização (DUARTE, 2015). Cruz (2019) afirma que 58% dos grãos produzidos mundialmente são empregados na alimentação humana, geração de álcool e uso industrial. Os 42% restantes são utilizados como ração na produção agropecuária. Esses padrões de consumo e empregos têm sido constantes nos últimos anos.

Do ponto de vista estratégico, é de suma relevância o Brasil possuir parte de seu território com a produção de sorgo para atender o abastecimento de grãos nacional. A produção brasileira de grãos está vinculada quase que majoritariamente ao regime de chuvas. Em períodos com baixa precipitação pluviométrica geralmente observa-se uma redução na produção de grãos e, neste caso, o sorgo desponta como sendo uma cultura para cultivo em condições desfavoráveis de clima e solo, diminuindo, assim, o impacto deste fator no abastecimento de grãos (RODRIGUES, 2009).

Embora um crescimento da produção de sorgo seja evidente nas últimas safras, a sua contribuição no agronegócio ainda é pífia quando se comparada ao milho (TEIXEIRA, 2017). Essa afirmação pode ser confirmada na Figura 4.27, onde observa-se a produção do milho e sorgo, de acordo com informações do site da Companhia Nacional de Abastecimento (CONAB) (2019).

Figura 4.27 – Comparativo de produção (em mil toneladas) entre as culturas milho e sorgo no Brasil entre os anos de 2009 a 2019



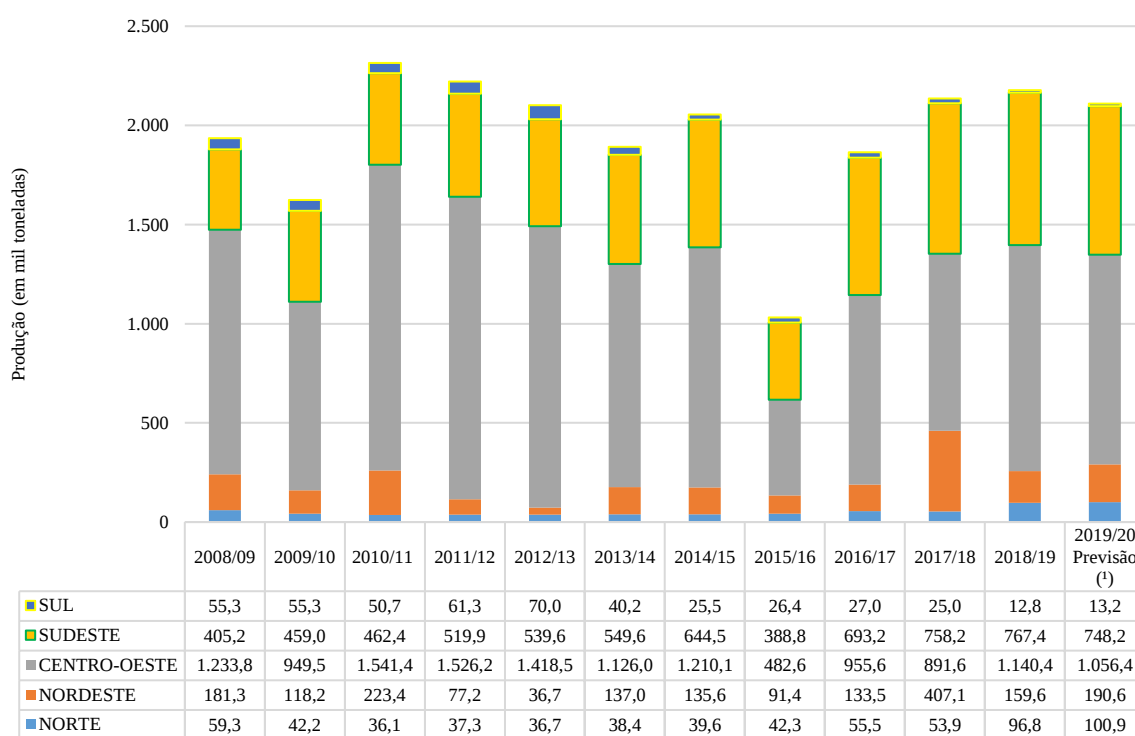
Fonte: CONAB (2019)

Essa grande diferença pode ser explicada em razão da conjuntura de produção do milho ser mais favorável à do sorgo, uma vez que o primeiro é uma cultura que aproveita melhor a moeda desvalorizada devido à grande demanda externa (COSTA, 2017). Menezes *et al.* (2018), afirmam que os principais fatores que alteram o rendimento da produção de sorgo no país são: planejamento da lavoura, a semeadura do sorgo granífero, a escolha do cultivar e adubação de sorgo, manejo de plantas daninhas, doenças, insetos, pragas no sorgo e colheita e pós-colheita do cereal.

No que diz respeito à produção do sorgo por regiões do Brasil, existe uma diferença notável, de acordo com os dados apresentados na Figura 4.28, baseado em informações da CONAB (2019). A região sul era pioneira na produção de sorgo no Brasil. No entanto, as condições de mercado e os esforços do Grupo Pró-Sorgo alteraram o eixo produtivo para a

região Centro-Oeste. Independente de esta região ser a maior produtora, observa-se que as outras regiões também produzem sorgo. Cabe destacar, no entanto, as novas áreas que estão se abrindo para este cultivo no sul dos estados do Piauí e do Maranhão e no oeste do estado da Bahia. Estas são áreas de expansão do cultivo de soja e milho, com alguma produção de sorgo surgindo nos anos finais do século passado. A importância destes estados para a produção de sorgo está atrelada ao abastecimento de grãos e de cereais para a região nordeste, possibilitando a diminuição dos custos de produção de frangos e suínos. A incorporação destas novas áreas à produção de sorgo pode resultar na diminuição da pressão de demanda por milho no Nordeste e no Centro-Sul do país (DUARTE, 2010).

Figura 4.28 – Produção brasileira de sorgo por regiões entre os anos de 2009 a 2019



Fonte: CONAB (2019)

Nesta série histórica é possível observar que as regiões Centro-Oeste, Sudeste e Nordeste despontam como as principais produtoras de sorgo, respectivamente. Ainda além, aparecem quase com diferenças imperceptíveis as regiões Norte e Sul. De acordo com a Conab (2019) é válido ressaltar que, dentre todos os estados do país, Goiás é o principal produtor de sorgo, atingindo a maior posição no ranking com 990,4 mil toneladas para a safra de 2018/2019, acréscimo de 39,4% em relação à safra anterior. Silva (2018) menciona que o preço de mercado do sorgo em relação ao milho é cerca de 30% mais barato.

Até os anos 1970, a cultura de sorgo brasileira era escassa atingindo uma produção inferior a 500 mil toneladas anuais. No entanto, em razão de um grande incentivo governamental ao plantio de sorgo, a produção desta cultura alavancou significativamente, assegurando-se como uma opção para elevar a disponibilidade granífera brasileira (COSTA, 2017).

A Embrapa (2015) menciona a criação do Grupo Pró-Sorgo, na década de 1990, formado por indivíduos do mercado de sementes, da pesquisa agropecuária, de órgãos públicos e outros, que teve como intuito o incentivo à produção de sorgo no país, com ampla divulgação das potencialidades da cultura e da modernização tecnológica. Ainda além, essa elevação na produção de sorgo está atrelada ao emprego do sistema produtivo de plantio direto nas regiões Centro-Oeste e Sudeste, tendo o sorgo como uma cultura que, além de servir como rotação com a soja, gera uma palhada que atende ao sistema. E, por último, a relevância da safra de inverno (segunda safra ou safrinha) na região Central do Brasil, em que o sorgo se constitui uma cultura de menor risco, em razão de ser mais resistente ao estresse hídrico quando comparado ao milho.

4.7 Planejamento de misturas

Garcia (2003) define mistura como uma formulação oriunda por dois ou mais elementos, cuja composição é variável e independente (pelo menos em relação a um dos elementos). A análise desse tipo de experimento é facilitada com o uso da metodologia de superfície de resposta (MSR). Um experimento envolvendo misturas emprega diferentes proporções de cada elemento, onde a somatória deles equivale sempre a 1 (100%), obtendo respostas para cada conjunto. A partir da resposta de cada conjunto é possível, através da MSR, estimar as propriedades de um sistema multicomponente, utilizando uma quantidade limitada de experimentos. Esses experimentos e as proporções de cada componente são pré-selecionados na tentativa de se determinar quais delas, de alguma forma, influenciam nas respostas investigadas (COELHO, 2014). Para que se possa prever qual ou quais misturas causam uma maximização ou minimização na resposta é necessário que uma equação de regressão, relacionada a um modelo polinomial para mistura, seja estipulada (GARCIA, 2003).

Dessa forma, neste tipo de delineamento experimental é preciso determinar o melhor modelo que represente a superfície de resposta. Para isso, existem alguns experimentos padrões que podem ser utilizados, como o planejamento *Simplex Lattice Design* (SLD). O espaço formado pelos experimentos de mistura de componentes é denominado como um sistema de

coordenadas *simplex*. A distribuição dessas coordenadas de maneira uniforme sobre o *simplex* é descrita como *lattice* (CORNELL, 2002).

No SLD, descrito por Scheffe (1958), os pontos são posicionados uniformemente sobre o espaço experimental e o modelo pode ser identificado com a notação {q,m}, onde o "q" representa o número de componentes e "m" é o grau do polinômio a ser ajustado. O número de experimentos "N" é dado pela equação 2:

$$N = \frac{(q + m - 1)!}{m! (q - 1)!} \quad (2)$$

Um planejamento SLD {q,m} consiste em pontos que são definidos pelo conjunto de coordenadas, onde as proporções de cada componente são tomadas a m+1 valores igualmente espaçados de 0 a 1, e todas as combinações possíveis são formadas usando as proporções dos componentes da equação 3 (MEDEIROS, 2010):

$$x_i = 0, \frac{1}{m}, \frac{2}{m}, \dots, 1 \quad (3)$$

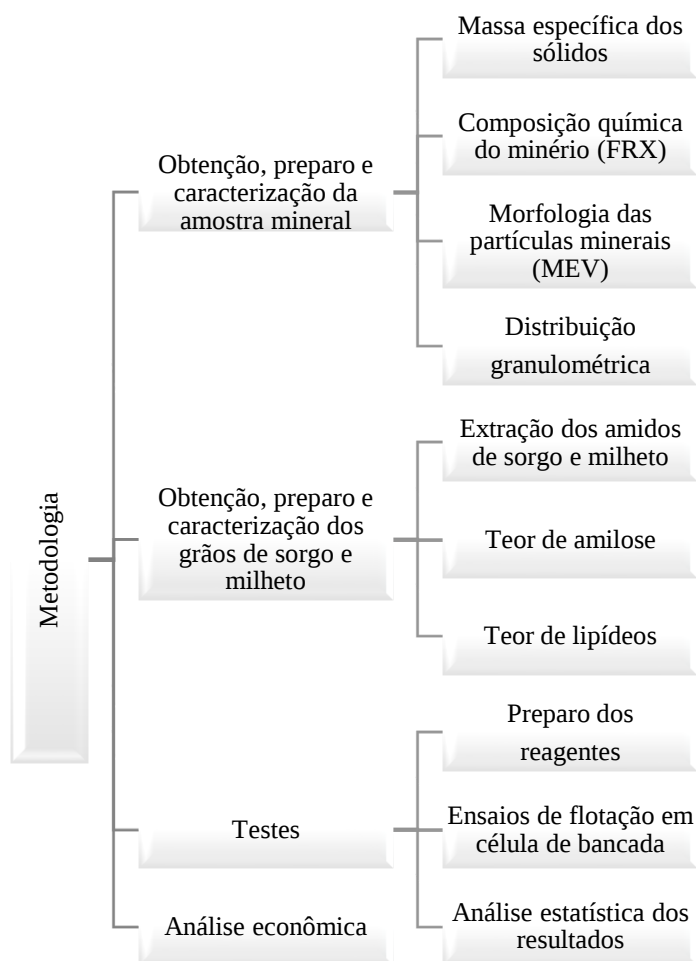
Finalizado os testes e obtidos os dados experimentais, os coeficientes do modelo podem ser determinados através de regressão linear múltipla (GARCIA, 2003). A análise de regressão estima os parâmetros desconhecidos do modelo de regressão, ou seja, ajusta o modelo aos dados, bem como analisa a adequação do modelo escolhido para representar a resposta de interesse. Esta estimativa dos parâmetros é realizada por meio da aplicação do método dos mínimos quadrados (SPANEMBERG, 2010).

Após a obtenção do polinômio {q,m} que representa a superfície de resposta, indicadores são estabelecidos para verificar o quão bem o modelo foi capaz de representar a superfície (MONTICELI, 2016). Há algumas técnicas e estimativas empregadas para testar a adequação do modelo, as quais destacam-se o teste de hipóteses para significância da regressão, teste da falta de ajuste, R^2 ajustado e o gráfico de resíduos (SMITH, 2005). O teste de hipótese para significância da regressão, geralmente a ANOVA, é empregado para verificar se existe uma relação linear entre a resposta e qualquer das variáveis regressoras (SPANEMBERG, 2010). O teste de falta de ajuste julga se o modelo apresenta uma quantidade de observações de modo satisfatório, ou se há a precisão de adicionar mais termos ao modelo. Um modelo com valor alto de R^2 predição é preferível. O gráfico de resíduos é usado para detectar desvios de consideração de normalidade do erro experimental e os *outliers*. A presença de um ou mais pontos fora da tendência pode distorcer a análise de variância (SMITH, 2005).

5 METODOLOGIA

Neste capítulo foram abordados os materiais e métodos empregados para o desenvolvimento deste estudo (Figura 5.1). As atividades experimentais foram realizadas no Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin) pertencente à Universidade Federal de Catalão (UFCAT). A pesquisa foi composta por quatro etapas principais: na primeira delas, o minério foi preparado para os testes de flotação em bancada, por meio de operações de secagem, homogeneização e quarteamento das alíquotas. Na segunda fase, realizou-se o preparo dos grãos de sorgo e milho para obtenção das farinhas utilizadas como reagente depressor no processo de flotação. A terceira etapa consistiu nos testes de flotação realizados seguindo um planejamento de experimentos que será detalhado posteriormente. A última etapa consistiu na análise econômica das matérias-primas utilizadas no presente trabalho.

Figura 5.1 – Fluxograma explicativo da metodologia empregada na pesquisa

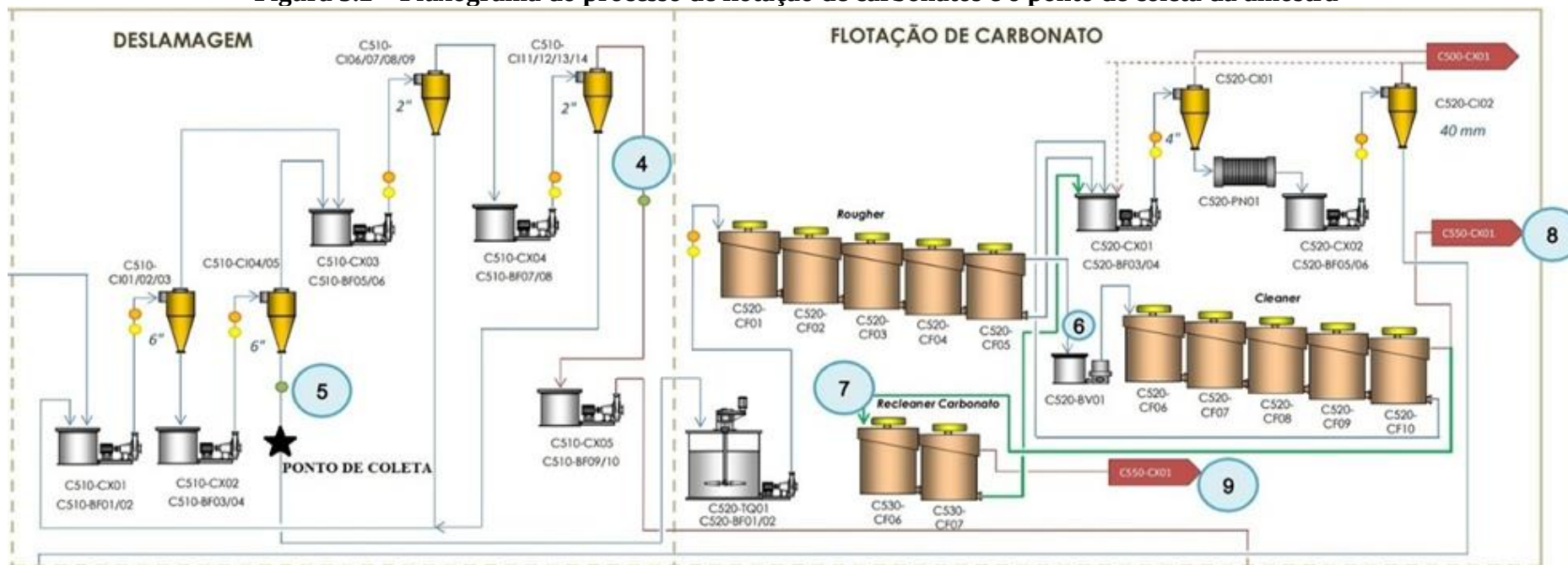


Fonte: elaborado pelo autor

5.1 Obtenção e preparo da amostra de minério

O minério e a água de processo utilizados neste trabalho foram provenientes da empresa Niobras, a qual pertence ao grupo *China Molybdenum Internacional* (CMOC), que extrai e beneficia minério de nióbio oriundo da mina Boa Vista, localizada no município de Catalão/GO. A amostra de minério utilizada foi similar à empregada na alimentação das células da flotação de carbonatos da empresa. Especificamente, tal amostra foi coletada pontualmente no *underflow* de uma bateria de hidrociclones, que antecede a etapa de flotação de carbonatos, a nível industrial, referente ao circuito *Boa Vista Fresh Rock* (BVFR). Logo, passou por etapas prévias de cominuição, classificação, deslamagem e estava pronta para os ensaios de flotação. As amostras de minério foram coletadas pela equipe da Niobras, de forma manual, conforme padrão da empresa (Figura 5.2) e levadas ao LaMPPMin/UFCAT. No laboratório, a secagem do material foi realizada em estufa a 70 °C, por 24 h. Na sequência, realizou-se a desagregação do material seco, homogeneização e quarteamento, a fim de se obter as alíquotas para realização dos testes de flotação.

Figura 5.2 – Fluxograma do processo de flotação de carbonatos e o ponto de coleta da amostra



Fonte: arquivo Niobras (2020)

5.2 Caracterização da amostra mineral

5.2.1 Massa específica dos sólidos

Para a determinação da massa específica dos sólidos (d_s), empregou-se a metodologia de picnometria. De acordo com Sampaio e Silva (2007, p. 39) “o picnômetro consiste num balão de vidro com fundo chato, equipado com uma rolha também de vidro, através da qual passa um canal capilar”.

O teste foi feito adaptando-se o procedimento descrito por Silva F. (2007):

- a) Pesou-se o picnômetro seco, vazio e com a tampa e anotou-se a sua massa (A_1);
- b) Adicionou-se uma quantidade de minério seco ao picnômetro de modo que a quantidade fosse suficiente para tampar o fundo e, em seguida, o conjunto picnômetro mais minério (A_2) foi pesado;
- c) O volume do conjunto picnômetro e minério foi completado com água, tomando cuidado para evitar a geração de bolhas de ar no interior do picnômetro e, em seguida, o conjunto picnômetro, minério e água (A_3) foi aferido;
- d) O conteúdo todo do picnômetro foi descartado e, novamente, preencheu-o com água, realizando nova aferição de massa do conjunto picnômetro e água (A_4).
- e) De posse dos dados de massa, a equação 4 foi utilizada para o cálculo da densidade dos sólidos:

$$d_s = \frac{(A_2) - (A_1)}{(A_4 + A_2) - (A_1 + A_3)} \quad (4)$$

5.2.2 Composição química do minério

A determinação dos óxidos presentes na amostra da alimentação, do concentrado e rejeito dos testes de flotação foi realizada pela técnica de fluorescência de raios X (FRX), a qual foi feita no laboratório da Niobras empregando-se o espectrômetro de fluorescência de raios X marca PanAlytical, modelo Axiox, série DY 0781. Segundo Santos (2010), nesta técnica, a irradiação por um feixe primário de raios X resulta no processo de excitação da amostra, gerando uma radiação secundária segundo as particularidades dos elementos químicos presentes. A partir do ângulo de reflexão e das intensidades da radiação, identificam-se e quantificam-se os elementos químicos presentes na amostra.

5.2.3 Morfologia das partículas minerais

A morfologia das partículas minerais foi obtida por meio de ensaios de microscopia eletrônica de varredura (MEV), realizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia de Alta Resolução (LabMic), pertencente à Universidade Federal de Goiás (UFG), localizado em Goiânia/GO, utilizando um microscópio eletrônico de varredura (SEM JSM-6610, Jeol) acoplado com provas de EDS (*Thermo Scientific NSS Spectral Imaging*).

5.2.4 Distribuição granulométrica

A análise granulométrica do minério foi realizada num analisador de partículas a laser Malvern Mastersizer Microplus MAF 5001®, localizado na Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia (FEQUI/UFU). De acordo com Sousa (2019), este equipamento emprega a metodologia de difração a laser para mensurar o tamanho das partículas. Para isso, mede-se a intensidade da luz espalhada segundo a interação do feixe de laser sob as partículas dispersas presentes na amostra. O padrão de espalhamento gerado definirá a distribuição do tamanho das partículas.

5.3 Obtenção e preparo dos depressores à base de sorgo e milheto

Os grãos de sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) e de milheto (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) empregados nesta pesquisa foram doados pela empresa Agrocere e coletados na plantação da Fazenda Santa Terezinha localizada próximo à cidade de Ipameri/GO. O sorgo utilizado caracteriza-se como granífero, variedade 1G100 Dow Agrosiences e o milheto caracteriza-se como pérola, variedade ADR 300. Ambos os grãos chegaram ao LaMPPMin em sacos de 60 kg onde foram armazenados no freezer para posterior emprego dos mesmos. A farinha de milho foi adquirida em um supermercado local da cidade de Catalão/GO.

A preparação das farinhas de sorgo e milheto seguiu o procedimento adaptado de Silva (2018) e adotou as seguintes etapas: limpeza, secagem, embalagem, armazenamento, moagem e separação magnética (Figura 5.3). A limpeza dos grãos consistiu na redução de impurezas presentes nas massas dos grãos (pedaços do próprio produto, tais como cascas), bem como de elementos estranhos (palhas, torrões de terra) a um nível apropriado para prosseguir para a próxima etapa. Os grãos foram despejados nas peneiras de forma cuidadosa e, em seguida, o conjunto foi abanado manualmente de forma que os grãos, que são mais densos, permaneceram

na peneira enquanto os contaminantes, mais leves, foram removidos devido à ação de uma corrente de ar. Esse processo foi repetido até que os grãos estivessem limpos. Em seguida, os grãos foram distribuídos uniformemente em bandejas e colocados na estufa, por 24 horas, a uma temperatura de 60 °C, para a completa secagem dos mesmos. Na sequência, parte dos grãos passaram por etapa de moagem e, a outra parte foi embalada a vácuo por meio de uma seladora da marca Oster, modelo FoodSaver V2240 e armazenada no freezer para uso futuro.

A moagem dos grãos de sorgo e milho foi realizada empregando-se dois moinhos de grãos, da marca Mimoso, modelos nº 3 e nº 5, respectivamente. O processo consistiu na adição dos grãos integrais na abertura do moinho de nº 3 sendo que, para este equipamento em específico, o processo foi realizado em duas etapas. O produto gerado na primeira moagem seguiu para a abertura do moinho de nº 5, por uma única vez, finalizando a geração das farinhas de sorgo e milho.

O produto da moagem foi disposto em uma forma para alimentar uma etapa de separação magnética. Nessa operação um ímã de terras raras foi perpassado sobre as farinhas dispostas nas bandejas a fim de remover possíveis limalhas que pudessem ter sido geradas no processo de moagem (desgaste dos moinhos).

Figura 5.3 – Processos envolvidos na obtenção das farinhas de (a) sorgo e (b) milheto



Fonte: elaborado pelo autor

5.4 Caracterização das farinhas de milho, milheto e sorgo

Os valores de teor de amilose foram analisados na literatura e testes de lipídeos foram realizados para a caracterização das farinhas de milho, milheto e sorgo. Estes parâmetros foram escolhidos pois os seus resultados são imprescindíveis para compreendermos o comportamento das farinhas, sendo que o primeiro se deve ao fato de o teor de amilopectina influenciar no poder de depressibilidade dos minerais e o segundo fornece o conteúdo de óleos presente, sendo que, acima de determinados valores, pode influenciar na estabilidade da espuma. Para análise do teor de amilose, foi necessário, portanto, extrair os respectivos amidos das farinhas geradas no item 5.3.

5.4.1 Extração do amido de milheto e sorgo

A extração dos amidos de sorgo e milheto foi realizada de forma individual para cada uma das farinhas e seguiu o procedimento descrito por Silva (2018) adaptado de Rupollo (2011) (Figura 5.4). Na primeira etapa, uma solução de bissulfito de sódio 0,16% (p/v) foi preparada, a qual foi adicionada à 500 g da respectiva farinha que foi acondicionada a uma temperatura de 4 °C, por 24 horas, para a decantação do amido e posterior drenagem do sobrenadante. Na segunda etapa, a amostra em suspensão foi colocada em 600 mL de água destilada e homogeneizada em liquidificador por 5 minutos. O material homogeneizado foi peneirado em peneiras com aberturas de 355, 75 e 38 µm (45, 200 e 400 #, respectivamente). O sobrenadante foi removido e o decantado foi ressuspenso em água destilada e centrifugado em centrífuga marca Excelsa II, modelo 206-BL, a 3600 rpm, por cinco minutos. A camada superior (não branca) foi removida com espátula e o amido foi lavado com água destilada, até que se observou que o amido apresentasse brancura satisfatória. Na terceira e última etapa, o amido foi coletado e seco em estufa a 38 °C por 12 horas. A equação 5 foi empregada para o cálculo do rendimento da extração do amido (R_e):

$$R_e(\%) = \left(\frac{P_f}{P_i}\right) \times 100 \quad (5)$$

Onde:

P_f : peso do produto final (em g);

P_i : peso inicial da farinha de sorgo e milheto (em g).

5.4.2 Determinação do teor de amilose

O teor de amilose foi determinado com base nos valores de literatura. Trabalhos referentes ao milho, milheto (HOOVER *et al.*, 1996; ANNOR *et al.*, 2014; SOUSA, 2019; SILVA; SOUSA; SILVA, 2021) e sorgo (SANG *et al.*, 2014; WU *et al.*, 2014; SILVA, 2018; SILVA *et al.*, 2019a) foram utilizados para a extração dos dados de amilose.

Figura 5.4 – Processos envolvidos na etapa de geração dos amidos oriundo das farinhas de sorgo e milheto



Fonte: elaborado pelo autor

5.4.3 Teor de lipídeos

O teor de lipídeos das farinhas estudadas foi determinado através da metodologia de Bligh-Dyer (1959), a qual pode ser empregada para qualquer tipo de alimento com teor de umidade máximo de 10% (Figura 5.5). O procedimento consistiu na pesagem de 3,5 g da amostra finamente moída e homogeneizada. Adicionou-se 10,0 mL de clorofórmio, 20,0 mL de metanol e 8,0 mL de água destilada. A solução foi transferida para um funil de separação, o qual foi tampado e agitado a cada três minutos, lentamente, em movimentos circulares, totalizando 30 minutos. Em seguida, adicionou-se, então, 10,0 mL de clorofórmio e 10,0 mL de solução de sulfato de sódio 1,5% (p/v). A solução foi agitada lentamente, em movimentos circulares, por dois minutos. Esperou-se as camadas se separarem naturalmente. A parte inferior, contendo o clorofórmio, foi filtrada em papel de filtro (contendo 1,0 g de Na_2SO_4). Pipetou-se 5,0 mL do filtrado e transferiu-o para uma cápsula de porcelana que foi previamente seca em estufa por duas horas e resfriada em dessecador. O solvente foi evaporado em estufa a 100 °C, esfriado em dessecador e pesado. O teor de lipídeos T_l (%) foi determinado através da equação 6:

$$T_l(\%) = \frac{100 \cdot Px4}{m} \quad (6)$$

Onde: P : (peso da cápsula após a estufa) - (peso da cápsula vazia), (em g);

m : massa da amostra, (em g).

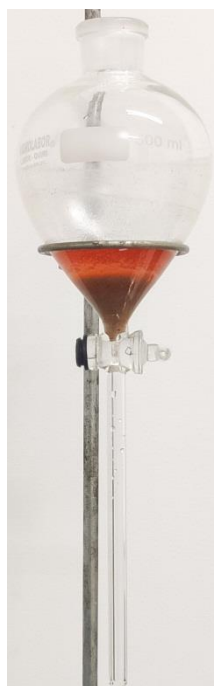
Figura 5.5 – Teor de lipídeos via metodologia Bligh-Dyer



(a) Farinha de sorgo no funil de separação



(b) Adição de clorofórmio, metanol e água destilada à farinha de sorgo



(c) Término da agitação de 30 minutos



(d) Adição de clorofórmio e sulfato de sódio



(e) Formação das camadas de forma natural



(f) Separação da parte lipídica



(g) Solução pipetada em cápsula



(h) Solução após secagem

Fonte: elaborado pelo autor

5.5 Reagentes para a flotação

Os reagentes utilizados para os ensaios de flotação estão descritos a seguir. Ressalta-se que foram utilizados, para comparação dos resultados, os mesmos reagentes empregados no processo de flotação da Niobras, além da FMMS, cuja proporção foi definida no planejamento de experimentos. Assim, têm-se:

- Coletor: ácido graxo Lioflot® 502-A, fornecido pela empresa Miracema, preparado através de uma reação de saponificação com NaOH, conforme detalhado no item 5.5.1;
- Depressor: amido de milho Stargill™ 6172, fornecido pela empresa Cargill; fubá de milho, da empresa Caramuru Alimentos S.A; farinhas de sorgo e de milheto em suas devidas proporções estabelecidas no item 5.7, gelatinizados através do método alcalino (detalhado no item 5.5.3), empregando-se uma solução de NaOH a 10%;
- Regulador de pH: solução de NaOH a 10%.

5.5.1 Saponificação do coletor

A saponificação do coletor foi feita segundo o procedimento padrão utilizado na empresa Niobras e consistiu em:

- a) Em um béquer, pesou-se 15,0 g do coletor de carbonatos, adicionou-se 150 mL de água e colocou sobre agitação com o auxílio de um agitador magnético; em outro béquer, diluiu-se 6,0 g de NaOH em escamas em 50 mL de água;
- b) Adicionou-se o NaOH diluído, aos poucos, no béquer contendo o coletor de carbonatos;
- c) Completou-se o volume da solução para 300 mL, com o auxílio de uma proveta, e transferiu-se a solução preparada para um béquer previamente identificado.

5.5.2 Determinação da dosagem ótima de NaOH para a gelatinização dos depressores

A titulação de NaOH às farinhas puras e às suas respectivas misturas foi realizada, de forma individual, para determinar a quantidade exata de solução necessária para a completa gelatinização destes depressores empregados no presente trabalho (Figura 5.6). Esta etapa seguiu a metodologia adaptada proposta por Silva, A. *et al.* (2017). Uma alíquota de 2,5 g da farinha (pura ou da mistura – formada pela proporção de cada uma das farinhas puras de forma

a se atingir a massa estabelecida) foi colocada em um béquer de 400 mL sob o topo de um agitador magnético marca Quimis. Em seguida, 90 mL de água destilada foram adicionadas à amostra e a solução foi mantida sob agitação a 1.200 rpm, durante 5 minutos, para promover uma diluição completa da amostra da farinha. Um medidor de pH Hanna Instruments HI 2221 foi instalado para fazer a leitura do pH da solução. Após a diluição completa da amostra da farinha, o valor de pH inicial foi anotado e a titulação iniciada. Uma alíquota de 0,5 mL de solução de NaOH a 10% foi adicionada a cada 30 segundos à solução da farinha. Antes de uma nova adição da solução de NaOH, o pH foi anotado. O processo se repetiu até o ponto em que a solução da farinha se apresentou viscosa (também conhecido como ponto de virada da gelatinização). Todo o processo de titulação foi realizado em triplicata.

Figura 5.6 – Titulação de NaOH para determinação da dosagem ótima de reagente



(a) adição da farinha a ser utilizada



(b) adição de água destilada à farinha e agitação da solução por 5 minutos



(c) mudança visual do aspecto da solução à medida que adiciona NaOH



(d) solução em seu ponto de virada

Fonte: elaborado pelo autor

Uma etapa prévia de microscopia óptica foi feita da respectiva solução contendo a farinha antes da titulação de NaOH, com o intuito de verificar as cruces de Malta presentes em cada uma delas. Posteriormente à titulação de NaOH, descrita no parágrafo anterior, uma nova visualização da solução contendo a farinha foi conduzida para averiguar o rompimento das cruces de Malta observadas antes da titulação. Ambas as etapas foram realizadas por microscopia óptica, utilizando um microscópio Bresser Biolux NV - Technic Professional Microscope. Para tal, uma amostra da solução de cada uma das farinhas foi disposta sobre uma placa e observada em microscópio óptico, sob luz polarizada, empregando uma objetiva com magnificação de 10x.

5.5.3 Gelatinização dos depressores

A metodologia de gelatinização das farinhas e do fubá de milho seguiu os trabalhos de Silva (2018) e Sousa (2019) e consistiu em:

- a) Preparou-se uma solução de NaOH a 10%;
- b) Em um béquer, adicionou-se 2,5 g de cada uma das farinhas em 90 mL de água destilada, sendo o mesmo mantido sob agitação, por 5 minutos, utilizando-se um agitador magnético. A massa de 2,5 g consistiu em valor fixo, o qual foi composta com as proporções de cada uma das farinhas, conforme descrito no item 5.7;
- c) Após a diluição da farinha em água destilada, foram adicionados 10 mL de NaOH a 10%, mantendo-se a agitação até a completa gelatinização da mesma.

A gelatinização do amido de milho foi realizada seguindo o procedimento padrão da empresa Niobras e consistiu em:

- a) Pesou-se 50,0 g do depressor, adicionou-se 200 mL de água e colocou-se a solução contida no béquer sobre agitação, utilizando-se um agitador magnético, até a completa solubilização do amido; em outro béquer, diluiu-se 23,0 g de NaOH em escamas em 50 mL de água.
- b) Adicionou-se o NaOH diluído, aos poucos, no béquer contendo o depressor em suspensão e manteve-se a agitação até a completa gelatinização do reagente (15 minutos);
- c) Completou-se o volume da solução para 500 mL, com o auxílio de uma proveta, e transferiu-se a solução preparada para um béquer previamente identificado.

A diferença na preparação dos métodos de gelatinização está ligada ao fato de que o sorgo e o milho possuem viscosidade final maiores em relação ao milho. Logo, a metodologia de gelatinização para ambos os cereais precisou ser adaptada do procedimento usualmente empregado na Niobras, pois há a necessidade de se considerar a operacionalidade das bombas dosadoras que são empregadas para a adição do depressor ao condicionamento da usina (SILVA 2018).

5.6 Testes de flotação

Os testes de flotação foram realizados com o intuito de determinar a mistura sinérgica da FMMS. Os ensaios foram executados empregando-se uma célula mecânica de bancada tipo Denver, marca CDC, uma cuba de 2,0 L e adotando os mesmos parâmetros operacionais utilizados na Niobras para a flotação de carbonatos, tais como velocidade de rotação do impelidor, pH (condicionamento e flotação), tipo, dosagem e concentração do coletor, tempos (condicionamento e flotação) e o volume da solução depressora adicionada em cada teste (Tabela 5.1).

Ressalta-se que, ao invés da dosagem de depressor, optou-se por padronizar o volume deste reagente químico adicionado em cada teste, pois o método de preparação do amido de milho em relação às farinhas empregadas foi diferente, conforme explicado no item 5.5.3. Logo, preparou-se o amido de milho da Niobras conforme procedimento padrão da empresa e, em seguida, preparou-se as farinhas empregadas conforme metodologias propostas por Silva (2018) e Sousa (2019). Após finalizado os preparos, usou-se o mesmo volume de solução depressora para ambos os reagentes. Dessa forma, a proporção da solução depressora adicionada em cada teste (em mL) por quilo de minério foi a mesma para todos os testes.

O condicionamento dos reagentes para realização dos testes de flotação foi executado na própria cuba da célula de flotação de bancada. Primeiramente, a porcentagem de sólidos da polpa foi adequada e agitada por cinco minutos. Em seguida, os reagentes depressores e coletor foram adicionados, nesta respectiva ordem, respeitando o tempo de condicionamento de cada um deles a fim de garantir a eficiência dos mesmos.

Após a etapa de condicionamento, passou-se para a etapa de flotação, ressaltando que os testes foram realizados apenas para a etapa *rougher* adotando os parâmetros já citados anteriormente. O controle de pH foi feito adicionando-se solução de NaOH a 10% (p/v) e monitorado com o auxílio de um pHmetro digital, marca Hanna Instruments, modelo HI 2221. Finalizada a etapa de flotação, o flotado e afundado de cada teste foram secos em estufa,

pesados, homogeneizados, quarteados e separados em frações, sendo que uma delas seguiu para a análise química e outra foi arquivada.

Para os resultados e discussão da pesquisa, uma análise individual dos testes realizados no LaMPPMin, para a etapa *rougher*, foi conduzida. Ainda além, estes mesmos resultados foram comparados com os resultados dos testes em bancada feitos pela própria empresa, considerando não apenas o estágio *rougher*, mas sim uma etapa *cleaner*, uma vez que a Niobras não dispõe desses resultados de forma separada para cada estágio. Os resultados disponibilizados pela empresa foram referentes aos valores médios de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 para o ano de 2020.

Tabela 5.1 – Parâmetros operacionais adotados para os testes de flotação na Niobras

Parâmetro	Valores	Parâmetro	Valores
% de sólidos flotação	42	Dosagem do coletor (g/t)	100
% de sólidos condicionamento	55	Concentração do coletor (%)	5
Velocidade do impelidor condicionamento (rpm)	1300	Tempo de flotação (min)	$2 \leq t \leq 4$
Velocidade do impelidor na flotação (rpm)	1400	pH de condicionamento	11
Vazão de ar (L/min)	4,0	pH de flotação	10,3
Volume de depressor adicionado (mL)	7,2	Tempo de condicionamento do depressor (min)	7
		Tempo de condicionamento do coletor (min)	3

Fonte: elaborado pelo autor

5.7 Análise estatística

O planejamento experimental com misturas e a metodologia de superfície de respostas (MSR) foram empregados neste trabalho com o intuito de avaliar a influência da mistura do fubá de milho e das farinhas de milheto e sorgo na otimização (maximização) da recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 . Uma mistura desses três componentes (fubá de milho, farinha de sorgo e farinha de milheto) foi empregada, sendo, portanto, um triângulo equilátero o espaço geométrico simplex formado (Figura 5.7). Os vértices do triângulo correspondem às misturas puras, os pontos situados nos lados do triângulo são as misturas binárias e os pontos localizados no interior do triângulo equivalem às misturas ternárias.

Figura 5.7 – Sistema de coordenadas *simplex lattice design* para três farinhas analisadas



Fonte: elaborado pelo autor

Um planejamento *simplex lattice design* {3,4} foi adotado e, utilizando a equação 2, chegou-se a um número mínimo de 15 experimentos que, em triplicata e com o objetivo de reduzir o erro experimental, totalizaram 45 ensaios realizados. A proporção de cada componente assumiu os valores $x_i = 0, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}, \frac{3}{4}$ e 1 para todo $i = 1, 2$ e 3 e o planejamento do experimento pode ser observado na Tabela 5.2. As variáveis reais podem ser transformadas em variáveis codificadas utilizando as equações 7, 8 e 9 respectivamente. As variáveis codificadas podem ser transformadas em variáveis reais utilizando as equações 10, 11 e 12, respectivamente:

$$C_c = \frac{C_r}{2,5} \quad (7)$$

$$M_c = \frac{M_r}{2,5} \quad (8)$$

$$S_c = \frac{S_r}{2,5} \quad (9)$$

$$C_r = 2,5 C_c \quad (10)$$

$$M_r = 2,5 M_c \quad (11)$$

$$S_r = 2,5 S_c \quad (12)$$

Onde:

C_r = variável milho real, (em g);

C_c = variável milho codificada;

M_r = variável milheto real, (em g);

M_c = variável milheto codificada;

S_r = variável sorgo real, (em g);

S_c = variável sorgo codificada.

Tabela 5.2 – Planejamento *Simplex Lattice Design* para três farinhas distintas

Nº experimentos	Misturas	C_c	C_r (g)	M_c	M_r (g)	S_c	S_r (g)
1	Puras	1	2,5	0	0	0	0
2		0	0	1	2,5	0	0
3		0	0	0	0	1	2,5
4	Binárias	$\frac{1}{2}$	1,25	$\frac{1}{2}$	1,25	0	0
5		0	0	$\frac{1}{2}$	1,25	$\frac{1}{2}$	1,25
6		$\frac{1}{2}$	1,25	0	0	$\frac{1}{2}$	1,25
7		$\frac{1}{4}$	0,625	0	0	$\frac{3}{4}$	1,875
8		$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{3}{4}$	1,875	0	0
9		0	0	$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{3}{4}$	1,875
10		0	0	$\frac{3}{4}$	1,875	$\frac{1}{4}$	0,625
11		$\frac{3}{4}$	1,875	$\frac{1}{4}$	0,625	0	0
12	Ternárias	$\frac{3}{4}$	1,875	0	0	$\frac{1}{4}$	0,625
13		$\frac{1}{2}$	1,25	$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{1}{4}$	0,625
14		$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{1}{2}$	1,25	$\frac{1}{4}$	0,625
15		$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{1}{4}$	0,625	$\frac{1}{2}$	1,25

C_r : variável milho real; C_c : variável milho codificada; M_r : variável milheto real; M_c : variável milheto codificada; S_r : variável sorgo real; S_c : variável sorgo codificada.

Fonte: elaborado pelo autor

De posse dos valores experimentais, toda a análise e interpretação dos resultados foi conduzida no software Minitab versão 19, levando em conta um nível de significância de 5% ($\alpha=0,05$). A partir dos dados experimentais, o modelo mais apropriado e seus respectivos coeficientes foram determinados. Para os dados considerados normais ($p>0,05$), analisados através do teste de normalidade de Shapiro-Wilk, ainda foi feita a análise de variância (ANOVA). Existem algumas técnicas e estimativas utilizadas para testar a adequação do modelo. No presente trabalho foram escolhidos o teste de hipóteses para significância da regressão, teste da falta de ajuste, estimativas R^2 e R^2 predito e o gráfico de resíduos.

5.8 Análise econômica

O estudo acerca da análise econômica foi feito com base no histórico dos preços médios mensais pagos ao produtor no estado do Mato Grosso do Sul. Os dados foram coletados pelo site da CONAB e abrangeram o período de Janeiro de 2017 a Janeiro de 2021, por ser o período com disponibilidade de preço referente aos três grãos pesquisados: milho, milheto e sorgo. A partir do levantamento dos dados de preços de venda da saca dos grãos foi realizada uma estimativa do custo médio de produção de amido para cada um deles. Para isso, o cálculo foi feito com base nos dados do trabalho de Geraldi *et al.* (2012), que correlacionam o custo médio do kg de amido de milho produzido com o kg do respectivo grão, utilizando-se a equação 13.

$$P_a = 2,76 \times P_g \quad (13)$$

Onde:

P_a : preço médio de produção de amido do respectivo grão (em kg);

P_g : preço médio de venda do quilograma do grão (em kg).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Caracterização da amostra mineral

6.1.1 Massa específica dos sólidos

Os resultados de determinação de massa específica estão representados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Valores encontrados para a análise da massa específica dos sólidos (g/cm³)

Massa específica dos sólidos														
2,74	2,76	2,64	2,80	2,73	2,74	2,73	2,76	2,74	2,77	2,73	2,77	2,75	2,75	2,74

Fonte: elaborado pelo autor

Assim, a média dos valores encontrados nos ensaios forneceu um valor de densidade relativa da amostra de $2,74 \pm 0,03$ g/cm³.

6.1.2 Composição química do minério

O resultado médio obtido, via FRX, apresenta os valores correspondentes aos teores dos óxidos presentes na amostra que alimenta a flotação de carbonatos (Tabela 6.2).

Tabela 6.2 – Análise química dos teores dos óxidos presentes no minério que alimenta a etapa da flotação de carbonatos (em %)

Óxido	Teor (%)
Al ₂ O ₃	3,84
BaO	2,27
CaO	19,88
Fe ₂ O ₃	16,57
MgO	5,89
MnO ₂	0,27
Nb ₂ O ₅	1,38
P ₂ O ₅	1,94
PbO	0,01
SiO ₂	20,53
SrO	1,29
Ta ₂ O ₅	0,01
ThO ₂	0,06
TiO ₂	2,10
U ₃ O ₈	0,01
Óxidos	76,97

Fonte: elaborado pelo autor

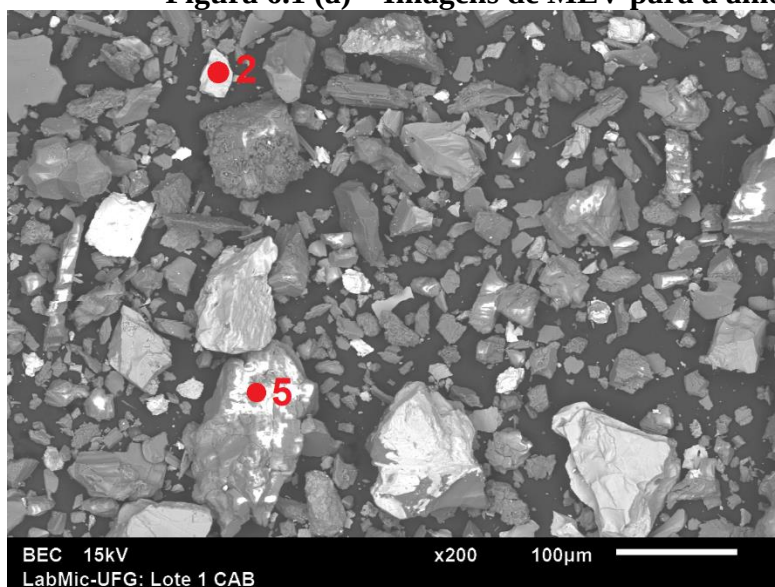
O teor médio de Nb_2O_5 das análises da amostra da alimentação foi de 1,38%, valor pouco superior ao citado por Silva (2018), que menciona um teor médio de Nb_2O_5 na alimentação de 1,20%; porém, bem semelhante ao teor de Nb_2O_5 de 1,40% encontrado nos estudos de Mاتيolo *et al.* (2019), considerando que, para ambos os casos, tratou-se do minério da mesma jazida.

6.1.3 Morfologia das partículas minerais

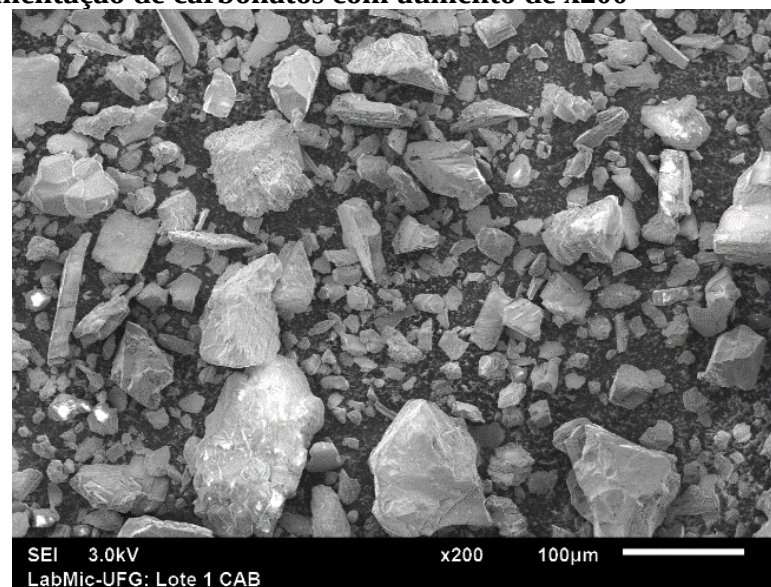
As imagens do MEV foram obtidas utilizando-se imagens de elétrons retroespalhados (BEC) e secundários (SEI). Pacheco (2016) afirma que essas imagens fornecem informações em relação ao contraste de composição (em função do número atômico dos elementos presentes na amostra), numa escala de tons de cinza, sendo mais escuros os mais leves e, mais claros, os mais pesados.

Os resultados de espectroscopia de dispersão de energia por raios X (EDS) são mostrados para seis pontos. Na Figura 6.1 (a), a fase majoritária do mineral, marcada pelo ponto 2, foi composta por Nb, Ca, Na e O, como esperado para o pirocloro ($(\text{Na,Ca})_2\text{Nb}_2\text{O}_6(\text{O,OH,F})$). A fase predominante do mineral, marcada pelo ponto 5, foi composta por Ca, C e O, como esperado para a calcita (CaCO_3). Na Figura 6.1 (b), a fase majoritária do mineral, marcada pelo ponto 8, foi composta por Ca, P e O, como esperado para a apatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$). A fase majoritária do mineral, marcada pelo ponto 9, foi composta por Ca, Mg, C e O, como esperado para a dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Na Figura 6.1 (c), a fase majoritária do mineral, marcada pelo ponto 2, foi composta por Ca, La, Ce, Fe, Si e O, caracterizando um possível mineral de terras raras. A fase majoritária do mineral, marcada pelo ponto 6, foi composta por Fe e O, como esperado para a hematita (Fe_2O_3). De maneira geral, observou-se nos espectros da amostra uma concordância em relação à análise de fluorescência de raios-X, em razão dos elementos que foram identificados por esta análise no item 6.1.2. As demais análises de MEV encontram-se disponíveis no ANEXO A.

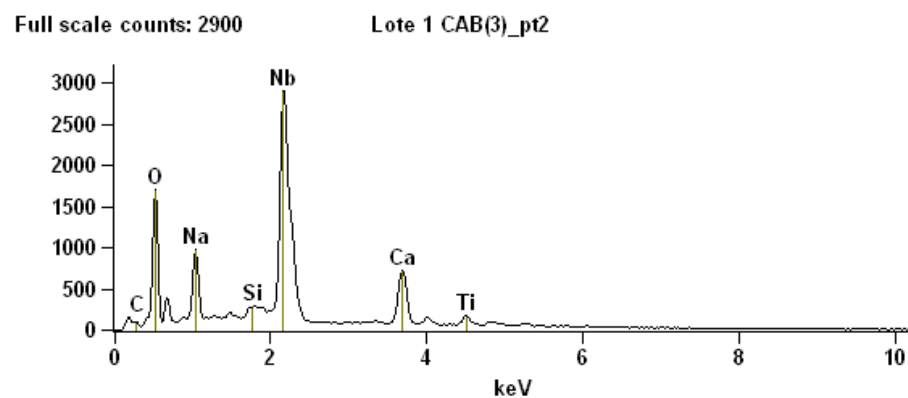
Figura 6.1 (a) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200



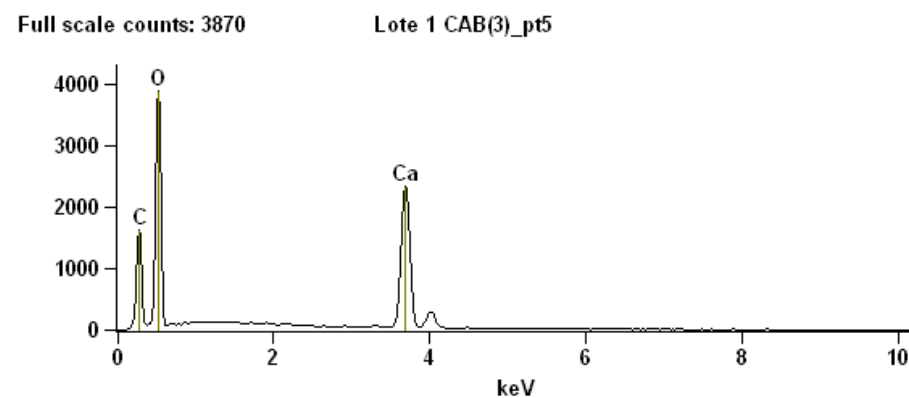
(a) BEC



(b) SEI



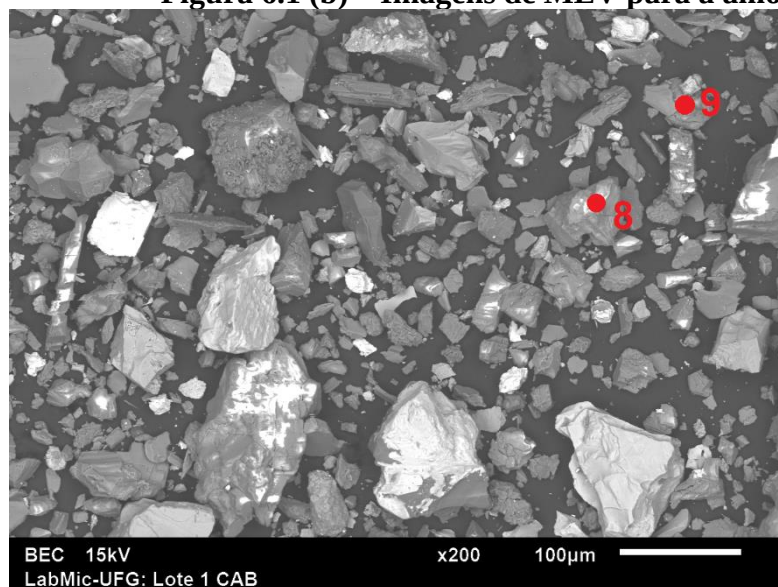
(c) Resultados EDS para o ponto 2



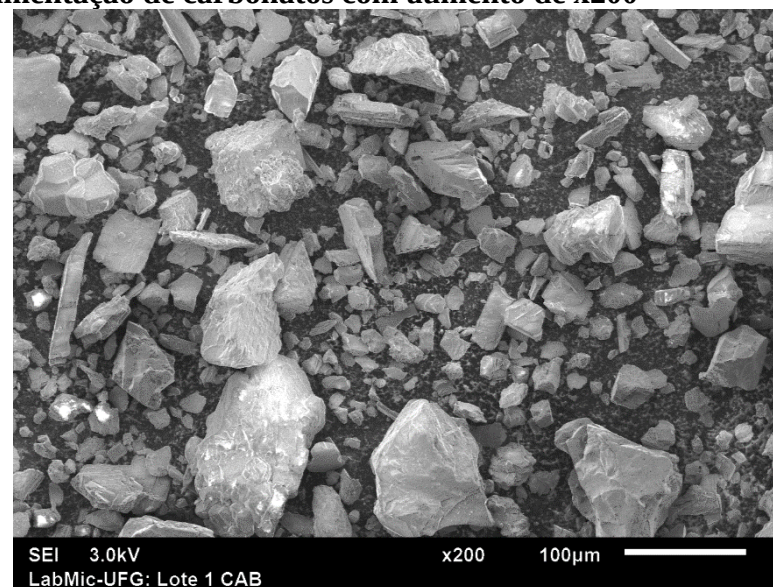
(d) Resultados EDS para o ponto 5

Fonte: elaborado pelo autor

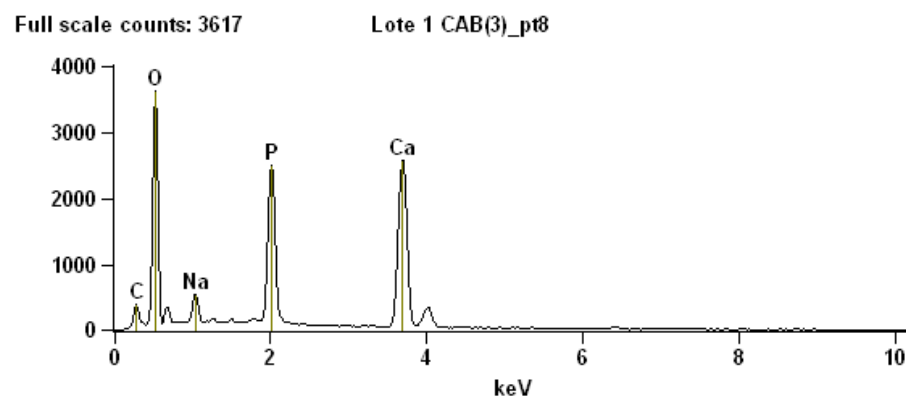
Figura 6.1 (b) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200



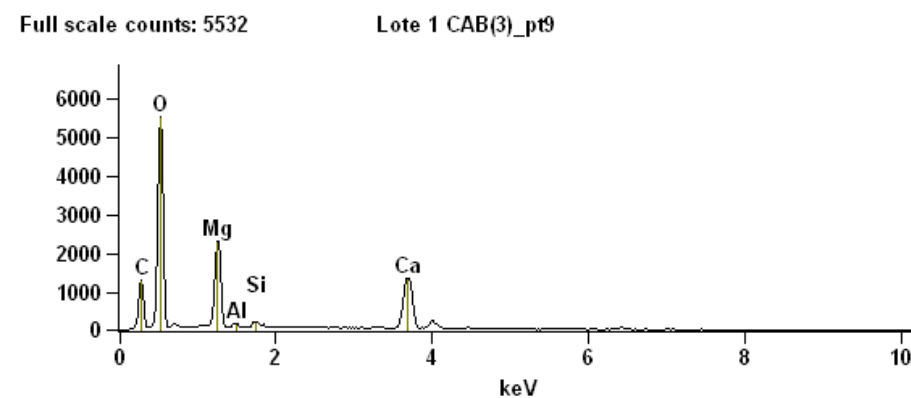
(e) BEC



(f) SEI



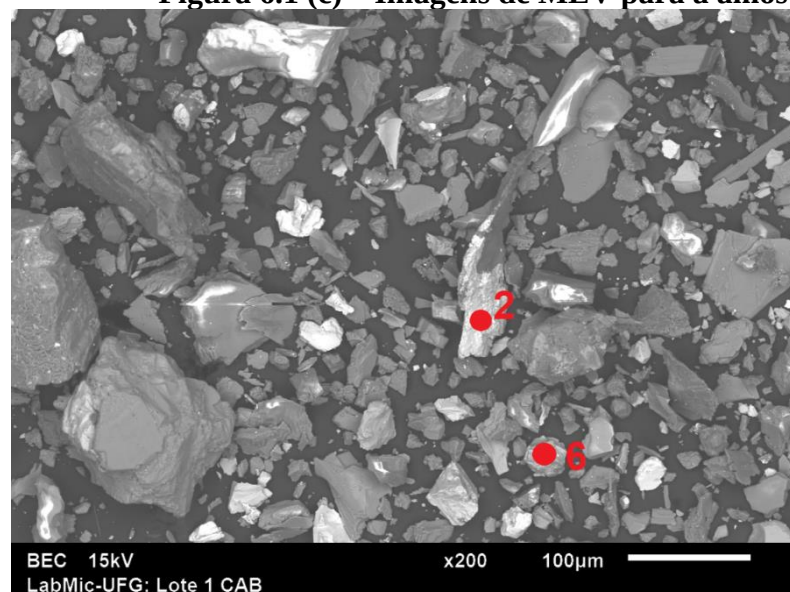
(g) Resultados EDS para o ponto 8



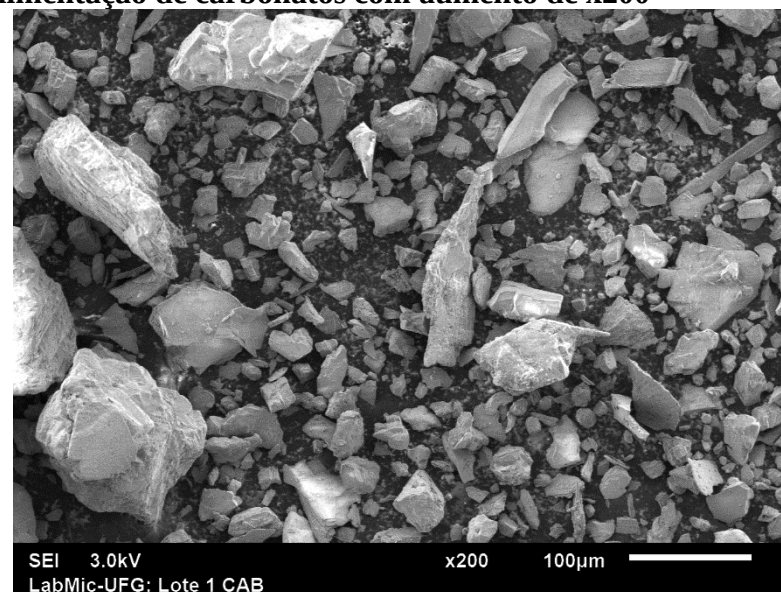
(h) Resultados EDS para o ponto 9

Fonte: elaborado pelo autor

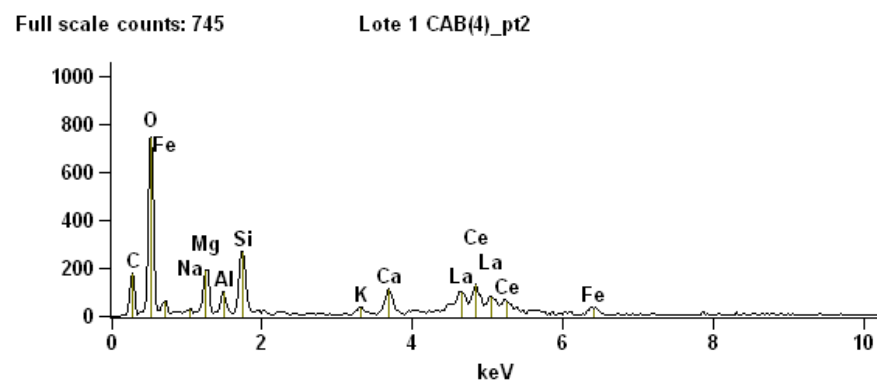
Figura 6.1 (c) – Imagens de MEV para a amostra da alimentação de carbonatos com aumento de x200



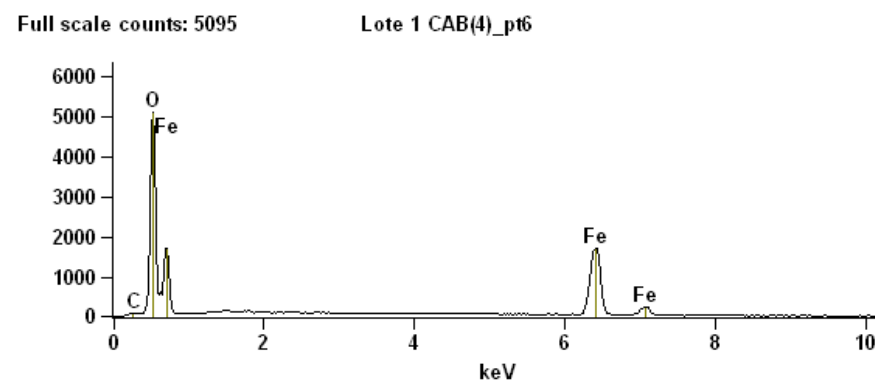
(i) BEC



(j) SEI



(k) Resultados EDS para o ponto 2



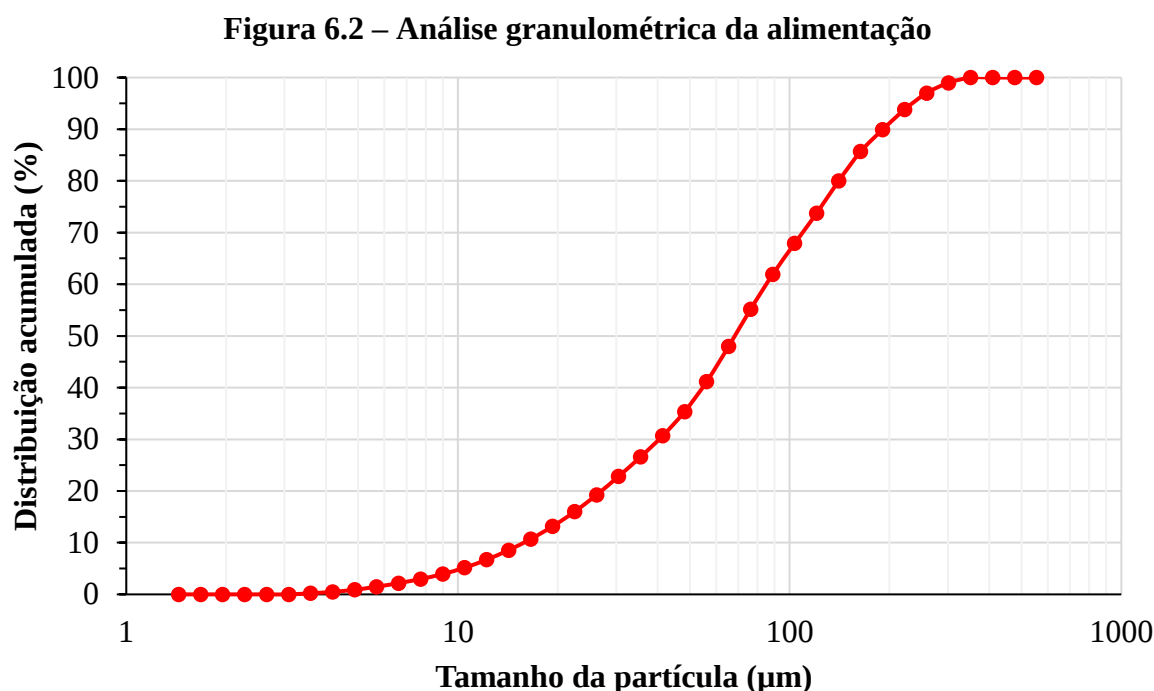
(l) Resultados EDS para o ponto 6

Fonte: elaborado pelo autor

6.1.4 Distribuição granulométrica

As análises granulométricas de sólidos podem ser representadas pelos modelos de distribuição granulométrica. Dessa forma, o modelo de Rosin-Rammler-Bennet (RBB) foi escolhido por fornecer o melhor ajuste aos dados experimentais (Figura 6.2), corroborado pelo coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,9997. Os parâmetros $d_{63,2}$ (igual a 80,45 μm) e n (igual a 1,24) foram encontrados através do software Statistica® e estão incorporados na equação 14:

$$X = 1 - \exp \left[- \left(\frac{d_p}{80,45} \right)^{1,24} \right] \quad (14)$$



Fonte: elaborado pelo autor

A partir da Figura 6.2, pode ser observado que aproximadamente 5% do material se encontra abaixo do limite inferior determinado para a flotação (10 μm) e 6% acima do limite superior, determinado em 212 μm (malha de liberação considerada). A quantidade de partículas menores que 38 μm , consideradas finas, representa cerca de 27% do material. O d_{80} está próximo de 140 μm e o d_{50} em 70 μm . Este último parâmetro possui resultado semelhante ao encontrado por Matiolo *et al.* (2019), correspondendo, respectivamente, a um d_{50} de 60 μm .

6.2 Caracterização das farinhas de milho, milho e sorgo

6.2.1 Extração do amido de sorgo e milho

O rendimento médio de extração do amido de sorgo e do amido de milho foram, respectivamente, $28,72 \pm 6,70\%$ e $26,62 \pm 4,05\%$. O resultado para o amido de sorgo foi próximo ao valor médio de $25,82 \pm 4,08\%$ encontrado no trabalho de Silva *et al.* (2019a). No entanto, para o amido de milho, este valor foi 12% inferior ($38,60 \pm 0,45\%$) ao encontrado no trabalho de Sousa (2019). Conforme destacam Nunes, Santos e Cruz (2009), a matéria-prima vegetal, o método de extração e a composição do solo são elementos que influenciam diretamente no rendimento do processo de extração do amido.

Ainda neste cenário, segundo Costa (2019), as diferentes formas de extração dos amidos interferem nas características do mesmo e, consequentemente, em suas propriedades. Dentre as principais modificações das características estão a eficiência da extração, pureza, propriedades morfológicas, térmicas e funcionais. Essas alterações causam a transformação na estrutura e composição química do grânulo de amido. Dentre os possíveis fatores listados, acredita-se que a metodologia de extração não teve interferência neste estudo, pois para ambos os casos, adotou-se a mesma técnica.

No entanto, no que tange à composição do solo, isso explicaria o motivo pelo qual houve similaridade e diferença dos valores encontrados, respectivamente, para o sorgo e o milho, uma vez que, os grãos de sorgo utilizados neste trabalho foram oriundos da mesma localidade da pesquisa de Silva *et al.* (2019a), enquanto, os grãos de milho vieram de uma região diferente do empregado no trabalho de Sousa (2019).

Conforme apontado anteriormente, o rendimento de extração dos amidos oriundo das farinhas é baixo. Esta etapa de extração resultou em um pó visualmente branco sendo que, para ambos os casos, não foi necessária uma etapa de reextração, sendo a fração não amilácea descartada. Santos *et al.* (2013) afirmam que um avanço no processo de extração de amido é um assunto recorrente entre indústrias e estudiosos do assunto, os quais procuram por métodos mais eficientes e de menor custo.

6.2.2 Determinação do teor de amilose

A Tabela 6.3 apresenta os teores de amilose médios para os amidos de sorgo e milho conforme dados da literatura.

Tabela 6.3 – Teores de amilose das farinhas e amidos de sorgo e milho (em %)

Trabalhos	Local	Amido de sorgo	Amido de milho	Amido de milho	Farinha de sorgo	Farinha de milho	Farinha de milho
Hoover <i>et al.</i> (1996)	Índia	-	-	29,90	-	-	-
Annor <i>et al.</i> (2014)	Canadá	-	-	32,50	-	-	-
Sang <i>et al.</i> (2008)	EUA	23,70±0,10	-	-	-	-	-
Wu <i>et al.</i> (2014)	China	-	-	28,14±0,12	-	-	-
Silva (2018)	Brasil	25,46±0,80	-	-	19,18±0,31	-	-
Sousa (2019)	Brasil	-	40,25±0,48	20,80±0,30	-	36,60±0,23	28,30±0,50
Silva <i>et al.</i> (2019a)	Brasil	25,46±0,80	-	-	19,18±0,31	-	-
Silva, Sousa e Silva (2021)	Brasil	25,46±0,80	38,73±0,80	20,80±0,3	-	-	-

Média±Desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor

A amilose tem influência sobre o rendimento de extração do amido de maneira diretamente proporcional (AMIDOS, 2009). Isso pode explicar o porquê de o rendimento do amido de sorgo ter sido superior em relação ao amido de milho, uma vez que o conteúdo de amilose do primeiro amido é superior comparado ao segundo.

Pesquisas têm mostrado que amidos com elevado conteúdo de amilose e, consequentemente, baixo conteúdo de amilopectina, possuem maior quantidade de regiões amorfas e menor quantidade de regiões cristalinas e, por essa razão, apresentam menores temperaturas de gelatinização (DENARDIN; SILVA, 2009). Isso corrobora com os dados encontrados pelo estudo de Silva (2018) e Sousa (2019) que mostram que o amido de sorgo, por possuir um maior teor de amilose em relação ao amido de milho, apresenta, consequentemente, menor temperatura de gelatinização. Entretanto, essa questão ainda não é unânime entre os estudiosos. Pinto, Araújo e Peres (1992) mencionam que a temperatura de gelatinização é reduzida com o aumento do teor de amilopectina. Ressalta-se que os grãos de sorgo e milho empregados nesta pesquisa são nativos, ou seja, não foram modificados geneticamente.

Sendo o amido constituído, basicamente, por amilose e amilopectina, a determinação deste último composto é realizada pela diferença nos seus teores, uma vez que, não há um ensaio específico para determinar o teor de amilopectina presente em amidos. A Tabela 6.4 apresenta

dados dos teores de amilopectina médios das farinhas e amidos de milho, milho e sorgo conforme literatura.

Tabela 6.4 – Teores de amilopectina das farinhas e amidos de sorgo e milho (em %)

Trabalhos	Local	Amido de milho	Amido de milho	Amido de sorgo	Farinha de milho	Farinha de milho
Sousa (2019)	Brasil	44,55±0,79	58,21±0,60	-	28,35±1,08	31,07±0,93
Silva, Sousa e Silva (2021)	Brasil	48,81±0,95	67,10±0,62	61,77±0,86	-	-

Média±Desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor

No que diz respeito à amilopectina, Matos (2017) afirma que o conteúdo desse elemento nos amidos tem forte influência na seletividade da flotação. Essa afirmação é corroborada por Sousa (2016) que menciona que amidos compostos por maiores participações de amilopectina proporcionam maior seletividade na depressão da hematita. Dessa forma, espera-se que os reagentes oriundos das fontes botânicas sorgo e milho sejam superiores em relação ao milho, por terem valores de amilopectina superiores.

6.2.3 Teor de lipídeos

O conteúdo de óleos presente no sistema de flotação pode influenciar negativamente na estabilidade da espuma. Dessa forma, quanto menores forem seus teores, melhor para o processo. A Tabela 6.5 apresenta os resultados médios dos teores de lipídeos obtidos para as farinhas empregadas, bem como dados da literatura para esses cereais.

Tabela 6.5 – Teor de lipídeos das farinhas de milho, milho e sorgo (em %)

Grão	Média	Sousa (2019)	Silva (2018)
Milho	5,33±0,001	5,11±0,15	-
Milho	7,62±0,001	13,20±0,17	-
Sorgo	3,47±0,002	-	3,27±0,42

Média±Desvio padrão

Fonte: elaborado pelo autor

Os resultados da Tabela 6.5 evidenciaram que os valores dos teores de lipídeos para as farinhas de milho e sorgo corroboram com os achados da literatura. Em contrapartida, o milho foi o único que apresentou uma diferença considerável em relação às demais fontes botânicas.

Entretanto, Dias-Martins *et al.* (2018) afirmam que variações desses níveis são possíveis devido ao genótipo, condições climáticas, conteúdo de nutrientes do solo e tipo de processamento.

A forma na qual os lipídeos apresentam-se distribuídos sobre a superfície do grânulo tem forte influência nas propriedades térmicas e reológicas do amido (ELIASSON *et al.*, 1981). Esta matéria graxa se apresenta sob a forma de lisofosfolipídeos e ácidos graxos livres nos grânulos de amido que, por sua vez, são positivamente relacionados à fração amilose (DENARDIN, 2008).

Os lipídeos têm uma grande influência sobre a retrogradação do amido (SKRABANJA; KREFT, 1998), pois formam complexos com a amilose, delongando ou impedindo a agregação destas moléculas e, conseqüentemente, retardando o processo de retrogradação (GALDEANO *et al.*, 2009). Além dos lipídeos, a taxa de retrogradação depende também da concentração de amilose e do tamanho dos grânulos (SINGH *et al.*, 2003). A retrogradação da amilose e amilopectina apresentam particularidades distintas. A amilose retrograda mais rapidamente, tendo forte tendência a associar-se por meio da formação de interações de hidrogênio com outras moléculas de amilose adjacentes, formando estruturas cristalinas de duplas hélices quando a solução esfria e se mantém por longo período. Por outro lado, a amilopectina apresenta baixa tendência à retrogradação (MATSUKURA; MATSUNAGA; KAINUMA, 1983; PARKER; RING, 2001).

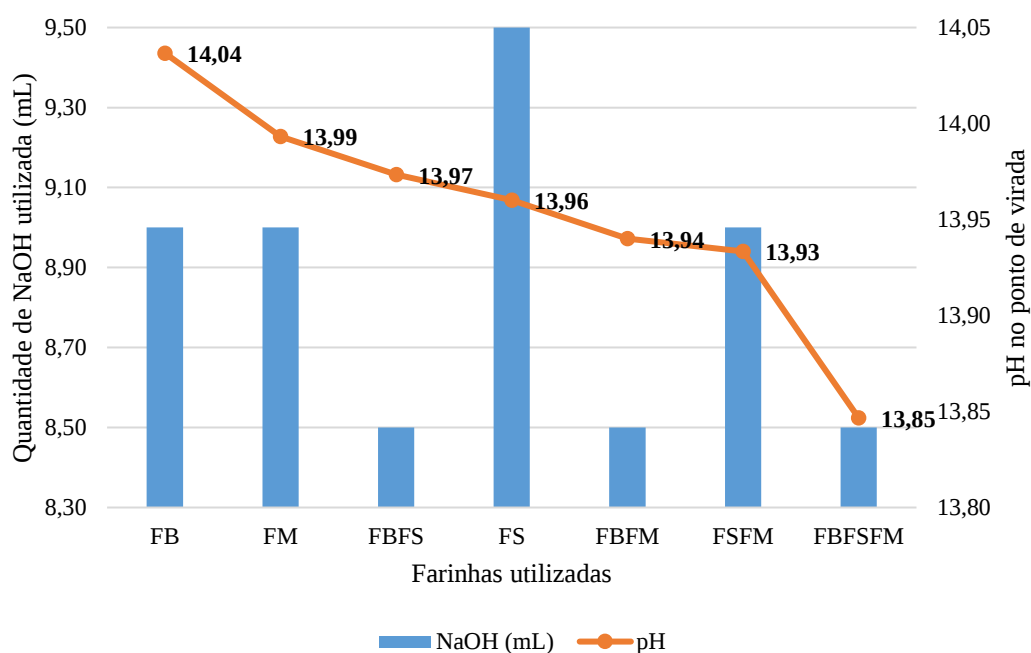
Além da retrogradação, estudos evidenciaram que a presença de lipídeos no amido pode acarretar a redução do inchamento dos grânulos, alterando a temperatura de gelatinização do amido, modificando a textura e o perfil da viscosidade da pasta resultante (BULÉON *et al.*, 1998). Cada amido apresenta uma temperatura de gelatinização (T_p) própria e que se correlaciona de forma inversamente proporcional com o poder de inchamento do mesmo. Logo, maior teor de lipídeos no amido acarreta maior temperatura de gelatinização e menor poder de inchamento dos grânulos do mesmo (LI; YEH, 2001). O milheto, por apresentar maior teor de lipídeos em relação ao sorgo, apresenta maiores temperaturas de gelatinização. Essa hipótese é corroborada pelos trabalhos de Sousa (2019) e Silva (2018) que encontraram temperaturas de gelatinização de 78,20 °C e 71,4 °C, respectivamente, para os amidos de milheto e sorgo.

6.3 Reagentes para a flotação

6.3.1 Determinação da dosagem ótima de NaOH para a gelatinização dos depressores

A Figura 6.3 mostra a determinação da dosagem ótima de NaOH necessária para a gelatinização de cada uma das farinhas puras e das misturas empregadas e o pH onde ocorreu o ponto de virada para cada um dos depressores testados. É possível observar que a farinha de milho e o fubá de milho apresentaram o mesmo ponto de virada (9,0 mL de NaOH) nos pH 13,99 e 14,04, respectivamente. No entanto, a farinha de sorgo gastou um valor adicional de NaOH de 0,5 mL e atingiu pH 13,96. Com relação às misturas, é possível observar que as misturas binárias (farinha de sorgo e fubá de milho e farinha de milho e fubá de milho), na proporção 50% de cada, e a mistura ternária (mistura do fubá de milho e das farinhas de milho e sorgo), na proporção 33,33% de cada, apresentaram o mesmo ponto de virada (8,5 mL de NaOH) nos pH 13,97, pH 13,94 e 13,85, respectivamente. No entanto, a mistura binária composta por farinha de sorgo e farinha de milho, na proporção de 50% de cada, gastou um valor adicional de NaOH de 0,5 mL e atingiu pH 13,93.

Figura 6.3 – Dosagem de NaOH das farinhas puras e suas misturas e seus respectivos pH no ponto de virada



FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milho; FBFM: fubá e farinha de milho; FBFS: fubá e farinha de sorgo; FSFM: farinha de sorgo e farinha de milho; FBFSFM: fubá de milho, farinha de sorgo e farinha de milho.

Fonte: elaborado pelo autor

O conhecimento do consumo exato de NaOH a ser utilizado na solução de amido e água é primordial, uma vez que, no momento que se conhece este parâmetro, pode-se realizar uma gelatinização bem sucedida utilizando valores ideais de NaOH para cada uma das misturas utilizadas, evitando-se, assim, um desperdício de reagentes. A Tabela 6.6 mostra a relação amido/soda gasta para cada uma das farinhas usadas. Os valores encontrados para a dosagem de NaOH necessária para a gelatinização das farinhas e suas respectivas misturas foram inferiores (entre 8,5 mL a 9,0 mL), mas próximos aos valores observados nos trabalhos de Silva (2018) e Sousa (2019). Logo, de forma a padronizar a dosagem e facilitar os ensaios de flotação, foi estabelecido que a dosagem de NaOH (10%) empregada na completa gelatinização dos depressoires do trabalho foi de 10 mL para 2,5 g de farinha ou relação amido/soda de 2,5:1.

Tabela 6.6 – Relação farinha/soda para cada uma das farinhas puras e as misturas empregadas comparado à relação amido/soda do amido atualmente utilizado

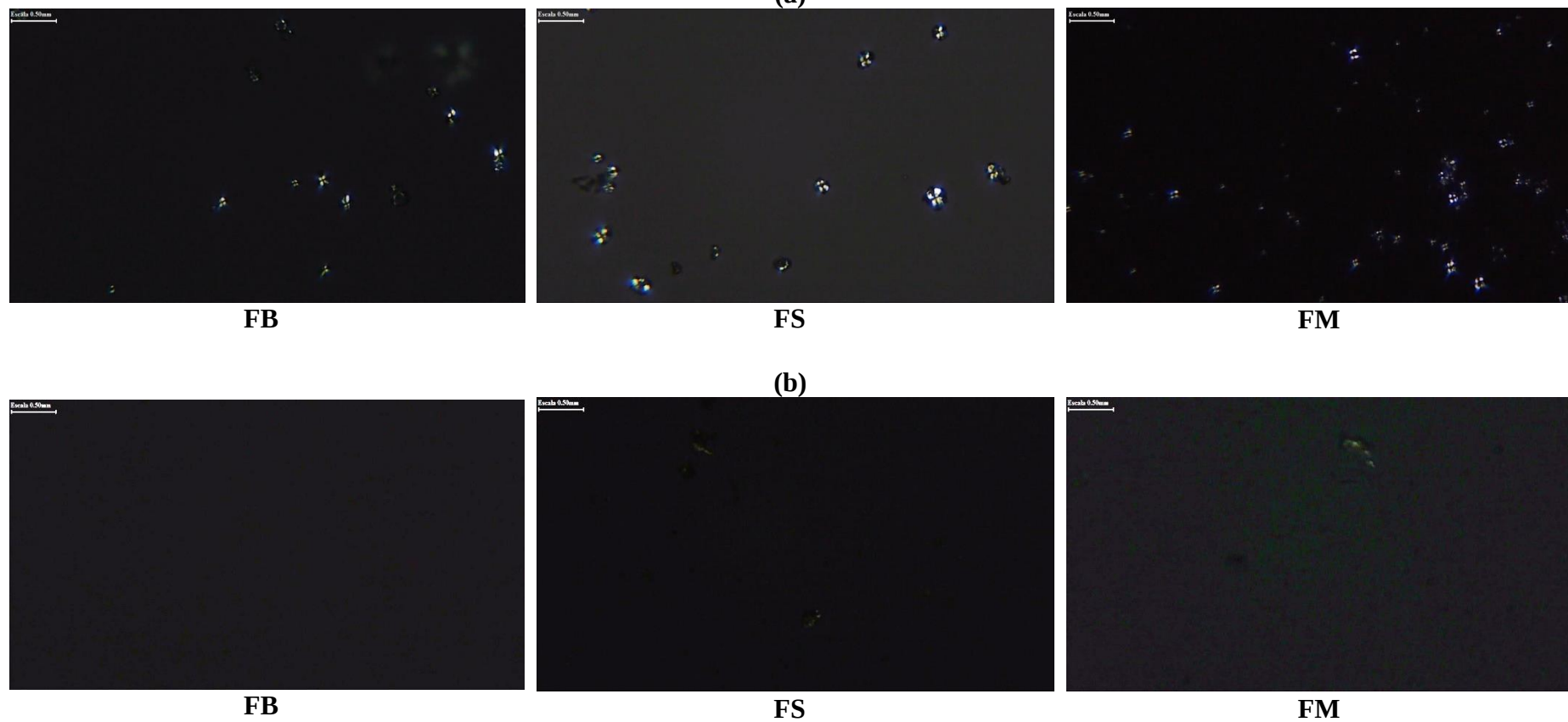
Tipo de depressor	FB	FM	FS	FBFS	FBFM	FSFM	FBFMFS	Amido de milho Niobras
Relação farinha/soda	2,78/1	2,78/1	2,63/1	2,94/1	2,94/1	2,78/1	2,94/1	2,17/1

FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milheto; FBFM: fubá e farinha de milheto; FBFS: fubá e farinha de sorgo; FSFM: farinha de sorgo e farinha de milheto; FBFSFM: fubá de milho, farinha de sorgo e farinha de milheto.

Fonte: elaborado pelo autor

Após a determinação da dosagem ideal para cada uma das farinhas utilizadas, prosseguiu-se para a etapa de microscopia óptica com luz polarizada, conforme Figura 6.4. Esta análise visou verificar se houve realmente a destruição das cruzeiras de Malta no processo de gelatinização, garantindo que o mesmo foi realizado de forma eficiente.

Figura 6.4 – Análise das soluções das farinhas puras (a) antes da gelatinização e (b) posteriormente à gelatinização



FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milheto.

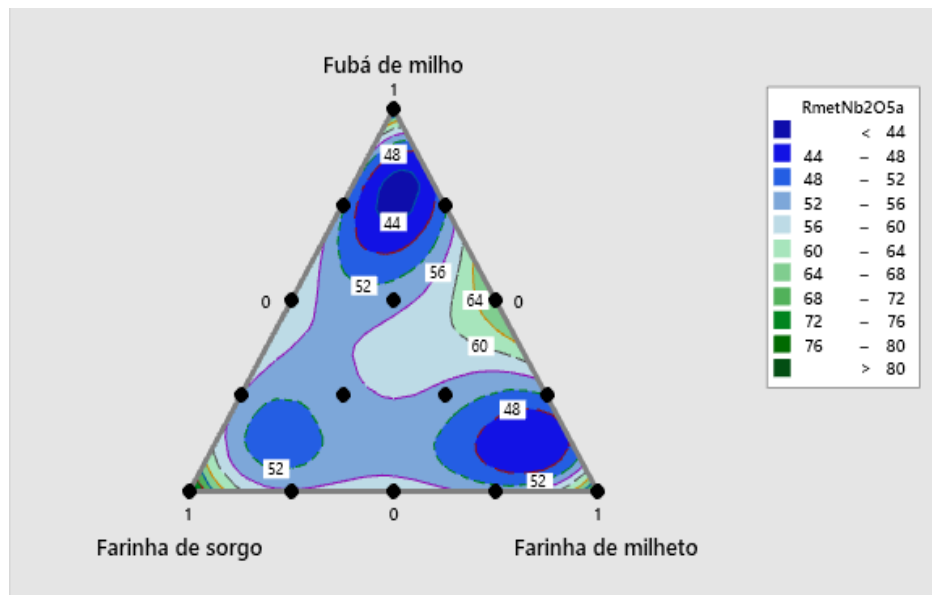
Fonte: Elaborado pelo autor

É possível observar que, para todos os casos testados, houve o rompimento e, conseqüentemente, desaparecimento das cruzes de Malta caracterizando uma gelatinização efetiva para as respectivas dosagens escolhidas na etapa prévia para cada uma das farinhas empregadas. Ainda além, para alguns casos, foi possível identificar resquícios de alguns elementos mesmo após a gelatinização. Esse comportamento também foi observado para as misturas empregadas, conforme pode ser comprovado nas figuras do ANEXO B. Denardin e Silva (2009) mencionam que, ao serem submetidos à gelatinização, os grânulos de amido sofrem a perda da birrefringência e, portanto, da cruz de Malta, o que foi comprovado neste estudo. Sousa (2016, p. 73) menciona que “a titulação com NaOH na complexa solução amido/NaOH mostrou-se uma ferramenta interessante para análise do ponto de gelatinização”. Souza e Magalhães (2016) afirmam que a presença de grânulos não rompidos ou inchados varia de acordo com a relação entre amido/NaOH e tempo de reação. Quando a gelatinização não se processa de forma completa, a eficiência do reagente como depressor fica comprometida, pois há a necessidade da quebra das estruturas cristalinas e abertura das cadeias para que a interação com os minerais ocorra. De maneira geral, tanto as misturas puras quanto as misturas binárias e ternárias seguiram uma tendência no consumo de NaOH e na estabilização de pH.

6.4 Testes de flotação

A Figura 6.5 apresenta as curvas de nível ou contornos em função das variáveis codificadas. A Tabela 6.7 apresenta a média dos resultados dos testes de flotação feito em triplicata. Os valores de ajuste foram utilizados para cada uma das condições, baseado no cálculo da equação 15. Estes valores correspondem à média dos valores determinados nos ensaios experimentais feitos em triplicata. Estas ferramentas além de nos permitirem uma melhor visualização dos resultados de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 , auxilia nas discussões dos respectivos valores.

Figura 6.5 – Gráfico de contorno para a recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado



Fonte: elaborado pelo autor

Tabela 6.7 – Resultados médios de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado para as proporções de misturas de farinhas propostas

Cenário	FB	FS	FM	Média±Desvio padrão Recuperação Metalúrgica Nb_2O_5 no afundado	Ajuste	Diferença	Resíduos
1	25	75	0	55,29±2,75	56,05	19,38	-0,76
2	50	50	0	61,46±3,07	60,44	14,99	1,02
3	75	25	0	54,28±2,66	53,14	22,29	1,14
4	100	0	0	75,03±1,36	75,43	-	-0,39
5	0	25	75	53,20±0,54	54,38	26,88	-1,18
6	0	50	50	59,69±3,32	58,76	22,50	0,93
7	0	75	25	57,80±2,05	56,36	24,90	1,44
8	0	100	0	80,75±4,10	81,26	-	-0,51
9	75	0	25	50,54±6,25	51,08	26,23	-0,55
10	50	0	50	69,49±4,21	68,50	8,81	0,99
11	25	0	75	52,91±1,99	52,02	25,29	0,89
12	0	0	100	77,25±4,16	77,31	-	-0,06
13	25	50	25	53,64±1,52	54,50	-	-0,86
14	50	25	25	53,08±1,86	54,47	-	-1,39
15	25	25	50	53,93±1,56	54,58	-	-0,65

FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milheto.

Fonte: elaborado pelo autor

É interessante ressaltar que, para a flotação de carbonatos, quanto maior for o valor da recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado mais efetivo foi o processo. Sendo assim, os melhores resultados em termos da resposta analisada foram obtidos para os componentes puros, nas condições 8, 12 e 4, a saber 100% FS (81,26%), 100% FM (77,31%) e 100% FB (75,42%). Esse resultado é capaz de demonstrar a aplicabilidade da FS como um depressor de pirocloro, agregando à lista de minerais como hematita, silicatos e apatita, conforme demonstrado em estudos anteriores feitos por Silva (2018) e Silva *et al.* (2019b). Acredita-se que um dos possíveis fatores que explica o destaque do sorgo como matéria-prima para a formulação de um depressor está ligado ao alto teor de amilopectina presente neste grão, tendo valores superiores ao milho tradicionalmente empregado. De acordo com Pavlovic e Brandão (2003), a depressão é um fenômeno complexo. Neste contexto, Silva (2018, p. 178) menciona que a “relação entre os teores de amilose e amilopectina presentes em amidos empregados como depressores na flotação mineral deve ser considerada como uma importante característica que pode afetar o processo”. Franco *et al.* (2001) afirmam que, quanto maior o conteúdo de amilopectina nos amidos, melhor será a separação dos minerais. Estudos anteriores corroboraram com as afirmativas, sendo que Matos, Alexandrino e Ferreira (2020) observaram maiores valores de recuperação mássica e metalúrgica de minério de ferro com o uso da amilopectina como depressor em relação à amilose e ao amido de milho convencional. Pinto, Araújo e Peres (1992) mostraram, através de testes de microflotação, que a amilopectina pura é um depressor mais eficiente para a hematita que a amilose pura. Para apatita, segundo esses mesmos autores, a amilose pura possui ação depressora menor, seguida pela amilopectina e amido. Esses resultados indicam que amidos com teores mais altos de amilopectina, seriam depressores mais eficientes. Além disso, uma vez que as farinhas foram empregadas de forma integral, pode ter havido uma ação depressora também por parte das proteínas presentes no sorgo que são, em sua maioria, do grupo das cafirinas. De acordo com Duodo *et al.* (2003) as proteínas prolamina de sorgo (cafirinas) são semelhantes às prolaminas do milho (zeínas) e estas são as principais proteínas de armazenamento destes grãos. Por serem semelhantes, a cafirina pode ter tido uma ação depressora assim como a zeína que, nos estudos conduzidos por Correa (1994) e Peres e Correa (1996), teve um efeito depressor sobre a hematita. O sorgo também apresenta taninos em sua composição e devido aos seus grupos hidroxila, tais compostos podem interagir e formar complexos com proteínas (Duodo *et al.*, 2003), o que poderia ter sido um dos possíveis motivos que contribuíram na efetividade do sorgo enquanto depressor mineral. O estudo conduzido por Tohry *et al.* (2021) mostraram que os taninos foram depressores efetivos para a separação por flotação de hematita do quartzo. Com relação ao teor médio de Nb_2O_5 no afundado, o melhor

resultado também foi obtido para 100% FS ($1,72 \pm 0,05\%$). Esse valor demonstra um enriquecimento de 0,34 pontos percentuais ($1,38 \pm 0,02\%$) em relação ao teor deste mesmo óxido na alimentação da flotação de carbonatos. Já a recuperação mássica média obtida para os testes empregando 100% FS foi de $38,49 \pm 1,68\%$, valor bem próximo ao encontrado pelos testes realizados no LaMPPMin ($40,34 \pm 1,31\%$), para a etapa *rougher*, replicando os procedimentos operacionais da Niobras.

Com relação às misturas binárias, a interação entre as farinhas se comportou de forma antagônica quando comparadas aos componentes puros para a recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, independentemente da proporção analisada, reduzindo, assim, o valor médio da resposta investigada. No entanto, as quedas mais expressivas (acima de 24 pontos percentuais) ocorreram, predominantemente, nas proporções em que se adicionou ($\frac{1}{4}; \frac{3}{4}$) (25%;75%) ou ($\frac{3}{4}; \frac{1}{4}$) (75%;25%) de determinado componente às farinhas puras, independentemente de qual tenha sido a fonte botânica, conforme apontam os cenários 5 (26,88%), 9 (26,23%), 11 (25,29%) e 7 (24,90%).

Ainda com relação às misturas binárias, a elevação na recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado é um comportamento padrão observado para todos os cenários quando se passou da proporção ($\frac{1}{4}; \frac{3}{4}$) (25%;75%) ou ($\frac{3}{4}; \frac{1}{4}$) (75%;25%) para ($\frac{1}{2}; \frac{1}{2}$) ou (50%;50%) independentemente da fonte botânica utilizada, sendo que o cenário 10, cuja proporção foi de 50% FB e 50% FM, apresentou o melhor resultado de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado (68,50%). A presença do milheto pode ter contribuído positivamente neste resultado, uma vez que estudos feitos por Silva, Sousa e Silva (2021) demonstraram que o milheto pode ser um potencial substituto do milho como depressor no processo de flotação. Entretanto, mesmo a proporção de ($\frac{1}{2}; \frac{1}{2}$) ou (50%;50%) tendo apresentado resultados superiores às outras misturas binárias, os valores ainda se demonstraram inviáveis do ponto de vista de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado.

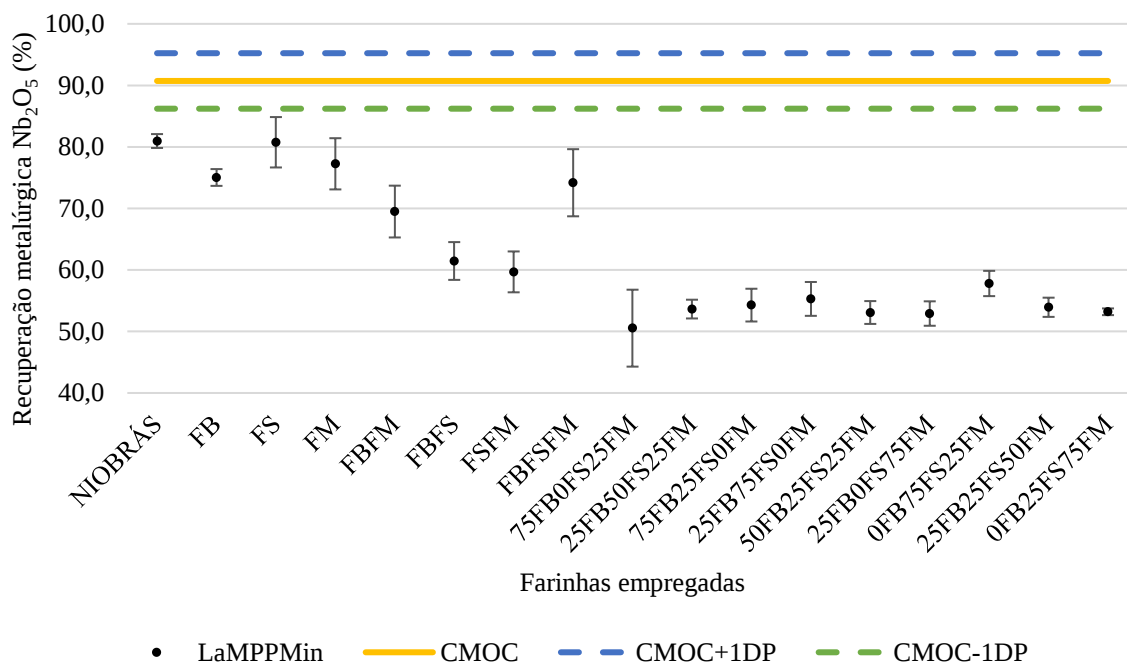
Franco *et al.* (2001) afirmam que, quanto maior o conteúdo de amilopectina presente nos amidos, mais efetiva é a separação dos minerais. Dessa forma, de acordo com essa afirmação, esperava-se que a proporção de 100% FM fosse a melhor opção de reagente depressor quanto à recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, porém, este resultado não foi observado. Uma possível justificativa que pode ter contribuído para este cenário está ligada ao alto teor de lipídeos presente no milheto (SOUSA, 2019) que, acima de determinados teores, pode comprometer o processo de flotação (MONTE; PERES, 2010). Ainda assim, o valor de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado para a proporção 100% FM (77,31%) foi aproximadamente quatro pontos percentuais abaixo do melhor resultado referente à proporção

100% FS (81,26%), demonstrando, também, o potencial da farinha de milho como reagente depressor para o pirocloro. Por fim, a região central da superfície de resposta, correspondente às misturas ternárias, apresentou condições bem semelhantes para a recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, com valores em torno de 54%; porém, não foi um resultado interessante do ponto de vista da resposta investigada.

Os pontos pretos representados na Figura 6.6 apresentam os valores de recuperação metalúrgica média de Nb_2O_5 no afundado, para a etapa *rougher*, para os testes de bancada feitos no LaMPPMin. O primeiro ponto corresponde ao valor do teste realizado com o amido atualmente empregado na Niobras. O restante dos pontos corresponde aos resultados dos ensaios realizados empregando as misturas propostas. Já as linhas que aparecem no gráfico correspondem aos resultados dos ensaios de bancada realizados pela Niobras considerando a etapa *cleaner*, sendo que a linha amarela contínua e as linhas tracejadas azul e verde representam, respectivamente, a média de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, a média de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado acrescida de um desvio padrão e a média de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado menos um desvio padrão.

Para o estágio *rougher*, observou-se que, dentre as farinhas e suas respectivas misturas utilizadas, a proporção de 100% FS obteve uma média de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 de $80,75 \pm 4,10\%$, valor muito próximo ao encontrado para o amido atualmente empregado na Niobras ($80,95 \pm 1,13\%$) para esta mesma etapa. Ainda além, é válido mencionar que, embora as farinhas sejam compostas predominantemente por amido, possuem também outros componentes, tais como: as proteínas, os lipídeos, entre outros. Sendo assim, considerando que o grão de sorgo tem entre 75 a 79% de amido, pode-se ressaltar que, dos 2,5 g de farinha utilizados, apenas 1,875 g a 1,975 g eram, de fato, amido. Este valor é infinitamente menor em relação ao valor empregado pela Niobras, demonstrando, mais uma vez, o potencial do sorgo como depressor a ser empregado no processo estudado.

Figura 6.6 – Comparação entre os resultados médios de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado LaMPPMin x Niobras



FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milheto.

Fonte: elaborado pelo autor

6.5 Análise estatística

O resultado dos testes de flotação foi apresentado para a resposta “recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado”. A primeira análise consistiu na escolha do modelo mais apropriado a ser considerado para a resposta investigada. Essa escolha foi baseada principalmente nos resultados do teste ANOVA e do teste da falta de ajuste, sendo estas discussões feitas separadamente para cada modelo. Uma limpeza dos termos não significativos foi realizada à medida que os modelos foram sendo analisados hierarquicamente. Para Pease (1997) a regressão pode ser executada para vários modelos. Para escolher o modelo mais apropriado aos dados, geralmente compara-os de forma hierárquica, sempre avaliando a significância de cada um deles através do valor p. Ainda além, é preciso analisar cada modelo ajustado para assegurar uma aproximação do real comportamento dos dados e, ainda, observar se alguma das suposições de análise de variância estão sendo violadas. O experimento *simplex lattice desing* {3,4} permitiu ajustar desde o modelo linear até o modelo quártico completo (Tabela 6.8).

Tabela 6.8 – Modelos para representar a recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado

a) Linear						b) Quadrático					
Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)	Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)
Regressão	2	0,16	0,853	0,76	0,00	Regressão	5	10,66	0,000	57,75	43,48
Linear	2	0,16	0,853			Linear	2	1,01	0,373		
Erro de Resíduos	42					Quadrático	3	17,54	0,000		
Falta de ajuste	12	36,35	0,000			FB*FS	1	25,26	0,000		
Erro puro	30					FB*FM	1	14,81	0,000		
Total	44					FS*FM	1	29,29	0,000		
						Erro de Resíduos	39				
						Falta de ajuste	9	18,72	0,000		
						Erro puro	30				
						Total	44				
c) Cúbico especial						d) Cúbico completo					
Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)	Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)
Regressão	6	9,17	0,000	59,16	43,24	Regressão	8	6,25	0,000	59,56	34,61
Linear	2	1,02	0,370			Linear	2	0,72	0,494		
Quadrático	3	14,33	0,000			Quadrático	3	16,31	0,000		
FB*FS	1	25,28	0,000			FB*FS	1	22,29	0,000		
FB*FM	1	15,75	0,000			FB*FM	1	13,13	0,001		
FS*FM	1	28,88	0,000			FS*FM	1	26,19	0,000		
Cúbico Especial	1	1,31	0,260			Cúbico completo	3	0,12	0,951		
FB*FS*FM	1	1,31	0,260			FB*FS*(-)	1	0,13	0,719		
Erro de Resíduos	38					FB*FM*(-)	1	0,06	0,808		
Falta de ajuste	8	20,23	0,000			FS*FM*(-)	1	0,12	0,731		
Erro puro	30					Erro de Resíduos	36				
Total	44					Falta de ajuste	6	27,76	0,000		
						Erro puro	30				
						Total	44				
e) Quártico especial						f) Quártico completo					
Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)	Fonte	GL	Valor F	Valor-P	R ²	R ² (pred)
Regressão	8	6,52	0,000	59,17	42,61	Regressão	8	57,69	0,000	92,76	87,86
Linear	2	0,96	0,394			Linear	2	4,05	0,026		
Quadrático	3	13,58	0,000			Quadrático	3	74,89	0,000		
FB*FS	1	23,82	0,000			FB*FS	1	89,82	0,000		
FB*FM	1	14,88	0,000			FB*FM	1	17,32	0,000		
FS*FM	1	27,35	0,000			FS*FM	1	118,04	0,000		
Quártico Especial	3	0,42	0,741			Quártico1 completo	3	58,07	0,000		
FB*FB*FS*FM	1	0,03	0,874			FB*FS*(-)2	1	33,38	0,000		
FB*FS*FS*FM	1	0,07	0,796			FB*FM*(-)2	1	112,15	0,000		
FB*FS*FM*FM	1	0,13	0,717			FS*FM*(-)2	1	22,77	0,000		
Erro de Resíduos	36					Erro de Resíduos	36				
Falta de ajuste	6	26,96	0,000			Falta de ajuste	6	0,66	0,679		
Erro puro	30					Erro puro	30				
Total	44					Total	44				

Fonte: elaborado pelo autor

De acordo com o ANOVA, os modelos significativos a 95% de confiança foram o quadrático e o quártico completo ($p < 0,05$). No entanto, para o modelo quadrático, a falta de ajuste é significativa ($p > 0,05$), sendo, portanto, desconsiderado. Para Leite (2016) isso significa que devem ser considerados modelos com mais termos para melhorar a representação da resposta investigada. Dessa forma, o modelo quártico completo foi o escolhido como a melhor opção, pois, além de ter mais termos, foi considerado significativo ($p < 0,05$) e não apresentou falta de ajuste ($p > 0,05$). Em suma, uma vez que o ANOVA apresentou valores altamente significativos quanto à regressão do modelo quártico completo, isso indica que há evidências estatísticas suficientes para acreditar na relação entre a resposta investigada e as proporções dos componentes. A Tabela 6.9 mostra a estimativa dos coeficientes para o modelo quártico completo.

Tabela 6.9 – Coeficientes do modelo quártico completo estimados para a resposta recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado

Termo	Coef	EP de Coef	Valor-T	Valor-P	VIF
FB	75,43	1,56	*	*	2,49
FS	81,26	1,56	*	*	2,49
FM	77,31	1,56	*	*	2,49
FB*FS	-71,60	7,55	-9,48	0,000	3,16
FB*FM	-31,44	7,55	-4,16	0,000	3,16
FS*FM	-82,08	7,55	-10,86	0,000	3,16
FB*FS*(-)2	-220,2	38,1	-5,78	0,000	2,16
FB*FM*(-)2	-403,6	38,1	-10,59	0,000	2,16
FS*FM*(-)2	-181,9	38,1	-4,77	0,000	2,16

FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milho.

Fonte: elaborado pelo autor

Analisando os coeficientes do modelo, observou-se que todos eles foram significativos. Esta hipótese foi confirmada pelo p valor ($p < 0,05$) e devido ao fato de que o erro padrão calculado foi muito inferior ao valor do próprio coeficiente. Coscione, Andrade e May (2005) afirmam que se o erro padrão calculado for superior ao valor do coeficiente, há uma forte indicação de que o efeito desta variável não é significativo. Em termos práticos, se um coeficiente de uma variável contínua é significativo, isso quer dizer que as alterações no valor da variável estão associadas às mudanças no valor médio da resposta.

Notou-se, ainda, que todas as interações entre as farinhas se relacionaram de forma antagônica. Isso significa que os coeficientes apresentaram resultados negativos para os efeitos de interação mostrando que essas combinações diminuem a recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, prejudicando o processo. Para Mendes (2019, p. 30) “o valor e o sinal dos

coeficientes indicam a influência de cada um dos componentes, bem como o sinergismo e antagonismos que atuam entre eles”. Teixeira (2012) menciona que, quanto maior for o coeficiente, maior a interação no parâmetro analisado.

No que diz respeito ao parâmetro VIF, os coeficientes tiveram variação entre 2,16 e 3,16, valores que se mostraram satisfatórios e, conseqüentemente, não incorreram em multicolinearidade. Segundo Pereira, Milani e Cirillo (2014), a multicolinearidade é vista em um modelo de regressão quando há evidências de elevada relação entre as variáveis regressoras e, isso, por sua vez, compromete as estimativas dos parâmetros, tornando-os menos precisos. Petrini *et al.* (2012) afirmam que a multicolinearidade comprometerá os coeficientes da regressão caso o VIF assumira valores acima de 10. Autores como Myers e Montgomery (2002) são mais rigorosos e estipulam que o valor do VIF não pode exceder 4 ou 5 unidades.

De posse dos coeficientes, a equação 15 representa o modelo quártico completo ajustado para a recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado (R_{met}Nb₂O₅):

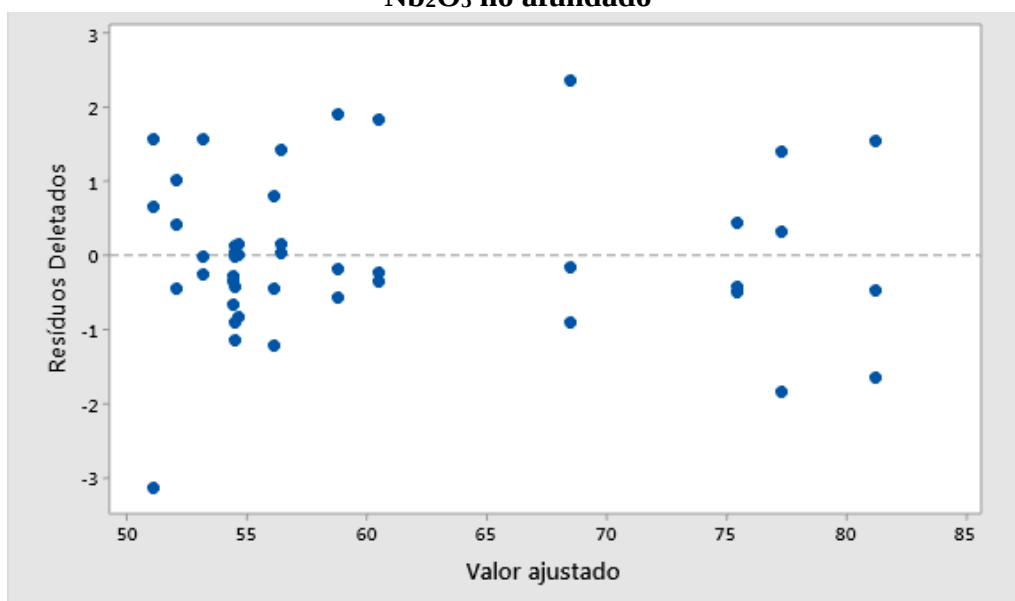
$$\begin{aligned} R_{met}Nb_2O_5 = & 75,43 FB + 81,26 FS + 77,31 FM - 71,60 FB \times FS & (15) \\ & - 31,44 FB \times FM - 82,08 FS \times FM \\ & - 220,20 FB \times FS(FB - FS)^2 - 403,60 FB \times FM(FB - FM)^2 \\ & - 181,90 FS \times FM(FS - FM)^2 \end{aligned}$$

Com relação ao R², o modelo quártico completo explicou 92,76% da variação dos dados em torno da média, restando 7,24% da variabilidade atrelada aos resíduos. Embora tenha sido um valor elevado, esta métrica não foi levada em consideração sozinha ao escolher o melhor modelo, pois nem sempre um R² alto significa a opção mais apropriada. De acordo com Spanemberg (2010), a adição de um termo ao modelo sempre aumenta o R², mesmo que este não seja significativo e, desta forma, incorre no risco de super ajustar o modelo acrescentando elementos desnecessários. Esta afirmação corroborou com os achados do estudo, uma vez que, para todos os modelos, houve o aumento do R² à medida que foram adicionados mais termos, mesmo que, alguns deles não tenham sido significativos.

Uma forma de impedir o sobre-ajuste dos modelos foi a utilização do R²_(pred), pois valores desta métrica muito menores do que o próprio R² caracterizam o excesso de termos desnecessários. Os modelos que apresentarem maiores valores de R²_(pred) têm melhores capacidades preditivas. Estas análises estão em consonância com os resultados do estudo, pois apenas o modelo quártico completo apresentou uma pequena diminuição do R²_(pred) em relação ao R² e, além disso, foi a opção que apresentou o maior R²_(pred), correspondendo a 87,86%.

No gráfico dos resíduos deletados x valores ajustados (Figura 6.7) observamos que os resíduos estão distribuídos simetricamente (quantidade de pontos está semelhantemente distribuída tanto acima quanto abaixo da linha do zero) o que nos indica que o modelo proposto está adequado. Ainda além, é válido ressaltar que os pontos estão distribuídos aleatoriamente, caracterizando a homocedasticidade (variância constante).

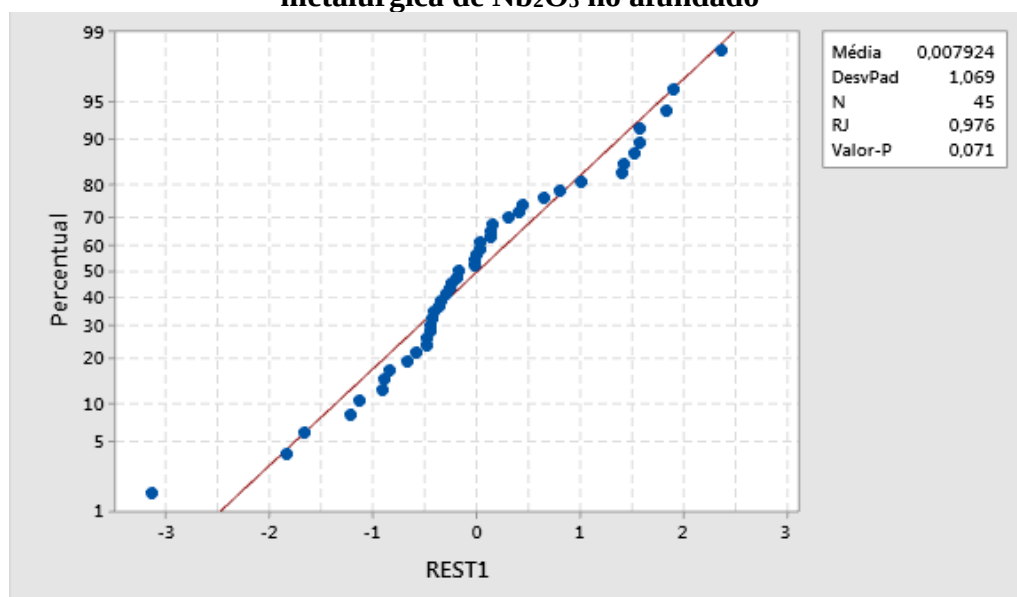
Figura 6.7 – Resíduos deletados x valores ajustados para a recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado



Fonte: elaborado pelo autor

No gráfico de probabilidade normal dos resíduos (Figura 6.8) observou-se que a maioria dos pontos se situaram próximos e ao longo de uma reta, o que indica que os componentes de erro do modelo proposto seguem uma distribuição normal para a resposta analisada. Montgomery e Runger (2014) mencionaram que os erros seguem uma distribuição normal se, e somente se, cerca de 95% dos resíduos padronizados estiverem contidos no intervalo $(-2, +2)$. Os resultados corroboram com a afirmativa dos autores, uma vez que, podemos observar apenas dois pontos que sobressaíram desta análise, no entanto, este fato não foi considerado prejudicial à representatividade do modelo ($p > 0,05$).

Figura 6.8 – Probabilidade normal dos resíduos para a resposta recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado



Fonte: elaborado pelo autor

6.5.1 Otimização da mistura

A otimização do processo consistiu na obtenção de uma proporção ótima das farinhas empregadas, levando em conta as variáveis respostas recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado e o preço do reagente. Para tal, foram definidas as metas para cada uma das respostas analisadas (maximizar ou minimizar) bem como os seus respectivos limites (inferior, alvo e superior), conforme apresentado na Tabela 6.10. De posse dos valores dos parâmetros analisados, rodou-se o otimizador de respostas, conforme Figura 6.9.

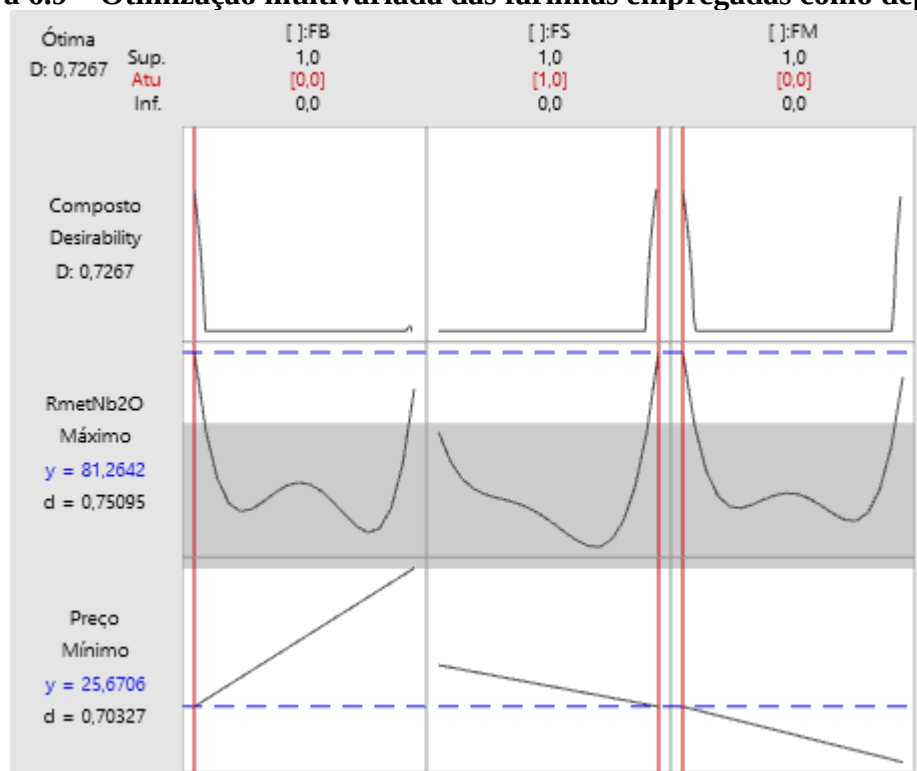
As colunas representam as respectivas farinhas empregadas (fubá de milho, farinha de sorgo e farinha de milheto), a primeira linha indica a desejabilidade de otimização e as demais linhas correspondem às respostas investigadas (recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado e preço do reagente). As linhas verticais vermelhas no gráfico representam os valores atuais dos fatores, expressos em números vermelhos no topo da figura. As linhas tracejadas horizontais, em azul, indicam os valores de resposta atuais, os quais são representados pela resposta prevista à esquerda dos gráficos de cada resposta investigada. As regiões cinzas dos gráficos representam áreas com desejabilidade nula.

Tabela 6.10 – Resumo dos parâmetros investigados para a otimização da mistura

Resposta investigada	Meta	Inferior	Alvo	Superior
Recuperação metalúrgica de Nb ₂ O ₅ no afundado	Maximizar	70	85	85
Preço do reagente	Minimizar	23	32	32

Fonte: elaborado pelo autor

Figura 6.9 – Otimização multivariada das farinhas empregadas como depressor



FB: fubá de milho; FS: farinha de sorgo; FM: farinha de milheto.

Fonte: elaborado pelo autor

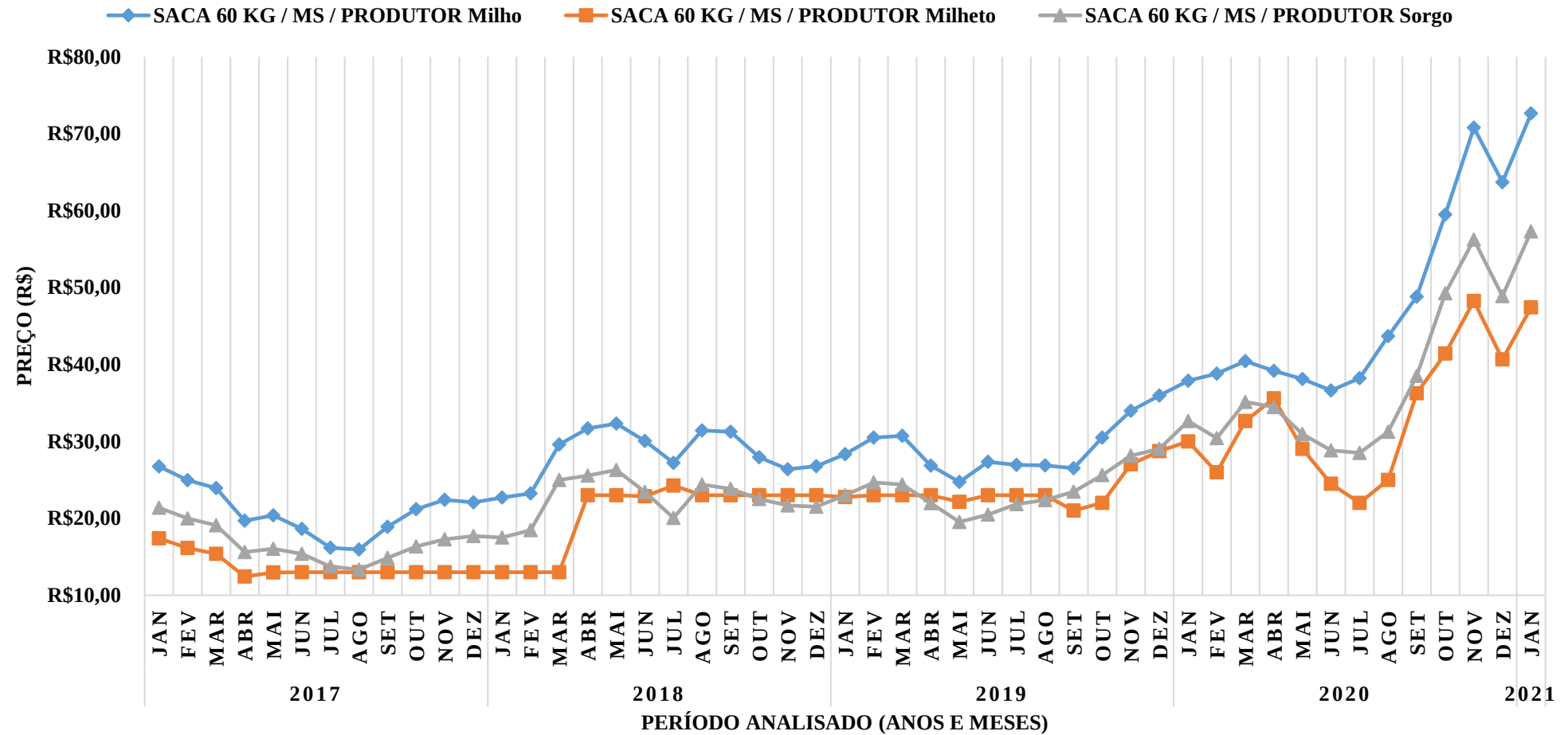
A otimização simultânea das respostas resultou em uma máxima recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado (81,26%) e um valor mínimo do preço do reagente (R\$25,67) utilizando as proporções de 0% FB, 100% FS e 0% FM, que correspondem às variáveis independentes codificadas. De posse das equações 7, 8 e 9, as variáveis independentes codificadas puderam ser convertidas em valores reais, correspondendo, em massa, 0 g FB, 2,5 g FS e 0 g FM.

O valor de desejabilidade composta (D) após o ajuste dos dados foi de 0,7267 e, para as desejabilidades individuais (d) recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado e preço do reagente, foram de 0,7509 e 0,7032, respectivamente. Os valores mencionados anteriormente correspondem à faixa aceitável e bom, de acordo com parâmetros estabelecidos por Akhanazarova e Kafarov (1982). Dessa forma, esta ferramenta mostrou-se adequada para reforçar a escolha da proporção de 100% FS como depressor. Kleinert *et al.* (2019) mencionam que a desejabilidade varia entre 0 a 1, de modo que 1 representa o caso ideal e 0 indica que a resposta está fora do limite aceitável. Ainda além, a desejabilidade individual (d) corresponde a uma resposta única e a desejabilidade composta (D) é a combinação de um conjunto de respostas.

6.6 Análise econômica

A Figura 6.10 mostra a série histórica dos preços anuais de venda dos grãos de milho, milho e sorgo (saca de 60 kg) do estado do Mato Grosso do Sul, referente ao período de Janeiro de 2017 a Janeiro de 2021. Com base nos dados do gráfico, os preços mínimos e máximos para a venda da saca de 60 kg dos grãos foram, respectivamente, R\$ 15,94 e R\$ 72,64 (milho), R\$ 12,43 e R\$ 48,25 (milheto) e R\$ 13,34 e R\$ 57,31 (sorgo). A média dos preços para a venda da saca de 60 kg para os respectivos grãos foi de R\$ 32,02 (milho), R\$ 23,12 (milheto) e R\$ 25,67 (sorgo). Para todo o período analisado foi notória a supervalorização do preço de venda do milho. Em termos comparativos, a média do preço de venda da saca do milho foi superior em 27,8% e 19,8% em relação à média do preço de venda da saca do milheto e do sorgo, respectivamente. Silva (2018) e Sousa (2019) mencionaram em suas pesquisas que o sorgo e o milheto são mais econômicos do que o milho em aproximadamente 30% e 54%, respectivamente.

Figura 6.10 – Série histórica dos preços de venda da saca de 60 kg dos grãos de milho, milheto e sorgo



Fonte: elaborado pelo autor

O preço médio dos amidos de milho, milheto e sorgo foi determinado utilizando-se a equação 13, levando em conta a similaridade no processo de obtenção dos amidos de milheto e sorgo em comparação ao milho, objeto de estudo do trabalho de Geraldi *et al.* (2012). Considerando que são gastos 800 g de amido de milho para cada tonelada de minério alimentado, é possível estimarmos o valor economizado para cada uma das fontes botânicas utilizadas. É válido ressaltar que apenas os componentes puros referentes às fontes botânicas sorgo e milheto foram analisados. Isso se justificou devido ao fato de que na etapa de otimização, a proporção 100% FS foi a mais adequada de acordo com a desejabilidade, mas, além disso, a proporção 100% FM também foi levada em consideração por ter tido um resultado interessante do ponto de vista da resposta recuperação metalúrgica de Nb₂O₅ no afundado. A Tabela 6.11 resumiu a estimativa do preço (em reais) de produção dos respectivos amidos e o valor gasto (em reais) para o processamento de uma tonelada de minério.

Tabela 6.11 – Estimativa de custo de aquisição dos amidos para a produção de uma tonelada de minério

Grão	Preço médio grão/60 kg (R\$)	Preço médio grão/kg (R\$)	Preço produção amido/kg (R\$)	Preço de amido/tonelada minério processada (R\$)
Milho	32,02	0,53	1,46	1,17
Milheto	23,12	0,38	1,05	0,84
Sorgo	25,67	0,43	1,19	0,95

Fonte: elaborado pelo autor

Sendo assim, a inserção de amidos alternativos na indústria mineral brasileira, oriundos de outras fontes senão o milho, além de acarretar benefícios do ponto de vista técnico e ambiental, traria uma economia de cerca de R\$ 0,33 e R\$ 0,22 no preço do amido por tonelada de minério processada para o caso do milheto e do sorgo, respectivamente. É válido ressaltar que a economia pode ser maior ainda ao utilizar as farinhas, objeto do presente estudo, visto que o processo de obtenção dos amidos é mais oneroso por possuir diversas etapas, enquanto a geração das farinhas resume-se apenas na limpeza e moagem dos grãos.

7 CONCLUSÕES

- Em uma análise geral baseada nos resultados obtidos, pode-se afirmar que as farinhas puras provenientes das fontes botânicas sorgo e milheto são grandes potenciais para substituição ao amido de milho como reagente depressor do minério de nióbio na flotação de carbonatos;
- A farinha de sorgo pura demonstrou desempenho similar ao amido de milho convencional empregado na Niobras levando em conta todos os parâmetros operacionais adotados para a etapa de flotação de carbonatos; já para as demais proporções das farinhas, o amido de milho teve um desempenho superior;
- Em razão de a farinha de sorgo pura e o amido de milho convencional terem tido desempenhos semelhantes na etapa *rougher*, a proporção de 100% FS indica ser um depressor promissor a ser testado na etapa *cleaner* a fim de verificar o seu desempenho em relação à média esperada de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 da empresa para a flotação de carbonatos (etapa *cleaner*) de $90,72 \pm 4,51\%$;
- As fontes botânicas testadas apresentam relações de amilopectina/amilose distintas, e acredita-se que há uma relação ótima destes polímeros do amido para a depressão dos óxidos de nióbio. A escassez ou excesso de um polímero ou de outro, em relação à amostra testada, impactou de forma significativa na recuperação metalúrgica e seletividade do processo;
- As misturas binárias e ternárias das farinhas empregadas incorreram em resultados de recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado inferiores quando comparadas às proporções puras. Isso, por sua vez, inviabilizou a utilização destas proporções de farinhas, uma vez que, o processo foi altamente prejudicado, acarretando uma redução drástica na recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 no afundado, mesmo que houvesse uma redução no custo de produção deste reagente;
- A metodologia de gelatinização das farinhas foi eficaz, conforme verificado na análise de microscopia óptica e, além disso, elas se mostraram vantajosas do ponto de vista econômico, uma vez que consumiram uma quantidade menor de soda para a completa gelatinização do depressor em relação ao amido de milho atualmente empregado na Niobras.

8 RELEVÂNCIA DOS RESULTADOS

- Esta pesquisa abriu novas alternativas de insumos para a produção de reagentes depressores para a flotação mineral, especificamente para a minério de nióbio. Em razão disso, espera-se reduzir ainda mais a dependência do milho como insumo predominantemente empregado na formulação de depressores empregados na indústria mineral brasileira;
- Por serem fontes botânicas mais sustentáveis, as mineradoras podem desenvolver seu marketing da empresa perante os órgãos públicos e a sociedade como um todo ao utilizarem insumos que tem um viés de proteção ambiental;
- As novas fontes botânicas, além de serem raramente empregadas na alimentação humana brasileira, tornam-se alternativas fortes na luta da elevação dos preços do milho, uma vez que a maior produção deste último grão se destina a atender ao mercado alimentício, de agropecuária (produção de ração animal) e exportações;
- Visualiza-se um maior incentivo à produção comercial dos grãos de sorgo e milheto no Centro-Oeste, sobretudo em períodos de escassez hídrica, em razão desses grãos serem altamente produtivos mesmo em ambientes com déficit de água;
- O sorgo e o milheto ainda são matérias-primas mais baratas em relação ao milho, o que torna o processo mais viável financeiramente.

9 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Realizar ensaios de flotação em etapas *cleaner* para o minério estudado;
- Estudar o efeito da utilização de misturas de amidos de sorgo e milho como depressores;
- Analisar estatisticamente a influência dos pH's e dosagens da farinha de sorgo testada na recuperação metalúrgica de Nb_2O_5 .

REFERÊNCIAS

- ABIDI, A. *et al.* Entrainment and true flotation of a natural complex ore sulfide. **Journal of Mining Science**, v. 50, n. 6, p. 1061–1068, 2014.
- AGUIAR, M. A. M. **Clatratos na flotação catiônica reversa de minérios de ferro**. 108 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.
- AKHANAAROVA, S.; KAFAROV, V. **Experiment optimization in chemistry and chemical engineering**. Moscow: Mir, 1982.
- ALIER, M.; CASAÑ, M. J. **Pão sem glúten**: princípios, técnicas e truques para fazer pão e outras receitas sem glúten. Babelcube, 2017. 1000 p.
- AMIDOS: fontes, estruturas e propriedades funcionais. **Aditivos & Ingredientes**, n. 63, p. 26-37, 2009.
- ANNOR, G. A. *et al.* Physical and Molecular Characterization of Millet Starches. **Cereal Chem.**, v. 91, n. 3, p. 286–292, 2014.
- ARAÚJO, A. C. **Starch modification of the flocculation and flotation of apatite**. 1988. 357 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas) – University of British Columbia, Vancouver, 1988.
- ARAÚJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 219–224, 2005.
- ARQUIVO NIOBRÁS. **Procedimentos internos da Niobras**. 2020.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no tratamento de minério**. 1. ed. Recife: Departamento de Engenharia de Minas da UFPE, 2008. 209 p.
- BALTAR, C. A. M. **Flotação no tratamento de minério**. 2. ed. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010.
- BALTAR, C. A. M. Fundamentos da Flotação. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2018. cap. 9, p. 383-401.
- BARROS, J. F. C.; CALADO, J. G. **A cultura do milho**. Universidade de Évora, 2014. Disponível em: <https://dspace.uevora.pt/rdpc/bitstream/10174/10804/1/Sebentamilho.pdf>. Acesso em: 13 jun. 20.
- BATISTELI, G. M. B. **Amina residual na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 2007. 93 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

BELTRÃO, J. G. **Desempenho do lodo de mandioca e do bagaço de cana-de-açúcar na flotação de minério de ferro em escala de bancada**: estudo preliminar. 2019. 45 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2019.

BEMILLER, J.; WHISTLER, R. **Starch**: chemistry and technology. 3. ed. USA: Elsevier, 2009. 900 p.

BLIGH, E. G.; DYER, W. J. A rapid method for total lipid extraction and purification. *Can. J. Biochem. Physiol.*, v.37, pp.911-917, 1959.

BOCHAROV, V. A.; IGNATKINA, V. A. On regularities observed in formation of liquid phase composition in flotation sulfide pulp. **Journal of Mining Science**, v. 43, n. 1, p. 98-108, 2007.

BONEWITZ, R.L. **Rocks and minerals**: the world in your hands. United States: Dk Publishing, 2012. 352 p.

BOTELHO, P. R. F. *et al.* Avaliação de genótipos de sorgo em primeiro corte e rebrota para produção de silagem. **Revista Brasileira de Milho e Sorgo**, v. 9, n. 3, p. 287-297, 2010.

BREJÃO, A. S.; MORAIS, M. O.; VENDRAMETTO, O. Tendências para o uso de nióbio no setor de microeletrônica. *In*: CLEANER PRODUCTION TOWARDS A SUSTAINABLE TRANSITION, 5., 2015, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: IWACP, 2015. p. 1-10.

BRITISH GEOLOGY SURVEY. **Niobium-tantalum**. 2011. Disponível em: <https://www.bgs.ac.uk/downloads/start.cfm?id=2033>. Acesso em: 10 jan. 2020.

BUENO-TOKUNAGA, A.; PÉREZ-GARIBAY, R.; MARTÍNEZ-GARRILLO, D. Zeta potential of air bubbles conditioned with typical froth flotation reagents. **International Journal of Mineral Processing**, v. 140, p. 50-57, 2015.

BULATOVIC, S. M.; SALTER, R. S. Flotation behavior of some oxide and rare earth minerals during the treatment of complex oxidic ores. *In*: INTERNATIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 17., 1991, Dresden. **Anais [...]**. Dresden: IMPC, 1991.

BULATOVIC, S. M. **An Investigation into Recovery of Pyrochlore from St-Honore Niobium ore (Canada)**. Report of Investigation, 2003.

BULATOVIC, S. M. **Process Development for Beneficiation of Oka Niobium-containing (Quebec) Ore**. Report of Investigation, 2006.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents**: chemistry, theory and practice and flotation of sulfide ores. Elsevier Science & Technology Books, 2007. 446 p.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents**: chemistry, theory and practice and flotation of gold, PGM and oxide minerals. Elsevier Science & Technology Books, 2010. 219 p.

BULÉON, A. *et al.* Starch granules: structure and biosynthesis. **International Journal of Biological Macromolecules**, n. 23, p. 85-112, 1998.

BUNYAK, D. To float or sink: a brief history of flotation milling. **The Mining History Journal**, v. 7, p. 35-44, 2000.

BURLATSKY, S. F. *et al.* Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.393, p.151-160, 2012.

BURT, R. **Much ado about Tantalum. Again.** 2016. Disponível em: <http://www.tanb.org/images/Much%20ado%20about%20tantalum.pdf>. Acesso em: 10 jan. 2020.

BUSO, W. H. D. **Potencial produtivo e valor nutricional de cultivares de milho sob doses de nitrogênio em duas épocas de semeadura.** 2012. 118 f. Tese (Doutorado em Produção Animal) – Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2012.

CABRAL FILHO, S. L. S. **Efeito do teor do tanino do sorgo sobre a fermentação ruminal e parâmetros nutricionais de ovinos.** 2004. 88 f. Tese (Doutorado em Energia Nuclear) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2004.

CARCEA, M., CUBADDA, R.; ACQUISTUCCI, R. Physiochemical and rheological characterization of sorghum starch. A Research Note. **Journal of Food Science**, v. 57, n. 4, p.1024-1025, 1992.

CARLSON, J. J.; KAWATRA, S. K. Factors affecting zeta potential of iron oxides. **Mineral Processing & Extractive Metall. Rev.**, v. 34, p. 269–303, 2013.

CASTRO, A. F. **Análise do sistema de reagentes na flotação de finos de carvão mineral de Moatize/Moçambique.** 2016. 104 f. Dissertação (Mestrado em Metalurgia Extrativa) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

CASTRO, A. *et al.* Análise do sistema de reagentes na flotação de finos de carvão mineral de Moatize/Moçambique. *In: CBCM*, 5., 2017, Criciúma. **Anais [...]**. Criciúma: CBCM, 2017. p. 1-7.

CEREDA, M. P. **Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas: propriedades gerais do amido.** 1. ed. Campinas: Fundação Cargill, 2001. 221p.

CERNY, P.; ERCIT, T. S. Mineralogy of niobium and tantalum: crystal chemical relationships, paragenetic aspects and their economic implications. *In: MÖLLER, P.; CERNY, P.; SAUPÉ, F. Lanthanides, tantalum and niobium.* Berlin: Springer-Verlag, 1989. p. 27-79.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S. Flotação. *In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. Tratamento de minérios.* 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. cap. 10, p. 408-457.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. Flotação. In: LUZ, A. B.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCTIC, 2018. cap. 10, p. 405-459.

CHELGANI, S. C. **Study on the surface chemistry behavior of pyrochlore during froth flotation**. 2013. 110 f. Thesis (Doctor of Philosophy) – The University of Western Ontario, Ontario, 2013.

CHIEZA, E. D. *et al.* Aspectos agronômicos de híbridos de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench) no desempenho e economicidade de novilhos confinados. **Acta Sci. Anim. Sci.**, v. 30, n. 1, p. 67-73, 2008.

CILEK, E. C. The effect of hydrodynamic conditions on true flotation and entrainment in flotation of a complex sulphide ore. **Int. J. Miner. Process**, v. 90, p. 35–44, 2009.

CINTRA, T. S. **Tratamento de água cinza clara de edifício comercial por flotação por ar dissolvido para reúso em descargas de bacias sanitárias**. 2019. 144 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CLARK, M. E. *et al.* Creating value through application of flotation science and technology. **Minerals Engineering**, v. 19, p. 758–765, 2006.

COELHO, M. S. **Otimização de múltiplas respostas na extração de metabólitos especiais de folhas secas de *Eucalyptus badjensis* beuzev. & welch, myrtaceae, através do planejamento de misturas do tipo simplex-centroid e análise de superfície de resposta**. 2014. 95 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2014.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Série histórica das safras: sorgo**. 2019. Disponível em: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/serie-historica-das-safras?start=30>. Acesso em: 02 dez. 2019.

CONTINI, E. *et al.* **Milho: caracterização e desafios tecnológicos**. Sete Lagoas: EMBRAPA, 2019. 45p. (Série Desafios do Agronegócio Brasileiro, 2).

CORNELL, J. **Experiments with Mixtures**. 3. ed. John Wiley & Sons, 2002.

CORREA, M. I. **Ação depressora de polissacarídeos e proteínas na flotação reversa de minérios de ferro**. 1994. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1994.

CORREIA, A. I. L. **Contribuição para a melhoria da qualidade nutricional do sorgo**. 2010. 273 f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.

COSCIONE, A. R.; ANDRADE, J. C.; MAY, G. M. O modelamento estatístico de misturas: experimento tutorial usando voltametria de redissolução anódica. **Química Nova**, v. 28, n. 6, 2005.

COSTA, R. S.; FERNANDEZ, O. J. C. **Tratamento de Minérios**. Cuiabá: Rede E-Tec, 2015. 166 p.

COSTA, J. P. N. **Crescimento e produção da primeira rebrota de cultivares de sorgo sob diferentes lâminas de irrigação**. 2017. 71 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

COSTA, L. B. O. **Métodos de despendoamento mecânico na produção de sementes híbridas de milho**. 2018. 39 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Sementes) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2018.

COSTA, B. P. **Potencial tecnológico do amido da semente de nêspira (*Eryobotria japonica*): características e efeitos de diferentes métodos de extração**. 2019. 93 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2019.

CROZIER, R. D. **Flotation: theory, reagents, and ore testing**. New York: Pergamon Press, 1992. 343 p.

CRUZ, D. B. **Efeitos da umidade e da temperatura durante o armazenamento sobre parâmetros de avaliação tecnológica e nutricional do sorgo granífero**. 2019. 67 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2019.

CYSNE, J. R. B.; PITOMBEIRA, J. B. Adaptabilidade e estabilidade de genótipos de sorgo granífero em diferentes ambientes do Estado do Ceará. **Revista Ciência Agronômica**, v. 43, n. 2, p. 273-278, 2012.

DANTAS, T. B.; PINHEIRO, V. S.; LEITE, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido (FAD) como uma etapa para tratamento de água do mar. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA DO IFRN, 7., 2010, Mossoró. **Anais [...]**. Natal: IFRN Editora, 2010. p. 53-60.

DENARDIN, C. C. **Influência do teor de amilose e beneficiamento do arroz na resposta biológica de ratos**. 2008. 162 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2008.

DENARDIN, C. C.; SILVA, L. P. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. **Revista Ciência Rural**, v. 39, n. 3, p. 945-954, 2009.

DEY, S.; PANI, S.; SINGH, R. Study of interactions of frother blends and its effect on coal flotation. **Powder Technology**, v. 260, p. 78–83, 2014.

DEZOTTI, M. **Processos e técnicas para o controle de efluentes líquidos**. Rio de Janeiro: E-papers, 2008. 360 p.

DIAS-MARTINS, A. M. *et al.* Potential use of pearl millet (*Pennisetum glaucum* (L.) R. Br.) in Brazil: Food security, processing, health benefits and nutritional products. **Food Research International**, v. 109, p. 175-186, 2018.

DINIZ, G. M. M. **Produção de Sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench): aspectos gerais**. 2010. Disponível em: <http://lira.pro.br/wordpress/wp-content/uploads/downloads/2010/11/revisao-Guilherme-Diniz.pdf> . Acesso em: 27 nov. 2019.

DREAMSTIME. Millet. 2020. Disponível em: https://www.dreamstime.com/millet-illustration-drawing-engraving-ink-line-art-vector-what-made-pencil-then-was-digitalized-image113426615#_. Acesso em: 01 abr. 2020.

DRZYMALA, J.; KOWALCZUK, P. B. Classification of Flotation Frothers. **Minerals**, v. 8, n. 53, p. 1-24, 2018.

DUARTE, J. O. Mercado e comercialização: a produção do sorgo granífero no Brasil. In: RODRIGUES, J. A. S. (Ed.). **Cultivo do sorgo**. 6. ed. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2010. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistema de produção, 2).

DUARTE, J. O. Mercado e comercialização: a produção do sorgo granífero no Brasil. In: RODRIGUES, J. A. S. (Ed.). **Cultivo do sorgo**. 9. ed. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2015. (Embrapa Milho e Sorgo. Sistema de produção, 2).

DUODO, K. G. *et al.* Factors affecting sorghum protein digestibility. **Journal of Cereal Science**, v. 38, p. 117–131, 2003.

DURÃES, F. O. M.; MAGALHÃES, P. C.; SANTOS, F. G. **Fisiologia da Planta de Milheto**. 1. ed. Embrapa Milho e Sorgo, 2003. 16p.

DURÃES, C. C. O.; NEGRÃO, F. M. Características agronômicas do Milheto (*Pennisetum glaucum*). **PUBVET**, Londrina, V. 4, N. 37, p. 1-20, 2010.

DURÃES, F. O. M. Sorgo sacarino: desenvolvimento de tecnologia agrônômica. **Agroenergia em Revista**, v. 3, p. 7, 2011.

DURÃES, F. O. M.; MAGALHÃES, P. C.; LAVINSKY, A. O. **Cultivo do milheto: ecofisiologia**. 2016. Disponível em: https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducao16_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaoId=8101&p_r_p_-996514994_topicoId=9020 . Acesso em: 21 mar. 20.

EARP, C. F.; MCDONOUGH, C. M.; ROONEY, L. W. Microscopy of pericarp development in the caryopsis of *Sorghum bicolor* (L.) Moench. **Journal of Cereal Science**, v. 39, p. 21-27, 2004.

ELIASSON, A. C. *et al.* Some effects of starch lipids on the thermal and rheological properties of wheat starch. **Starch/Starke**, v. 33, n. 4, p. 130-134, 1981.

ELIASSON, A. C. Starch: physicochemical and functional aspects. In: ELIASSON, A. C. **Carbohydrates in food**. 3. ed. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, 2017. cap. 10, p. 480-547.

EMBASHU, W.; NANTANGA, K. K. M. Pearl millet grain: a mini-review of the milling, fermentation and brewing of ontaku, a non-alcoholic traditional beverage in Namibia. **Transactions of the Royal Society of South Africa**, p.1-7, 2019.

EMBRAPA. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. **Cultivo do sorgo**. 2015.

Disponível em:

https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistemasdeproducao6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-1&p_p_col_count=1&p_r_p_-76293187_sistemaProducaoId=8301&p_r_p_-996514994_topicoId=9213#topodapagina. Acesso em: 02 dez. 2019.

ENGENOVO. **Flotação**: informações básicas. 2014. 8 p. Disponível em:

<http://www.engenovo.com.br/infotec/Art%20Tec--Flotacao-Fundamentos%20Basicos--2014.pdf>. Acesso em: 30 set. 2019.

FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D. Ecofisiologia e fenologia. In: FANCELLI, A. L.; DOURADO NETO, D. **Produção de milho**. Guaíba: Agropecuária, 2000. p. 21-54.

FAO. Food and Agriculture Organization of the United Nations. 2020. Disponível em:

<http://www.fao.org/faostat/en/#compare>. Acesso em: 03 abr. 2020.

FERNANDES, G. **Avaliação e caracterização agroindustrial do sorgo sacarino visando a produção de etanol**. 2014. 198 f. Tese (Doutorado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

FERREIRA, D. H. O. **Principais etapas do tratamento de minérios itabiríticos do quadrilátero ferrífero**. 2011. 47 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Especialização em Recursos Minerais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

FERREIRA FILHO, O. B.; COSTA, M. M. D. **Anuário mineral brasileiro**: principais substâncias metálicas. Brasília: ANM, 2019. 34 p.

FINCH, J. A.; NESSET, J. E.; ACUÑA, C. Role of frother on bubble production and behaviour in flotation. **Minerals Engineering**, v. 21, p. 949–957, 2008.

FLORÊNCIO, D. L. *et al.* Uso do amido de sorgo como depressor na flotação de apatita. In: PITUBA, J. J. C.; STOPPA, M. H.; COSTA, V. G. **Tecnologias em Pesquisa**: Engenharias. 1ed. Jundiaí: Paco Editorial, 2018, v. 2, p. 12-404.

FRANÇA, A.F. S.; MIYAGI, E. S. Alternativas alimentares para animais no cerrado – milheto: apenas uma solução protéica? **Revista UFG**, v. 13, n. 13, p. 42-47, 2012.

FRANCISCO, D. **Desempenho de genótipos de milho e de sorgo submetidos a duas densidades de plantio para a produção de forragem**. 2018. 50 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Zootecnia) – Universidade Federal de Alagoas, Rio Largo, 2018.

FRANCO, C. M. L. *et al.* **Propriedades gerais do amido**. São Paulo: Fundação Cargill, 2001. 221p.

FUERSTENAU, D. W.; URBINA, R. H. Flotation fundamentals. In: SOMASUNDARAN, P.; MOUDGIL, B. M. **Reagents in mineral technology**. New York: Marcel Dekker, 1988. cap. 1, p. 1-38.

FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G.; YOON, R. H. **Froth Flotation**: a century of innovation. SME, 2009. 891 p.

FUERSTENAU, D. W. A. Century of Developments in the Chemistry of Flotation Processing. *In*: FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G.; YOON, R. H. **Froth flotation**: a century of innovation. New York: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 2009. cap. 1, p. 3-64.

FUERSTENAU, M. C.; SOMASUNDARAN, P. Flotation. *In*: FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. **Principles of Mineral Processing**. New York: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. (SME), 2009. cap. 8, p. 245-306.

GALDEANO, M. C. *et al.* Propriedades físico-químicas do amido de aveia da variedade brasileira IAC7. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 29, n. 4, p. 905-910, 2009.

GARCIA, J. S. **Otimização de misturas de coagulantes para a remoção de cádmio, cobre e chumbo em sistema aquoso por coprecipitação**. 2003. 63 f. Tese (Doutorado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2003.

GARCIA, J. C.; DUARTE, J. O. **Cultivo do Milheto**: importância econômica. 1. ed. Embrapa Milho e Sorgo, 2009. 6p.

GARCIA, J. C.; DUARTE, J. O. Produção e Consumo de Milho. *In*: BORÉM, A.; RIOS, S. A. **Milho Biofortificado**. 1. ed. Viçosa: UFV, 2011. cap. 2, p. 23-44.

GEORGE, P.; NGUYEN, A. V.; JAMESON, G. J. Assessment of true flotation and entrainment in the flotation of submicron particles by fine bubbles. **Minerals Engineering**, v. 17, p. 847–853, 2004.

GERALDI, C. A. Q. *et al.* Análise econômico-financeira de um novo processo de produção de derivados de milho. **ENGEVISTA**, v. 14, n. 2, p. 185-195, 2012.

GHANI, A. *et al.* Evaluation of different sorghum (*Sorghum bicolor* L. moench) varieties for grain yield and related characteristics. **Science letters**, v. 3, n. 2, p. 72-74, 2015.

GIBSON, C. E. *et al.* Flotation of pyrochlore from low grade carbonatite gravity tailings with benzohydroxamic acid. **Minerals Engineering**, v. 71, p. 97–104, 2015.

GIBSON, C.E.; KELEBEK, S.; AGHAMIRIAN, M. Niobium oxide mineral flotation: A review of relevant literature and the current state of industrial operations, **International Journal of Mineral Processing**, p. 1-35, 2015.

GRÁTISPNG. Planta do milho. 2020. Disponível em: <https://www.gratispng.com/png-mnrzas/>. Acesso em: 13 jun. 20.

GREENWOOD, N. N. Vanadium to dubnium: from confusion through clarity to complexity. **Catalysis Today**, v. 78, p. 5–11, 2003.

GUIMARÃES, G. C. **Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG**. 2004. 261 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2004.

GUIMARÃES JÚNIOR, R. **Avaliação nutricional de silagens de milho [Pennisetum glaucum (L). R. Br.]**. 2006. 90 f. Tese (Doutorado em Nutrição Animal) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

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

GUPTA, C. K.; SURI, A. K. Sources and Their Treatment Procedures. *In*: _____. **Extractive Metallurgy of Niobium**. Flórida: CRC Press, 1994. cap. 2.

GUPTA, A.; YAN, D. S. Flotation. *In*: GUPTA, A.; YAN, D. S. **Mineral Processing Design and Operations: an introduction**. Amsterdam: Elsevier, 2016. cap. 18, p. 689-741.

HABASHI, F. History of flotation. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy**, v. 19, n. 4, p. 247-248, 2010.

HASSANZADEH, A. *et al.* A review on determination of particle–bubble encounter using analytical, experimental and numerical methods. **Minerals Engineering**, v. 122, p. 296–311, 2018.

HEARN, S.; MUCHON, H.; BOSKOVIC, S. A new approach to designing flotation frothers. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 26., 2015, Poços de Caldas. **Anais [...]**. Poços de Caldas: ENTMMME, 2015. p. 1-10.

HIMANSHU *et al.* Nutritional and nutraceutical properties of millets: a review. **Clinical Journal of Nutrition and Dietetics**, v. 1, n. 1, p. 1-10, 2018.

HOANG, D. H. *et al.* Froth properties and entrainment in lab-scale flotation: A case of carbonaceous sedimentary phosphate ore. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 142, p. 100–110, 2019.

HOOVER, H. Composition, molecular structure, and physicochemical properties of tuber and root starches: a review. **Carbohydrate Polymers**, v. 45, p. 253-267, 2001.

HOOVER, R. *et al.* Composition and physicochemical properties of starch from pearl millet grains. **Food Chemistry**, v. 56, n. 4, p. 355-367, 1996.

IBGE. Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. **IBGE prevê safra de grãos 8,9% menor em 2018**. Disponível em: <https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/2013-agencia-denoticias/releases/17901-ibge-preve-safra-de-graos-8-9-menor-em-2018.html>. Acesso em: 11 jun. 2019.

IBRAM. INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Informações e análises da economia mineral brasileira**. 7. ed. Brasília, 2012. 68 p.

IPA. INSTITUTO AGRONÔMICO DE PERNAMBUCO. **Folheto explicativo:** cultura do sorgo. 2008 . Disponível em: <http://www.ipa.br/resp3.php>. Acesso em: 20 nov. 2019.

JOHNSON, B. Entrainment in Flotation. *In*: YOUNG, C. A. **SME Mineral Processing and Extractive Metallurgy Handbook**. United States: Society for Mining, Metallurgy & Exploration, 2019. cap. 7.6, p. 1011-1028.

JORNAL AGROCERES. São Paulo: AGROCERES, n. 219, janeiro 1994.

KHASHABA, S. A. **Mineralogy of niobium and tantalum**. 2017a. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/329702913_Mineralogy_of_Niobium_and_Tantalum. Acesso em: 11 jan. 2020.

KHASHABA, S. A. **Niobium and tantalum deposits**. 2017b. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/329703108_Niobium_and_tantalum_deposits. Acesso em: 11 jan. 2020.

KHOSHDAST, H.; SAM, A. Flotation frothers: review of their classifications, properties and Preparation. **The Open Mineral Processing Journal**, v. 4, p. 25-44, 2011.

KIMBER, C. T.; DAHLBERG, J. A.; KRESOVICH, S. The gene pool of *Sorghum bicolor* and its improvement. *In*: PATERSON, A. H. **Genomics of the Saccharinae**. New York: Springer, 2012. cap. 2, p. 23-41.

KLEINERT, T. R. *et al.* Aplicação da metodologia de projeto de experimentos na dosagem de misturas de reciclagem de pavimentos com adição de cimento. **Transportes**, v. 27, n. 1, p. 111-127, 2019.

KOSTOGLU, M.; KARAPANTSIOS, T. D.; MATIS, K. A. Modeling local flotation frequency in a turbulent flow field. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 122, p. 79–91, 2006.

KRAMER, A. *et al.* Surface tension measurement for optimization of flotation control. **Procedia Engineering**, v. 46, p. 111-118, 2012.

KRASOWSKA, M. *et al.* Interfacial characterisation for flotation: 1. Solid-liquid interface. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 37, p. 61–73, 2018.

LASKOWSKI, J. S.; LIU, Q.; O'CONNOR, C. T. Current understanding of the mechanism of polysaccharide adsorption at the mineral/aqueous solution interface. **Int. J. Miner. Process.**, v. 84, p. 59–68, 2007.

LEAL FILHO, L. S. **A seletividade na separação apatita/silicatos por flotação:** subsídios para a solução de problemas tipicamente brasileiros. 1999. 160 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 1999.

LEITE, G. U. **Uso de planejamento experimental de misturas na otimização da pasta e empacotamento de agregados para produção de CAA**. 2016. 134 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016.

LEJA, J. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. New York: Plenum Press, 1982. 758 p.

LEMOS JÚNIOR, M. A. **Estudos para avaliação da capacidade de reservatório de rejeitos de nióbio**. 2012. 136 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Geotécnica) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2012.

LEONEL, M. Análise da forma e tamanho de grânulos de amidos de diferentes fontes botânicas. **Ciênc. Tecnol. Aliment.**, v. 27, n. 3, p. 579-588, 2007.

LI, J. Y.; YEH, A. I. Relationship between thermal, rheological characteristics and swelling power for various starches. **Journal of Food Engineering**, v. 50, p.141-148, 2001.

LIMA, J. M. G. **Relatório Técnico 20: Perfil da Mineração do Nióbio**. J.Mendo Consultoria: MME/SGM, 2010.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction. **Int. J. Miner. Process**, v. 60, p. 229-245, 2000.

LIU, K. Grain structure and composition. In: LIU, K.; ROSENTRATER, K. A. **Distillers grains: production, properties, and utilization**. New York: AOCS Publishing, 2012. cap. 4, p. 35-71.

LOURENÇÃO, A. L. F.; BAGEGA, D. Tecnologias para a cultura do sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench). In: **Tecnologia e produção: milho safrinha e culturas de inverno 2012**. Campo Grande: Fundação M.S., 2012. p. 138-141 (Boletim informativo, 11).

LOYOLA, L. M. **Avaliação do desempenho da mini planta-piloto de flotação da CVRD: estudo comparativo com plantas industriais**. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

LUZ, J. A. M.; LIMA, R. M. F. Medida da tensão superficial. In: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios: Práticas Laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. cap. 27, p. 473-488.

MACKAY, D. A. R.; SIMANDL, G. J. Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review. **Miner Deposita**, v. 49, p. 1025–1047, 2014.

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; PAIVA, E. **Fisiologia da planta de milho**. Sete Lagoas: EMBRAPA – CNPMS, 1995. 27p. (Circular Técnica, 20).

MAGALHÃES, P. C.; RODRIGUES, W. A.; DURÃES, F. O. M. **Tanino no grão de sorgo - bases fisiológicas e métodos de determinação**. Sete Lagoas: EMBRAPA - CNPMS, 1997. 26 p. (Circular Técnica, 27).

MAPA, P. S. *et al.* Utilização do amido de mandioca na flotação da Samarco Mineração S.A. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE MINÉRIO DE FERRO DA ABM, 8., 2007, Salvador. **Anais [...]**. Salvador: ABM, 2007.

MARCANTE, N. C.; CAMACHO, M. A.; PAREDES, F. P. J. Teores de nutrientes no milheto como cobertura de solo. **Bioscience Journal**, v. 27, n. 2, p. 196-204, 2011.

MARIA, R. C. **Otimização técnico-econômica de circuitos de flotação**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2009.

MARTINS NETTO, D. A. *et al.* **Caracterização morfoagronômica e bromatológica de genótipos de sorgo para a produção de biomassa**. Sete Lagoas: Embrapa Milho e Sorgo, 2018. 20 p. (Boletim de Pesquisa e Desenvolvimento / Embrapa Milho e Sorgo).

MATIOLO, E. *et al.* Avaliação do efeito da granulometria na flotação de carbonatos de um minério de pirocloro. *In: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA*, 28., 2019, Belo Horizonte. **Anais [...]**. Belo Horizonte: ENTMME, 2019. p. 1-8.

MATIS, K. A. **Flotation science and engineering**. New York: Marcel Dekker, 1995.

MATOS, V. E. **Seletividade de reagentes na flotação reversa de minério de ferro**. 2017. 116 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2017.

MATOS, S. S.; ALEXANDRINO, J. S.; FERREIRA, K. C. Seletividade da amilopectina e amilose na flotação catiônica reversa do minério de ferro. **Revista Engenharia De Interesse Social**, v. 1, n. 4, p.1-12, 2020.

MATSUKURA, U.; MATSUNAGA, A.; KAINUMA, K. Structural studies on retrograded normal and waxy corn starches, **J. Jpn. Soc. Starch Sci.**, n. 30, p. 106–113, 1983.

MEDEIROS, E. N. M. **Uso da técnica de planejamento experimental para otimização de massa cerâmica com a incorporação de resíduos de cinza de casca de arroz, cinza de lenha e lodo de ETA**. 2010. 149 f. Tese (Doutorado em Estruturas e Construção Civil) – Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

MENDES, B. C. **Reaproveitamento do rejeito de minério de ferro, liberado no desastre envolvendo o rompimento da barragem de Fundão (MG), na produção de blocos cerâmicos**. 2019. 76 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2019.

MENDES, L. N.; SILVA, J. A.; FAVERO, L. A. Panorama da produção e comercialização do inhame no mundo e no Brasil e sua importância para o mercado pernambucano: uma análise das cinco forças competitivas. *In: CONGRESSO ONLINE DE ADMINISTRAÇÃO*, 10., 2013. **Anais [...]**. CONVIBRA, 2013. p. 1-16.

MENEZES, C. B. *et al.* É possível aumentar a produtividade de sorgo granífero no Brasil? *In: PAES, M. C. D.; PINHO, R. G. V.; MOREIRA, S. G. Soluções integradas para os sistemas de produção de milho e sorgo no Brasil*. Sete Lagoas: ABMS, 2018. cap. 4, p. 106-139.

MESA, D.; BRITO-PARADA, P. R. Scale-up in froth flotation: A state-of-the-art review. **Separation and Purification Technology**, v. 210, n. April 2018, p. 950-962, 2019.

MIRANDA, R. A. **Relatório de avaliação dos impactos de tecnologias geradas pela Embrapa**. Embrapa: Sete Lagoas, 2018. 24p.

MITCHELL, R. H. Primary and secondary niobium mineral deposits associated with carbonatites. **Ore Geology Reviews**, p. 1-16, 2014.

MOHARRAM, Y. G.; YOUSSEF, A. M. A. Sorghum grain and quality of its edible products. **Developments in Food Science**, v. 37, p. 111-146, 1995.

MOHTASHAMI, R.; SHANG, J. Q. Electroflotation for treatment of industrial wastewaters: a focused review. **Environmental Processes**, p. 1-29, 2019.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; ALMEIDA, S. L. M. **Tratamento de minérios**. 4. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2004. cap. 9, p. 336-407.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. cap. 10, p. 399-461.

MONTGOMERY, D. C.; RUNGER, G. C. **Applied Statistics and Probability for Engineers**. 6. ed. New York, USA: John Wiley & Sons, 2014.

MONTICELI, A. R. **Delineamento de experimento de mistura na otimização de portfólios de geração de energia elétrica**. 2016. 110 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2016.

MORAIS, L. R. **Influência da gelatinização térmica na flotação mineral**. 2019. 55 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia de Minas) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

MOREIRA, W. R. **Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro**. 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2013.

MULLIGAN, C. N. Environmental applications for biosurfactants. **Environmental Pollution**, v. 133, p. 183–198, 2005.

MYERS, R. H.; MONTGOMERY, D. C. **Response surface methodology: process and product optimization using designed experiments**. 2. ed. Nova York: John Wiley, 2002. 798 p.

NAGARAJ, D. R.; FARINATO, R. S. Evolution of flotation chemistry and chemicals: A century of innovations and the lingering challenges. **Minerals Engineering**, v. 96–97, p. 2-14, 2016.

NGUYEN, A. V.; SCHULZE, H. J. **Colloidal Science of Flotation**. New York: CRC Press, 2004. 850 p.

NI, X. *et al.* Developing flotation reagents for niobium oxide recovery from carbonatite Nb ores. **Minerals Engineering**, v. 36–38, p. 111–118, 2012.

NUNES, L. B.; SANTOS, W. J.; CRUZ, R. S. Rendimento de extração e caracterização química e funcional de féculas de mandioca da região do semiárido baiano. **Alimentos e Nutrição**, v. 20, n. 1, p. 129-134, 2009.

NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. **Reagentes depressores de carbonatos**: uma revisão. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2011. 47 p. (Série Tecnologia Mineral, 89).

NUNES, J. A. S. **Estudo de recuperação de chumbo de escória metalúrgica por flotação**. 2015. 116 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.

NYKÄNEN, P. S. *et al.* True flotation versus entrainment in reverse cationic flotation for the concentration of iron ore at industrial scale. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, p. 1-11, 2018.

OATES, C. G. Towards an understanding of starch granule structure and hydrolysis. **Trends Food Sci. Tech.**, v. 8, n. 1, p. 375-382, 1997.

OLIVEIRA, M. S. **Flotação em Coluna do Rejeito Remoído do Processo de Concentração da Apatita**. 2004. 123 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2004.

OLIVEIRA, J. P. *et al.* Qualidade física do grão em populações de milho de alta qualidade proteica e seus cruzamentos. **Pesquisa Agropecuária Tropical**, v. 37, n. 4, p. 233-241, 2007.

OLIVEIRA, M. S.; SOUZA, M. D. **Tratamento de Minérios**. Araxá: [s.n.], 2008. 219 p.

OLIVEIRA, J. M.; MEI, L. H. I. Surfactantes reativos não-iônicos em polimerização em emulsão de látex de acetato de vinila - vinil neodecanoato: influência nas propriedades de barreira à água. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n. 1, p. 22-30, 2009.

OLIVEIRA, A. C. **A importância da escolha racional do reagente regulador de pH em processos alcalinos de flotação**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2016.

OLIVEIRA, G. A. **Genótipos de milho irrigados com água salina sob diferentes níveis de gesso agrícola**. 2018. 46 f. Dissertação (Mestrado em Ciência Animal) – Universidade Federal do Recôncavo Baiano, Cruz das Almas, 2018.

PACHECO, C. A. T. **Análise técnica e econômica do uso do óleo da polpa de macaúba (*Acrocomia aculeata*) como coletor na flotação**. 2016. 78 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Organizacional) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

PAIVA, C. L.; QUEIROZ, V. A. V.; GARCIA, M. A. V. T. Características tecnológicas, sensoriais e químicas de massas secas sem glúten à base de farinhas de sorgo e milho. **Brazilian Journal Food Technology**, v. 22, p.1-9, 2019.

PAES, M. C. D. **Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho**. Sete Lagoas: EMBRAPA, 2006. 6 p. (Circular Técnica, 75).

PAPAPROVA. **Tecnologia em saneamento ambiental** – ENADE. 2011. Disponível em: <http://papaprova.com/questoes/a-coagulacao-e-o-processo-de-desestabilizacao-das-particulas-coloidais-que-implica-o-crescimento-de-cada->. Acesso em: 13 mai. 20.

PARKER, R.; RING, S. G. Aspects of the physical chemistry of starch. **Journal of Cereal Science**, v. 34, p. 1-17, 2001.

PARRELLA, R. A. C. Melhoramento genético do sorgo sacarino. **Agroenergia em Revista**, v. 3, p. 8-9, 2011.

PATERNIANI, E.; NASS, L. L.; SANTOS, M. X. O valor dos recursos genéticos do milho para o Brasil. In: BAHIA FILHO *et al.* **Uma história brasileira do milho: o valor dos recursos genéticos**. Brasília: Paralelo, 2000. cap. 1, p. 11-42.

PAVLOVIC, S.; BRANDÃO, P.R.G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. **Miner. Eng.**, v. 16, p. 1117–1122, 2003.

PEASE, C. **Experimentos com misturas: do planejamento à análise**. 1997. 75 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Estatística) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 1997.

PEARSE, M. J. An overview of the use of chemical reagents in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 18, p. 139–149, 2005.

PENHA, F. G.; SPIER, V. C.; DEBACHER, N. A. Adsorção de xantatos sobre pirita. **Quim. Nova**, v. 24, n. 5, p. 612-615, 2001.

PEREIRA, G. A.; MILANI, L. L.; CIRILLO, M. A. Uso de alguns estimadores *ridge* na análise estatística de experimentos em entomologia. **Rev. Ceres**, v. 61, n. 3, p. 338-342, 2014.

PEREIRA, B. L. **Avaliação das propriedades mecânicas e da adesão de filmes de óxidos obtidos por anodização em substrato de nióbio**. 2015. 130 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2015.

PEREIRA FILHO, I. A.; RODRIGUES, J. A. S. **Sorgo: o produtor pergunta, a Embrapa responde**. Brasília: EMBRAPA, 2015. 327 p. (Coleção 500 perguntas, 500 respostas).

PEREIRA FILHO, I. A. Cultivo de milheto. **Agrolink**, 2009.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. **Nióbio**. 2009. Disponível em: <http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/outras-publicacoes-1/3-3-niobio/view>. Acesso em: 13 dez. 2019.

PEREIRA JÚNIOR, R. F. Nióbio. In: COSTA, M. M. D.; MEDEIROS, K. A.; LIMA, T. M. **Sumário mineral 2017**. Brasília: ANM, 2019. p. 135-137.

PERES, A. E. C.; CORREA, M. I. Depression of iron oxides with corn starches. **Minerals Engineering**, v. 9, p. 1227-1234, 1996.

PERES, A. E. C.; ARAÚJO, A. C. A flotação como operação unitária no tratamento de minérios. *In*: CHAVES, A. P. **Flotação**: o estado da arte no Brasil. 2. ed. São Paulo: Ed. Signus, 2009. cap. 1, p. 1-30.

PETRINI, J. *et al.* Degree of multicollinearity and variables involved in linear dependence. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, v. 47, p. 1743-1750, 2012.

PIKILNYAK, A. The gas bubble size parameters monitoring and control method. **Metallurgical and Mining Industry**, n. 7, p. 19-21, 2015.

PINHEIRO, V. S.; BALTAR, C. A. M.; LEITE, J. Y. P. Aplicação de flotação por ar dissolvido para tratamento de águas duras da região Seridó/RN. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 24., 2011, Salvador. **Anais [...]**. Salvador: ENTMMME, 2011. p. 306-313.

PINTO, C. L.; ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C. The effect of starch, amylose and amylopectin on the depression of oxide-minerals. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 3-5, p. 469-478, 1992.

POLESI, L. F. **Amido resistente obtido a partir de amido de leguminosas e de seus hidrolisados**. 2009. 128 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

PRPICH, A. M. *et al.* Tension at the surface: which phase is more important, liquid or vapor? **PLoS ONE**, v. 4, n. 12, p. 1-6, 2009.

PURCINO, A. A. C. Sorgo sacarino na Embrapa: histórico, importância e usos. **Agroenergia em Revista**, v. 2, n. 3, p. 6, 2011.

QUAST, K. The use of zeta potential to investigate the pKa of saturated fatty acids. **Advanced Powder Technology**, v. 27, p. 207–214, 2016.

RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**. Secretaria Geral de Organização dos estados americanos. Programa Regional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico. Washington: D. C., 1979, 128 p.

RAO, S. R. **Surface chemistry of flotation**. 2. ed. New York: Kluwer/Plenum, 2004. 744 p.

RATNAVATHI, C. V.; KOMALA, V. V. Sorghum Grain Quality. *In*: RATNAVATHI, C. V.; PATIL, J. V.; CHAVAN, U. D. **Sorghum biochemistry**: an industrial perspective. London: United Press, 2016. cap. 1, p. 3-61.

REIS, A. S. **Estudo da geração de bolhas de diversos tamanhos em coluna de flotação**. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

REIS, J. G. M. *et al.* Avaliação das estratégias de comercialização do milho em MS aplicando o Analytic Hierarchy Process (AHP). **RESR**, v. 54, n. 1, p. 131-146, 2016.

REIS, A. S. **Estudo da influência do tamanho de bolha na flotação em coluna para diferentes granulometrias da apatita**. 105 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2019.

RESENDE, T. M. **Uso de biopolímero sustentável como depressor seletivo da hematita na flotação de minério de ferro**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2013.

ROCHA, V. **Modelamento geológico do perfil de intemperismo e caracterização mineralógica, química e petrográfica dos litotipos primários da porção noroeste da mina de Boa Vista, Catalão-GO**. 2015. 110 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Geologia) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2015.

RODRIGUES, J. A. S. Sorgo uma opção rentável para a safrinha. **Embrapa Milho e Sorgo. Sistemas de produção**, n.2, Sete Lagoas, 2009.

RUAS, D. G. G.; GARCIA, J. C.; TEIXEIRA, N. M. Origem e importância do sorgo para o Brasil. *In*: EMBRAPA. **Recomendações para o cultivo do sorgo**. Sete Lagoas: EMBRAPA, 1988. p.7-11 (Circular Técnica, 1).

RUSKIN, F. R. *et al.* Sorghum. *In*: **Lost crops of Africa: Vol. I. Grains**. Washington: National Academy Press, 1996. cap. 7, p. 127-144.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process**. New York: John Wiley & Sons, 1984.

SAMPAIO, J. A.; SILVA, F. A. G. Determinação das densidades de sólidos e de polpas. *In*: SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A.; BRAGA, P. F. A. **Tratamento de Minérios: práticas laboratoriais**. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2007. cap. 2, p. 37-51.

SANG, Y. *et al.* Structure and functional properties of sorghum starches differing in amylose content. **J Agric Food Chem**, v. 56, n. 15, p.6680-6685, 2008.

SANT'AGOSTINO, L. M. **Caracterização tecnológica de um depósito mineral – um estudo de caso: o nióbio de Catalão I, Goiás**. 1996. 227 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1996.

SANTANA, R. C. **Análise da influência do tamanho da partícula na flotação da apatita em coluna**. 2007. 166 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007.

SANTOS, A. R. **Estudo do comportamento dinâmico de colunas de flotação utilizando técnicas nucleares**. 2005. 134 f. Dissertação (Mestrado em Aplicações de Técnicas Nucleares) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.

SANTOS, M. A. **Estudo da influência de íons contaminantes na flotação de apatita em coluna**. 2010. 149 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2010.

SANTOS, H. N.; NEUMANN, R. Caracterização mineralógica de pirocloro relacionado a carbonatitos. *In: JORNADA DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA*, 21., 2013, Rio de Janeiro. **Anais [...]**. Rio de Janeiro: CETEM, 2013. p. 1-4.

SANTOS, L. S. *et al.* Efeito dos métodos de extração na composição, rendimento e propriedades da pasta do amido obtido da semente de jaca. **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, v.15, n. 3, p. 255-261, 2013.

SANTOS, L. C. *et al.* Nióbio: caracterização e análise do padrão de concorrência do mercado através do modelo CED adaptado. *In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 37., 2017, Joinville. **Anais [...]**. Joinville: ENEGEP, 2017. p. 1-13.

SCHEFFE, H. Experiments with mixtures. **Journal of the Royal Statistical Society. Series B**, v. 20, n. 2, p. 344-360, 1958.

SCHULZ, K. J.; PIATAK, N. M.; PAPP, J. F. Niobium and tantalum. *In: SCHULZ, K. J. et al. Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply*. Virginia: U.S. Geological Survey, 2017. cap. M, p. M1–M34.

SCOTT, M. P.; EMERY, M. Maize: overview. *In: WRIGLEY, C. et al. Encyclopedia of grain science*. 2. ed. UK: Elsevier, 2016. p. 99-104.

SERNA-SALDIVAR, S. O. **Cereal grains properties, processing, and nutritional attributes**. New York: CRC Press, 2010. 747p.

SILVA, C. S. Nióbio. *In: Balanço Mineral Brasileiro*. 2001. p. 1-17.

SILVA, A. A. M. **Estudo sobre a flotação de silicatos em coluna para o processo de concentração da apatita**. 2005. 121 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2005.

SILVA, F. A. N. G. **Estudos de caracterização tecnológica e beneficiamento do caulim da região Borborema – Seridó**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SILVA, J. H. **Estudo da captura de óleo em uma coluna de flotação utilizada para o tratamento de água produzida**. 2007. 65 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SILVA, G. R. **Caracterização, estudos fundamentais e flotação de minério goethítico**. 2014. 214 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

SILVA, A. Q. N. **Modelagem da relação teor-recuperação da célula de flotação pneumática**. 2015. 121 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

SILVA, P. D.; FRATONI, F.; SCUDELETTI, D. Análise biométrico em diferentes fontes de nitrogênio na cultura do milho BRS1501 (*Pennisetum glaucum*). **Revista Científica Eletrônica de Agronomia**, n. 27, p. 114-130, 2015.

SILVA, F. B. R. **Análise das principais variáveis na flotação industrial do complexo de mineração de Tapira - MG**. 2016. 198 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

SILVA, A. C. *et al.* Temperature influence in cornstarch gelatinization for froth flotation. **REM, Int. Eng. J.**, v. 70, n. 2, p. 231-235, 2017.

SILVA, A. C.; SOUSA, D. N.; SILVA, E. M. S. Hematite and quartz microflotation using millet starch as depressant. **REM, Int. Eng. J.**, Ouro Preto, v. 74, n. 1, p. 107-116, 2021.

SILVA, J. D. *et al.* PRODUÇÃO DE NIÓBIO A PARTIR DO BENEFICIAMENTO DE ROCHA FRESCA DA MINA BOA VISTA. *In*: SIMPÓSIO DE MINERAÇÃO, 18., 2017, São Paulo. **Anais [...]**. São Paulo: ABM WEEK, 2017. p. 208-216.

SILVA, E. M. S. **Utilização de amido de sorgo como depressor na flotação de minérios**. 2018. 325 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2018.

SILVA, E. M. S. *et al.* Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 1 – extraction and characterization. **J Mater Res Technol**, v. 368, p. 1-7, 2019a.

SILVA, E. M. S. *et al.* Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 2 – flotation tests. **J Mater Res Technol**, v. 368, p. 1-8, 2019b.

SILVEIRA, J. W. **Competição no mercado internacional de nióbio: um estudo econométrico**. 2013. 76 f. Dissertação (Mestrado em Economia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

SILVEIRA, D. C. *et al.* Caracterização agromorfológica de variedades de milho crioulo (*Zea mays* L.) Na região noroeste do Rio Grande do Sul. **Rev. Ciência e Tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 01-11, 2015.

SINGH, N. *et al.* Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. **Food Chem.**, v. 81, n. 1, p. 219-231, 2003.

SKRABANJA, V.; KREFT, I. Resistant starch formation following autoclaving of buckwheat (*Fagopyrum esculentum* Moench) groats an in vitro study. **J Agric Food Chem**, n. 46, p. 2020-2023, 1998.

SMITH, W. **Experimental design for formulation**. Philadelphia: p. 367. 2005.

SOMASUNDARAN, P., DIANZUO, W. **Solution Chemistry: minerals and reagents**. United Kingdom: Elsevier Science Ltd. Oxford, 2006. 228 p.

SOUSA, R. M. F.; FERNANDES, L. E.; GUERRA, W. Nióbio. **Química nova na escola**, v. 35, n. 1, p. 68-69, 2013.

SOUSA, D. N. **Depressores alternativos na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. 106 f. Dissertação (Mestrado em Gestão Organizacional) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2016.

SOUSA, D. N. **Avaliação do uso da farinha e amido de milho como depressores na flotação de minerais**. 2019. 134 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e Tecnológicas) – Universidade Federal de Goiás, Catalão, 2019.

SOUZA, A. C.; MAGALHÃES, D. G. Influência do grau de gelatinização do amido de milho no processo de flotação reversa de minério de ferro. **Tecnol. Metal. Mater. Miner.**, v. 13, n. 2, p. 141-147, 2016.

SOUZA, A. L. **Avaliação do desempenho de depressores na flotação direta do minério fósforo-uranífero de Itataia**. 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) – Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2011.

SOUZA, T. N. F. **Produção e caracterização física e mecânica de ferros fundidos nodulares e ferros fundidos nodulares austemperados com adição de nióbio**. 2012. 166 f. Tese (Doutorado em Processos de Fabricação) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

SOUZA, C. F. **Desempenho agrônomo e eficiência de utilização de nitrogênio por cultivares de milho**. 2017. 50f. Tese (Doutorado em Fitotecnia) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2017.

SPANEMBERG, F. E. M. Planejamento de experimentos com mistura no estudo da vida útil de balas duras. *In: ENCONTRO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PRODUÇÃO*, 30., 2010, São Carlos. **Anais [...]**. São Carlos: ENEGEP, 2010. p. 1-15.

SUTULOV, A. **Flotación de minerales**. Concépcion: Universidade de Concépcion. Instituto de Investigaciones Tecnológicas, 1963. 331 p.

TABOSA, E. O. **Flotação com reciclo de concentrados (FRC) para recuperação de finos de minérios: fundamentos e aplicações**. 2007. 102 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Mineral e Metalurgia Extrativa) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2007.

TAKATA, L. A.; VALLE, T. Flotação em Coluna. *In: CHAVES, A. P. (Org.) Teoria e prática do tratamento de minérios: a flotação no Brasil*. 3 ed. São Paulo: Oficina de Textos. p. 65-104, 2013.

TAPPIBAN, P. *et al.* Recent understanding of starch biosynthesis in cassava for quality improvement: A review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 83, p. 167-180, 2019.

TARDIN, F. D. **A cultura do sorgo: sistema de produção e potencialidades de uso no MT.** 2012. Disponível em: <https://www.embrapa.br/documents/1354377/1743410/A+cultura+do+Sorgo-+Flavio+Tardin.pdf/f71960d4-60c5-4636-b691-2d532490bba5?version=1.0> . Acesso em: 26 nov. 2019.

TAYLOR, J. R. N. Millet: Pearl. *In*: WRIGLEY, C.; CORKE, H.; WALKER, C. E. **Encyclopedia of grain science.** UK: Elsevier, 2004. p. 253-261.

TAYLOR, J. R. N.; BARRION, S. C.; ROONEY, L. W. Pearl millet - new developments in ancient food grain. **Cereal Foods World (CFW)**, v. 55, n. 1, p. 16-19, 2010.

TEIXEIRA, T. A. P. **Utilização de ferramentas estatísticas no desenvolvimento de uma formulação de defensivo agrícola.** 2012. 43 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenheiro Industrial Químico) – Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

TEIXEIRA, T. P. M. **Estudo da maturação e ponto de colheita em materiais de sorgo destinados à bioenergia.** 2017. 73 f. Dissertação (Mestrado em Fitotecnia) – Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

TOHRY, A. *et al.* Tannin: An eco-friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz. **Minerals Engineering**, v. 168, 2021.

TOLEDO, V. C. S. **Estudo de misturas de cereais integrais processadas por extrusão termoplástica.** 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2015.

TURRER, H. D. G. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro.** 2007. 203 f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Minas) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2007.

USDA. United States Department of Agriculture. **Foreign Agricultural Service.** 2019. Disponível em: <https://apps.fas.usda.gov/psdonline/app/index.html#/app/topCountriesByCommodity>. Acesso em: 02 dez. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2009:** U.S. Geological Survey, 2009. 195 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2010:** U.S. Geological Survey, 2010. 193 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2011:** U.S. Geological Survey, 2011. 198 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2012**: U.S. Geological Survey, 2012. 198 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2013**: U.S. Geological Survey, 2013. 198 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2014**: U.S. Geological Survey, 2014. 196 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2015**: U.S. Geological Survey, 2015. 196 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2016**: U.S. Geological Survey, 2016. 202 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2017**: U.S. Geological Survey, 2017. 202 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2018**: U.S. Geological Survey, 2018. 200 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2019**: U.S. Geological Survey, 2019. 200 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

USGS. U.S. Geological Survey. **Mineral commodity summaries 2020**: U.S. Geological Survey, 2020. 200 p. Disponível em: <https://www.usgs.gov/centers/nmic/mineral-commodity-summaries>. Acesso em: 31 jul. 2019.

VARELA, J. J.; BRUM, I. A. S. Reagentes e equipamentos aplicados ao processo de flotação no tratamento de minérios. *In*: ENCONTRO NACIONAL DE TRATAMENTO DE MINÉRIOS E METALURGIA EXTRATIVA, 22., 2007, Ouro Preto. **Anais [...]**. Ouro Preto: ENTMME, 2007. p. 423-430.

VERAS, M. M. **Influência do tipo de espumante nas características de espuma produzida na flotação**. 2010. 64 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

VERAS, M. M. *et al.* Comparative study of the main flotation frothers using a new HYDROMESS adapted technique. **REM: R. Esc. Minas**, v. 67, n. 1, p. 87-92, 2014.

VIANA, P. R. M. **Flotação de espodumênio, microclina, muscovita e quartzo com coletores aniônicos, catiônicos, anfotéricos e mistura de coletores**. 2006. 202 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Mineral) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

VIDAL, C. B. *et al.* Princípios básicos. *In: NASCIMENTO, R. F. et al. Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais*. Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014. cap. 1, p. 13-22.

WANG, L. *et al.* A review of entrainment: Mechanisms, contributing factors and modelling in flotation. **Minerals Engineering**, v. 70, p. 77–91, 2015.

WANISKA, R. D. Structure, phenolic compounds, and antifungal proteins of sorghum caryopses. *In: Technical and institutional options for sorghum grain mold management: proceedings of an international consultation*. Chandrashekar, A., Bandyopadhyay, R., and Hall, A.J., eds. Andhra Pradesh, India: International Crops Research Institute for the Semi-Arid Tropics, 2000.

WANISKA, R. D.; ROONEY, L. W.; MCDONOUGH, C. M. Sorghum: utilization. *In: WRIGLEY, C.; CORKE, H.; WALKER, C. E. Encyclopedia of grain science*. UK: Elsevier, 2004. p. 108-136.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Wills' Mineral Processing Technology: an introduction to the practical aspects of ore treatment and mineral recovery**. 8. ed. Elsevier Science & Technology Books, 2015. 498 p.

WU, Y. *et al.* Structural and physical properties of starches isolated from six varieties of millet grown in China. **International Journal of Food Properties**, v. 17, p. 2344–2360, 2014.

YIANATOS, J. B. *et al.* Measurement of residence time distribution of the gas phase in flotation columns. **Minerals Engineering**, v. 7, n. 2/3, p. 333-344, 1994.

ZOPOLLATTO, M. **Produtividade, composição morfológica e valor nutritivo de cultivares de milho (*Zea mays* L.) para produção de silagem sob os efeitos de maturidade**. 2007. 228 f. Tese (Doutorado em Ciência Animal e Pastagens) – Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2007.

ANEXO A

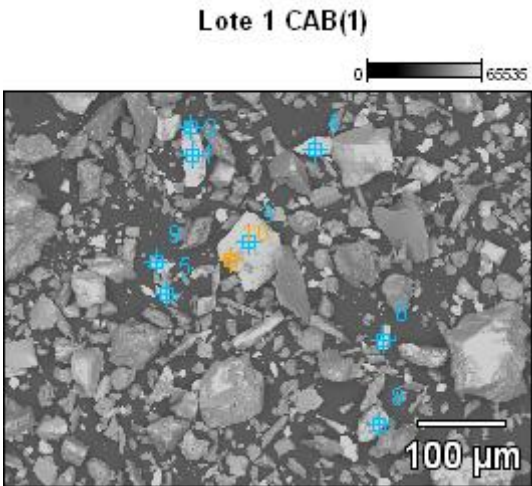


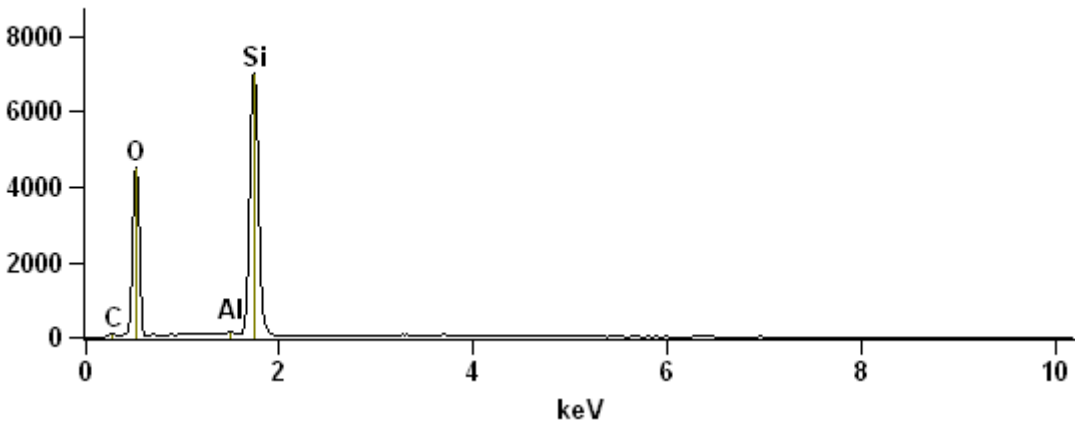
Image Name: Lote 1 CAB(1)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 200

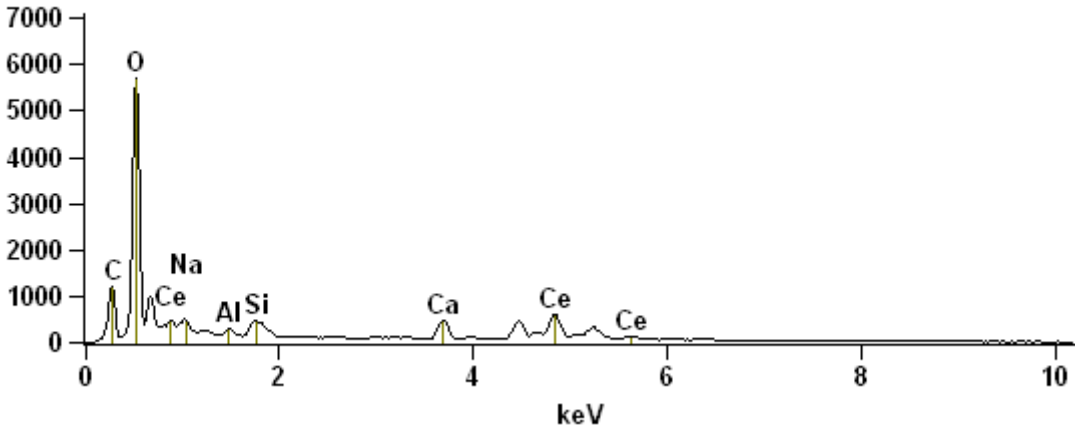
Full scale counts: 7008

Lote 1 CAB(1)_pt1



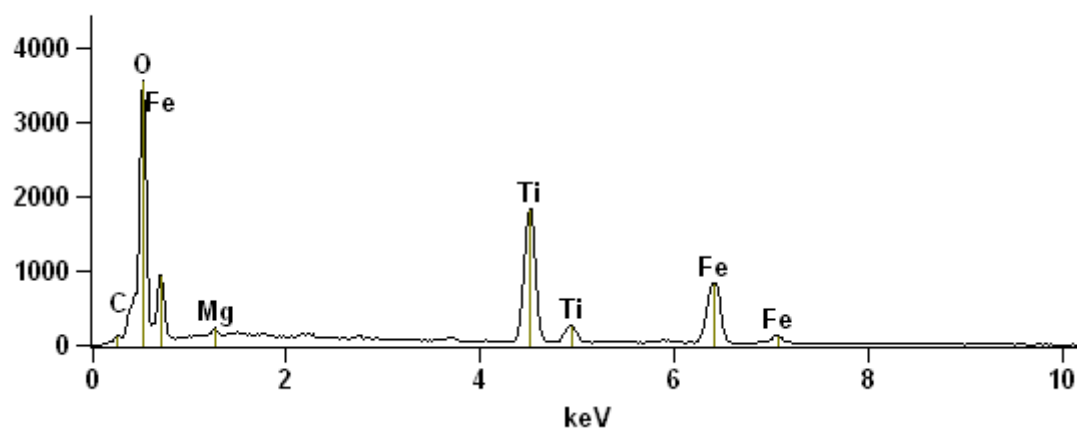
Full scale counts: 5682

Lote 1 CAB(1)_pt2



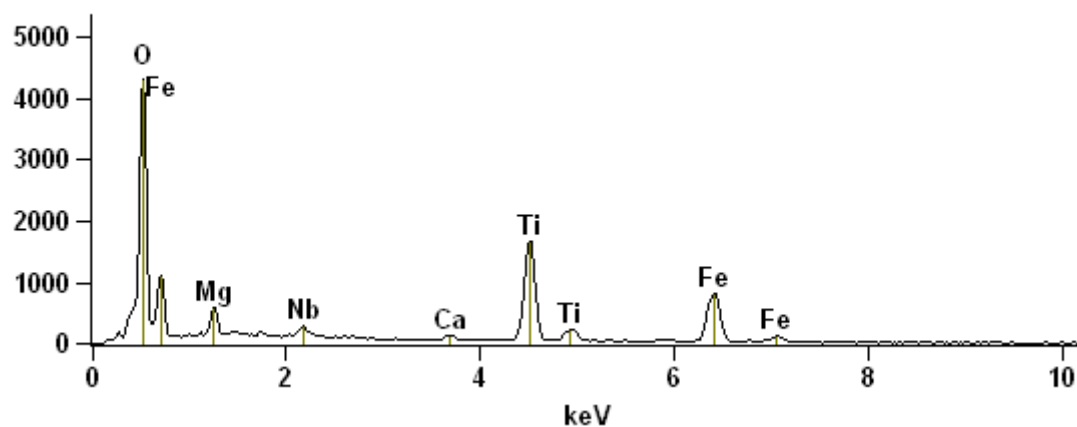
Full scale counts: 3553

Lote 1 CAB(1)_pt3



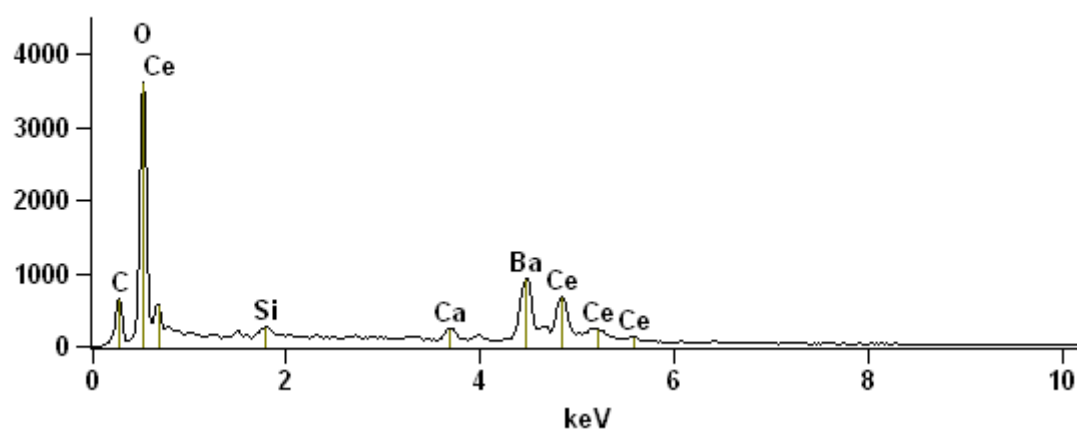
Full scale counts: 4295

Lote 1 CAB(1)_pt4



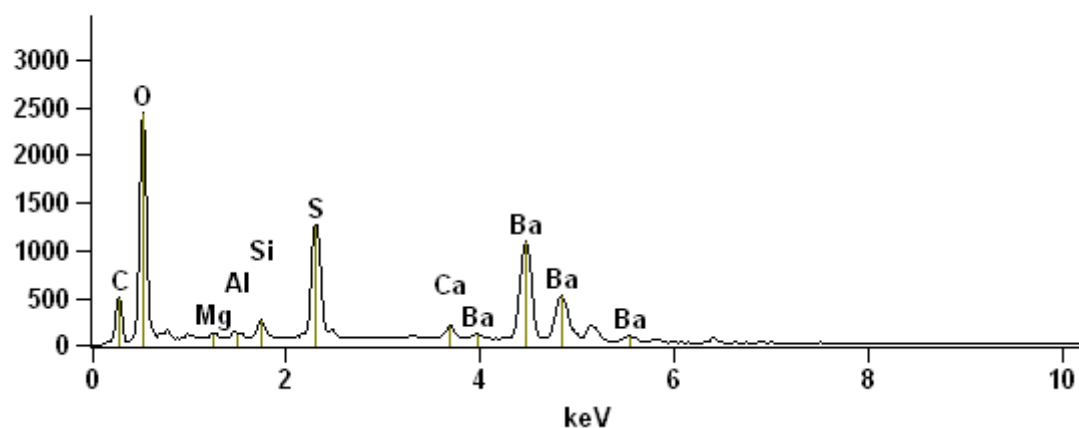
Full scale counts: 3606

Lote 1 CAB(1)_pt5



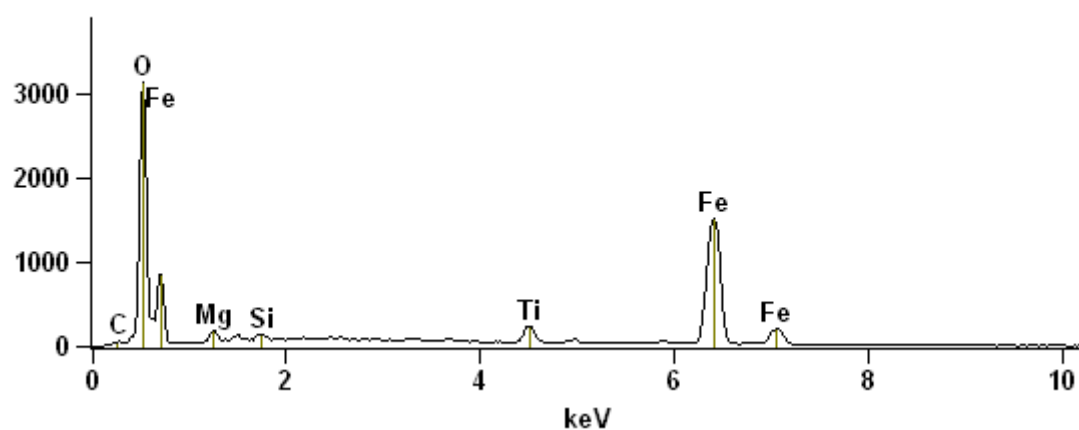
Full scale counts: 2438

Lote 1 CAB(1)_pt6



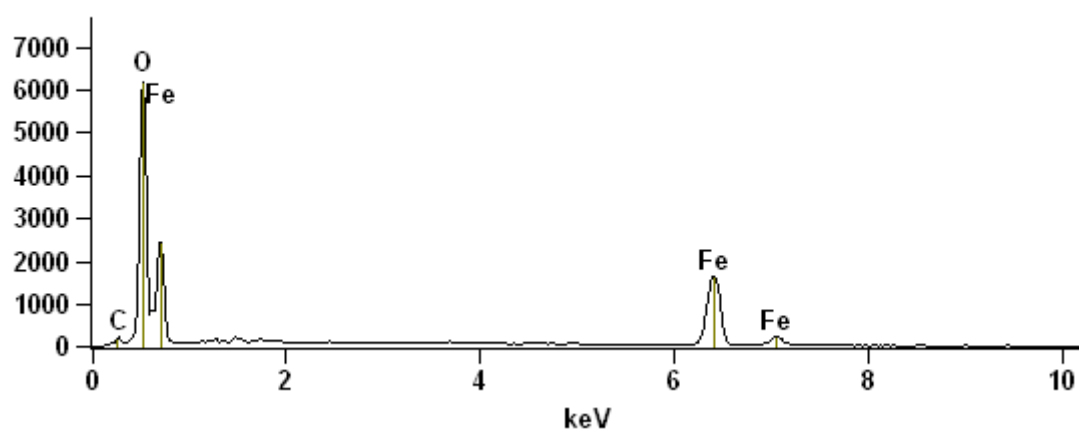
Full scale counts: 3137

Lote 1 CAB(1)_pt8



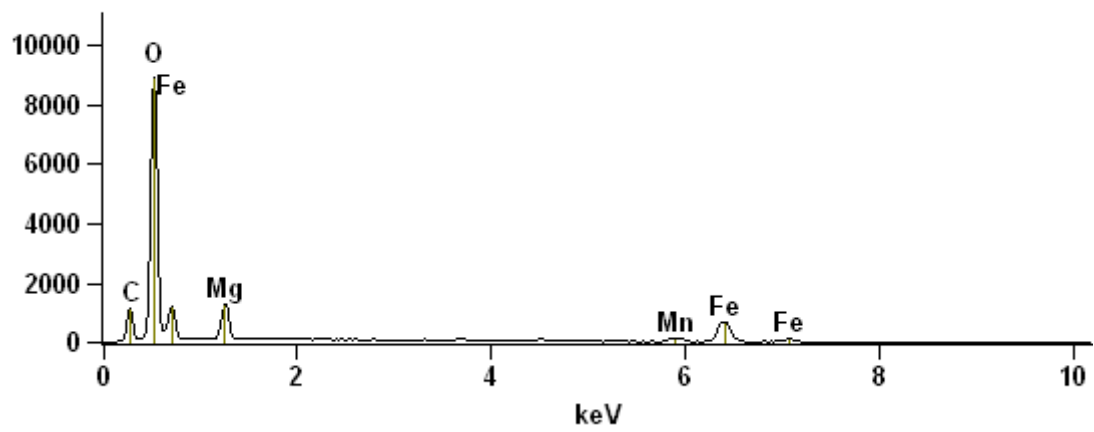
Full scale counts: 6161

Lote 1 CAB(1)_pt9



Full scale counts: 8882

Lote 1 CAB(1)_pt10



Lote 1 CAB(2)

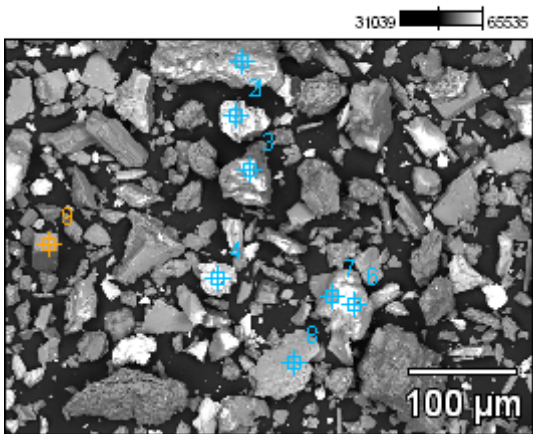


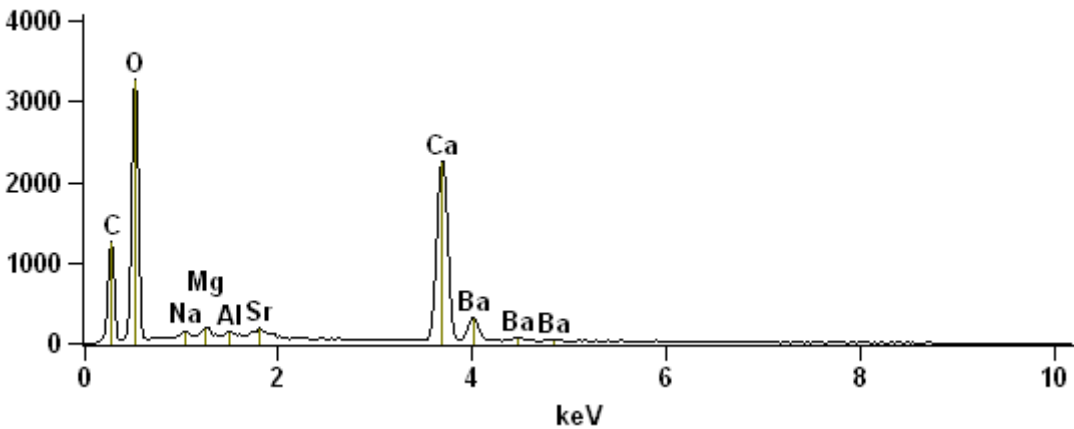
Image Name: Lote 1 CAB(2)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 250

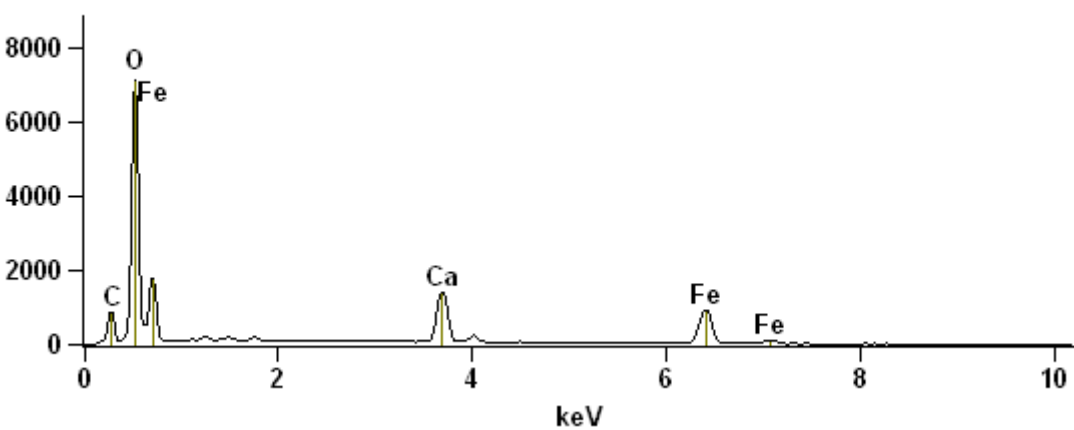
Full scale counts: 3262

Lote 1 CAB(2)_pt1



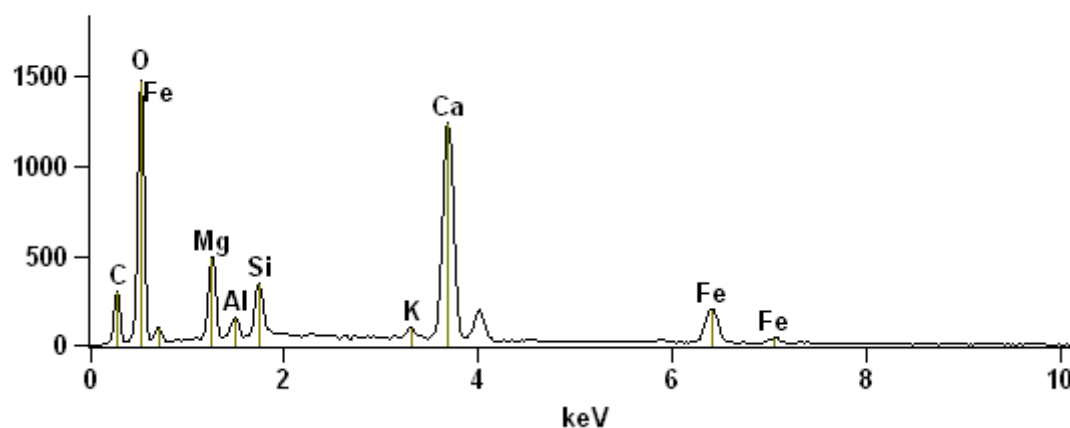
Full scale counts: 7124

Lote 1 CAB(2)_pt2



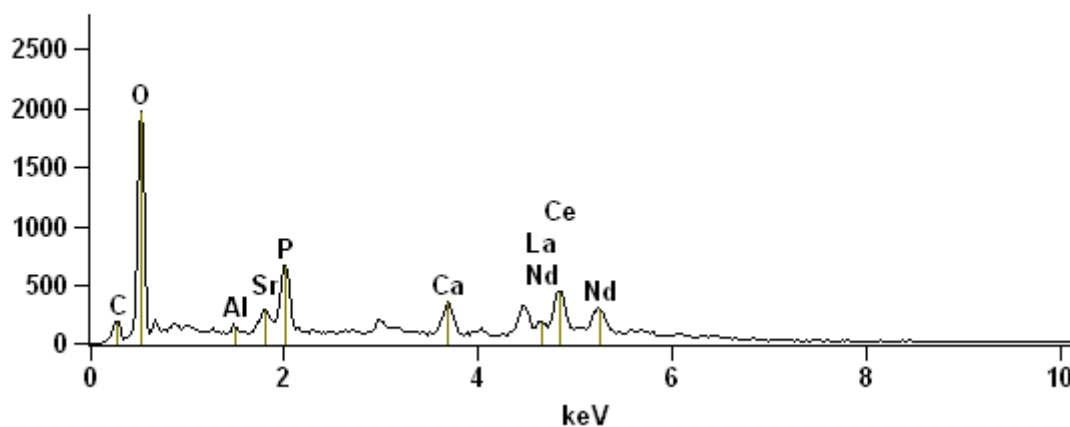
Full scale counts: 1474

Lote 1 CAB(2)_pt3



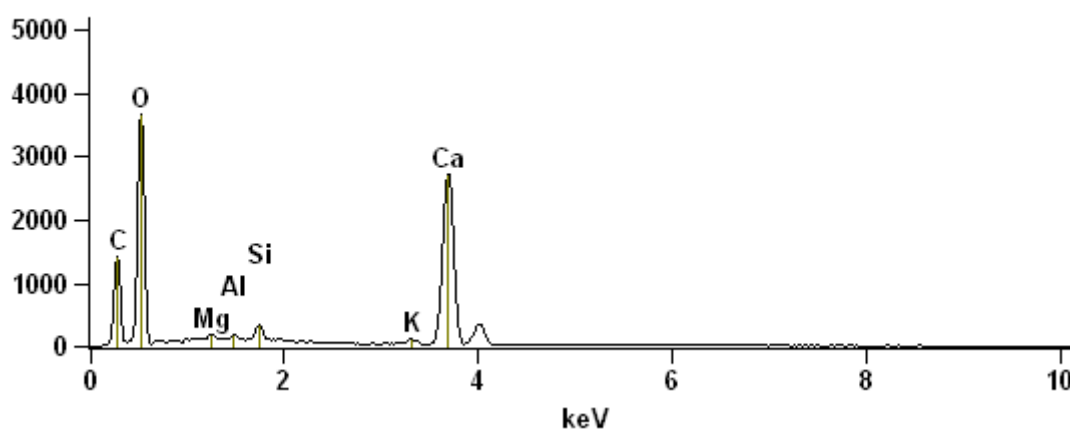
Full scale counts: 1971

Lote 1 CAB(2)_pt4



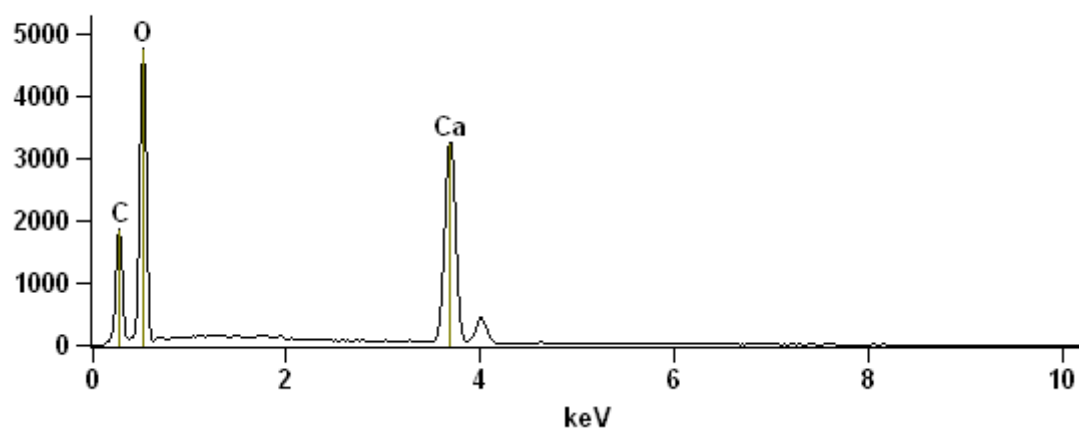
Full scale counts: 3654

Lote 1 CAB(2)_pt6



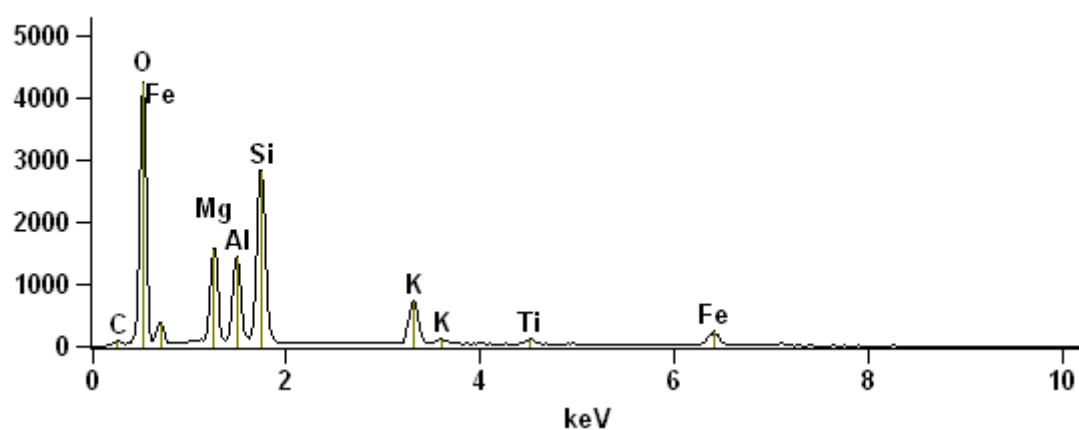
Full scale counts: 4747

Lote 1 CAB(2)_pt7



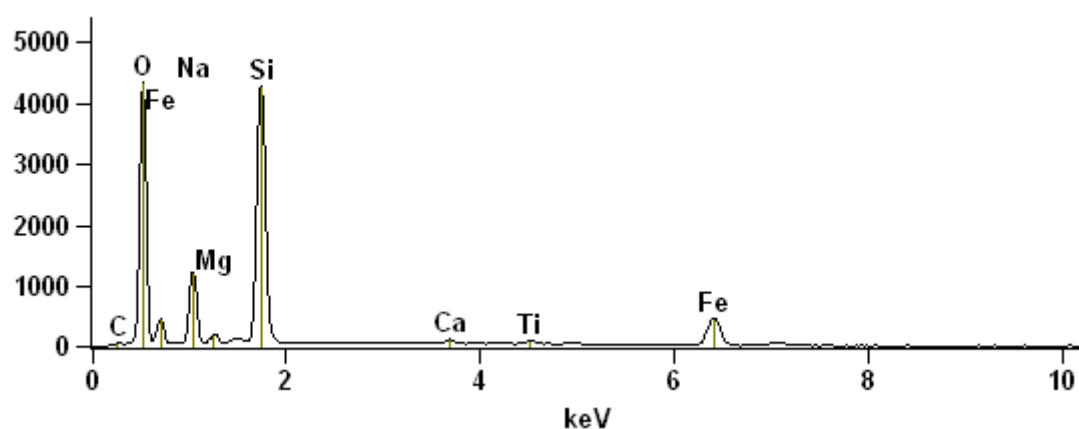
Full scale counts: 4248

Lote 1 CAB(2)_pt8



Full scale counts: 4331

Lote 1 CAB(2)_pt9



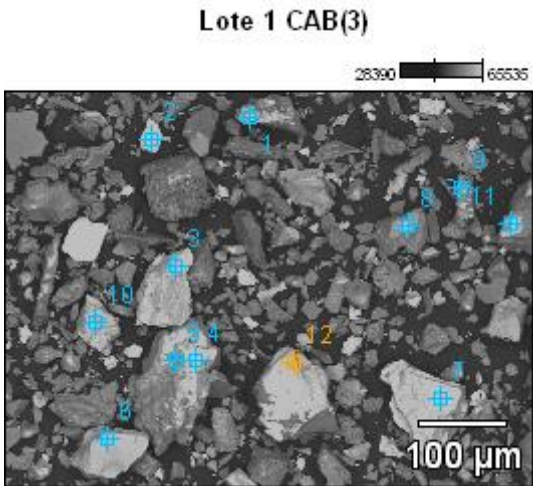


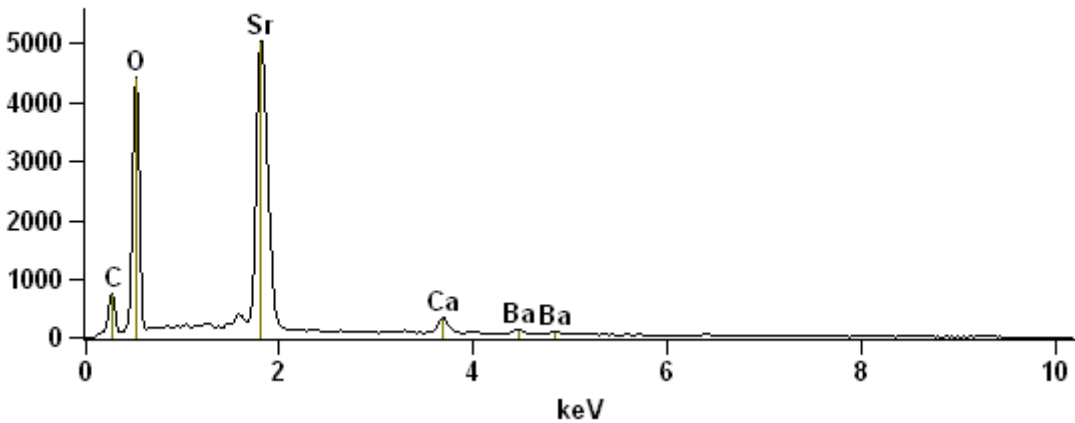
Image Name: Lote 1 CAB(3)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 200

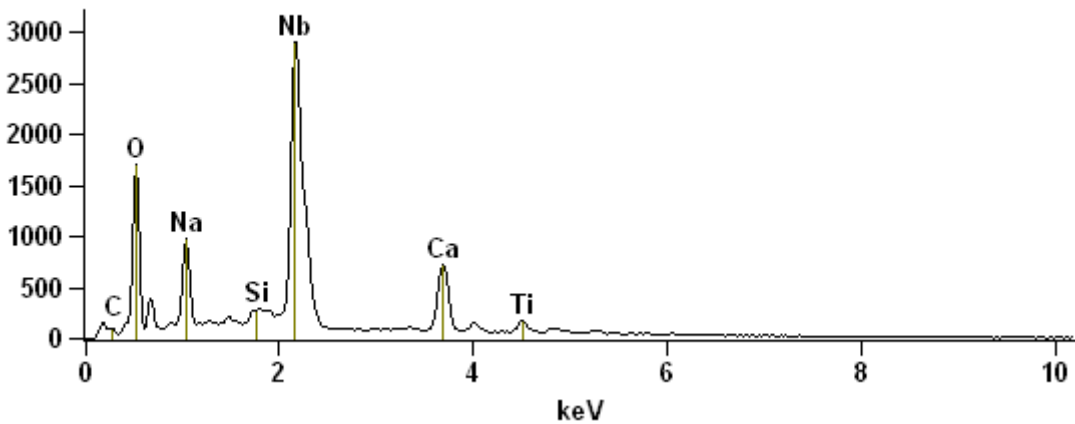
Full scale counts: 5019

Lote 1 CAB(3)_pt1



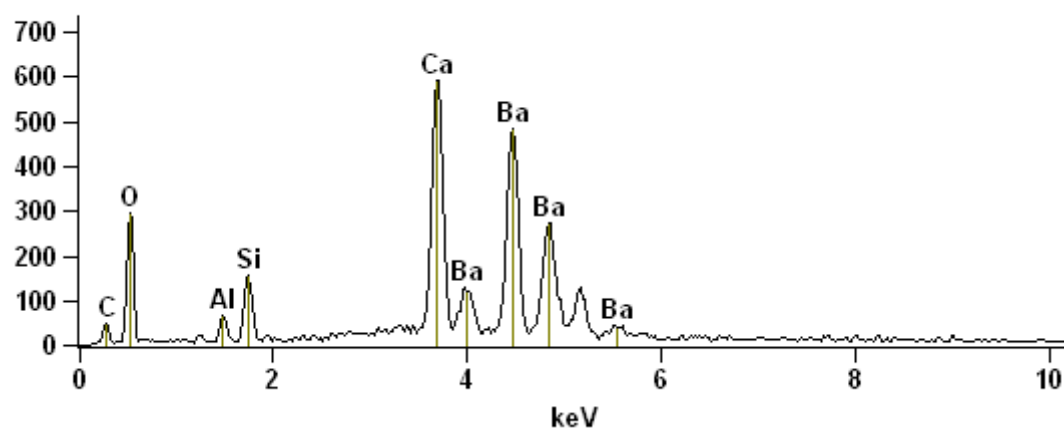
Full scale counts: 2900

Lote 1 CAB(3)_pt2



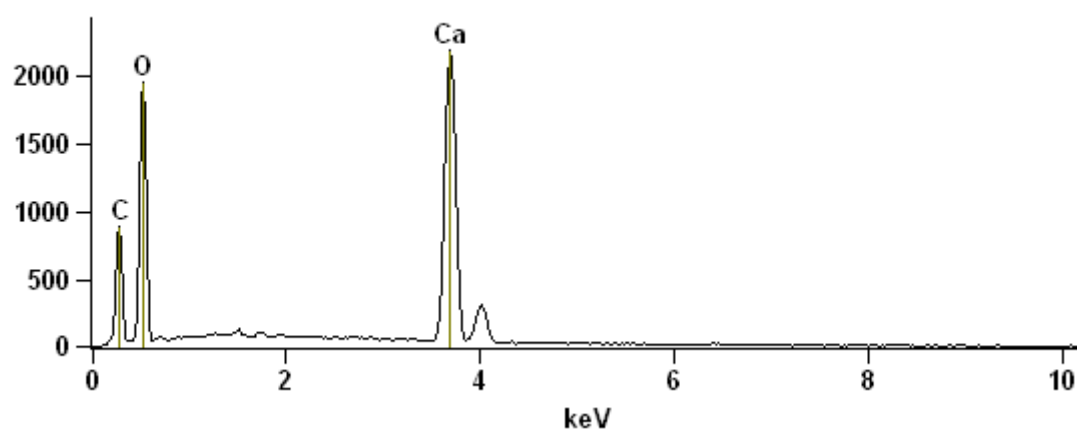
Full scale counts: 591

Lote 1 CAB(3)_pt3



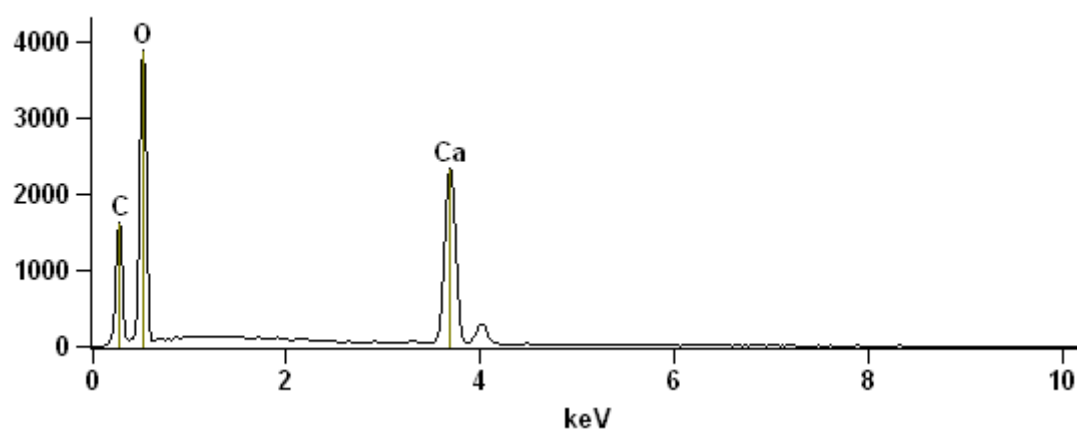
Full scale counts: 2181

Lote 1 CAB(3)_pt4



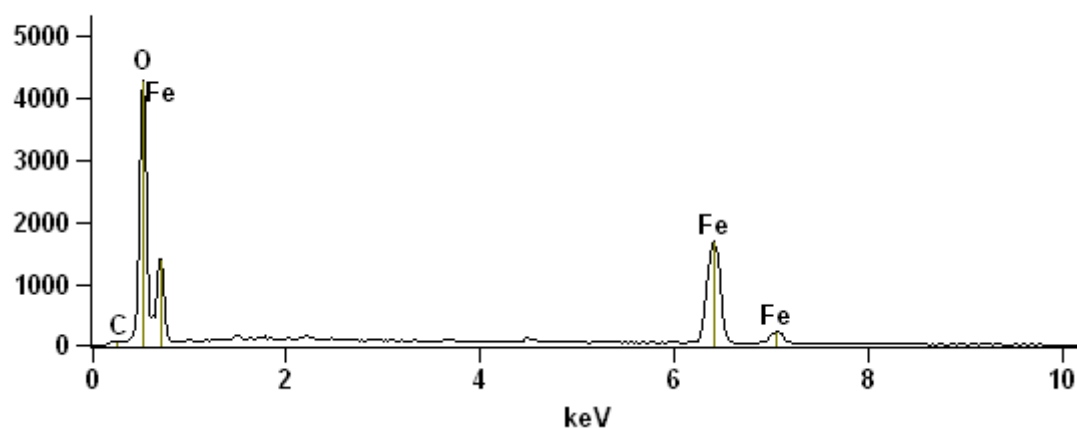
Full scale counts: 3870

Lote 1 CAB(3)_pt5



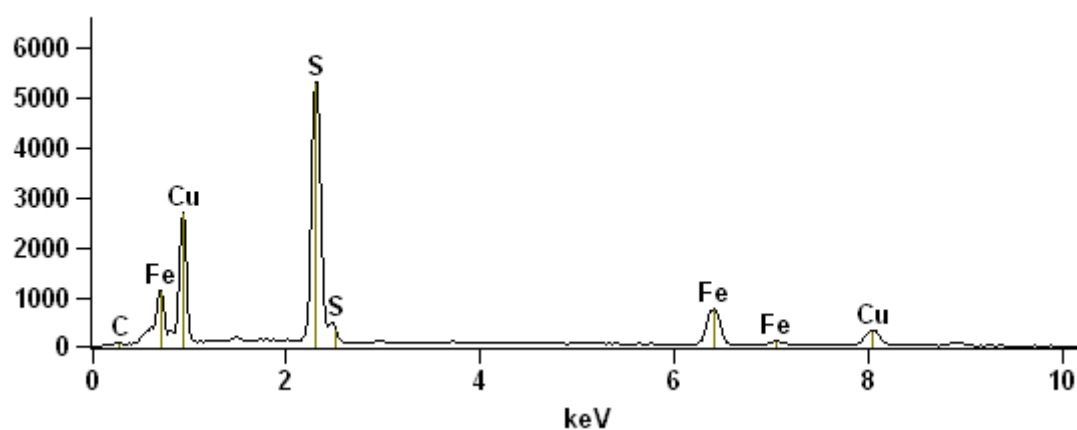
Full scale counts: 4276

Lote 1 CAB(3)_pt6



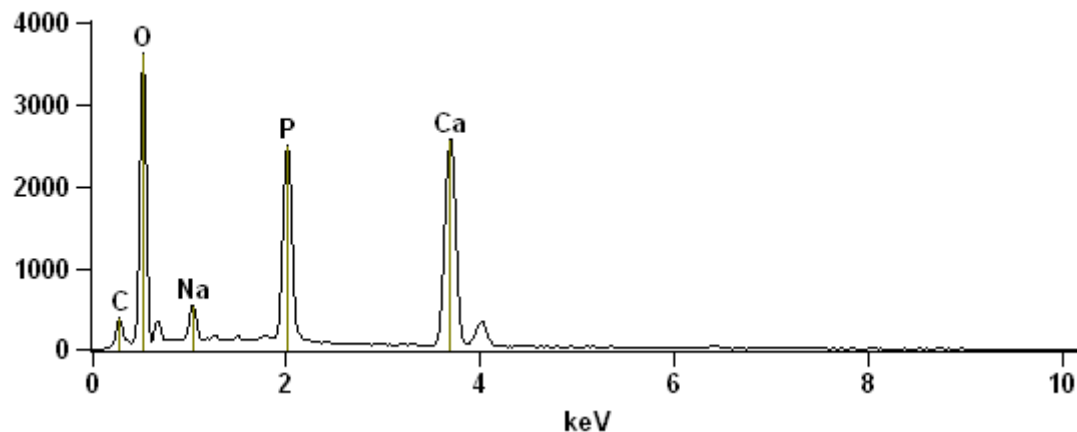
Full scale counts: 5301

Lote 1 CAB(3)_pt7



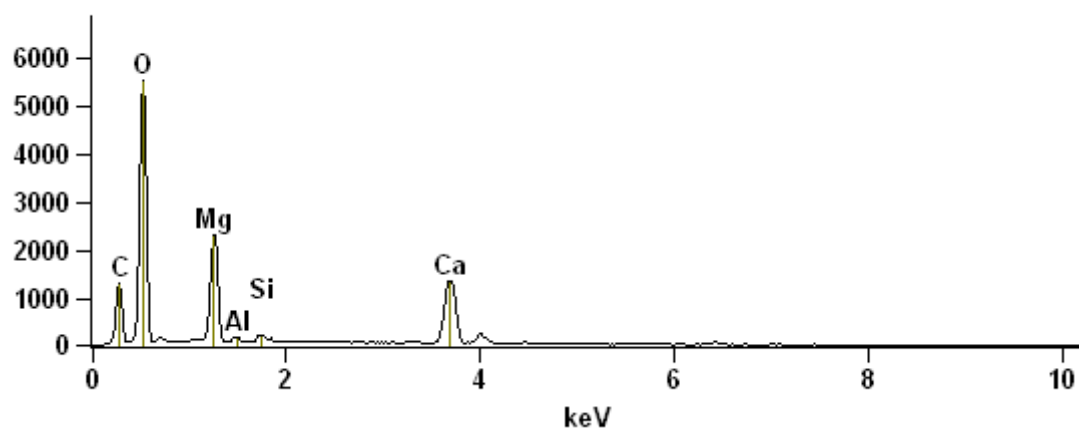
Full scale counts: 3617

Lote 1 CAB(3)_pt8



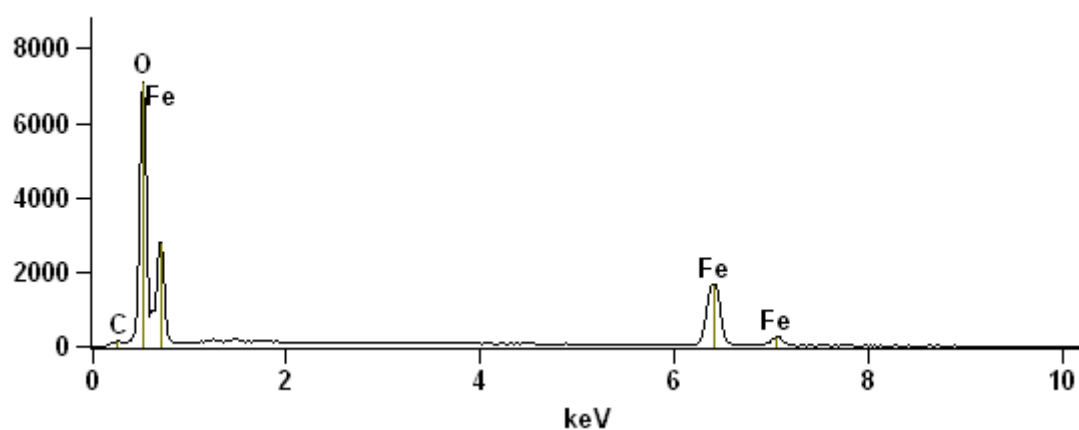
Full scale counts: 5532

Lote 1 CAB(3)_pt9



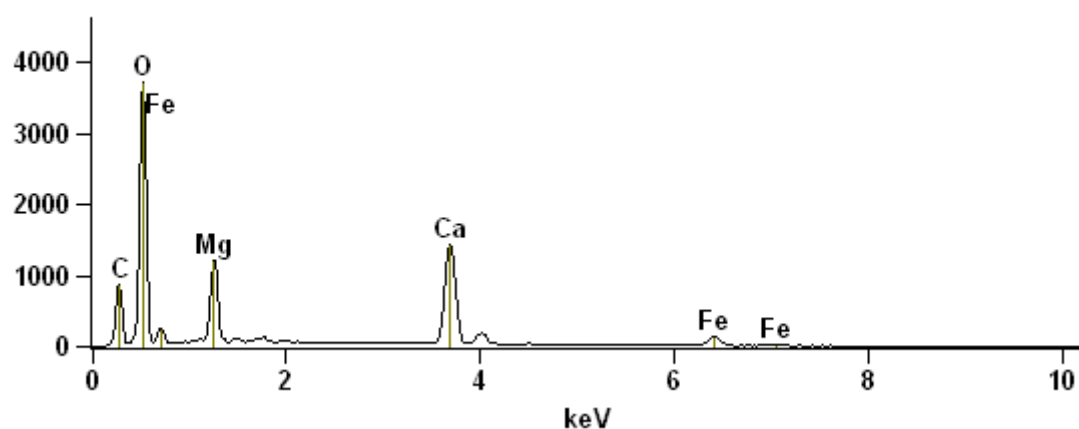
Full scale counts: 7086

Lote 1 CAB(3)_pt10



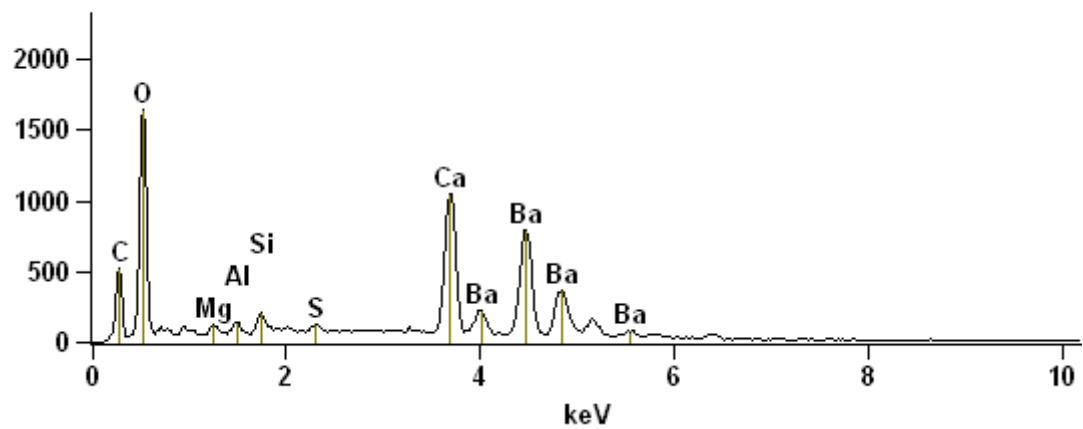
Full scale counts: 3706

Lote 1 CAB(3)_pt11



Full scale counts: 1639

Lote 1 CAB(3)_pt12



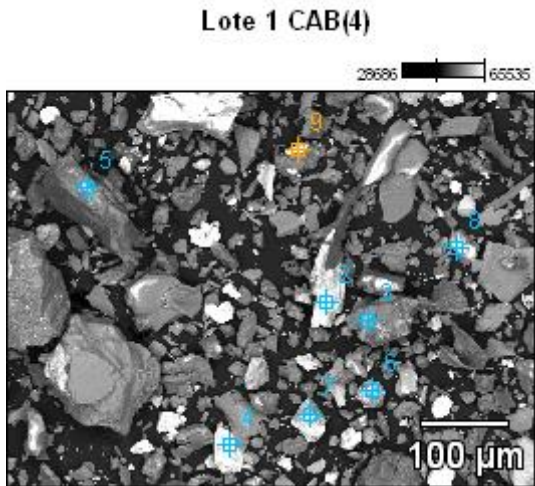


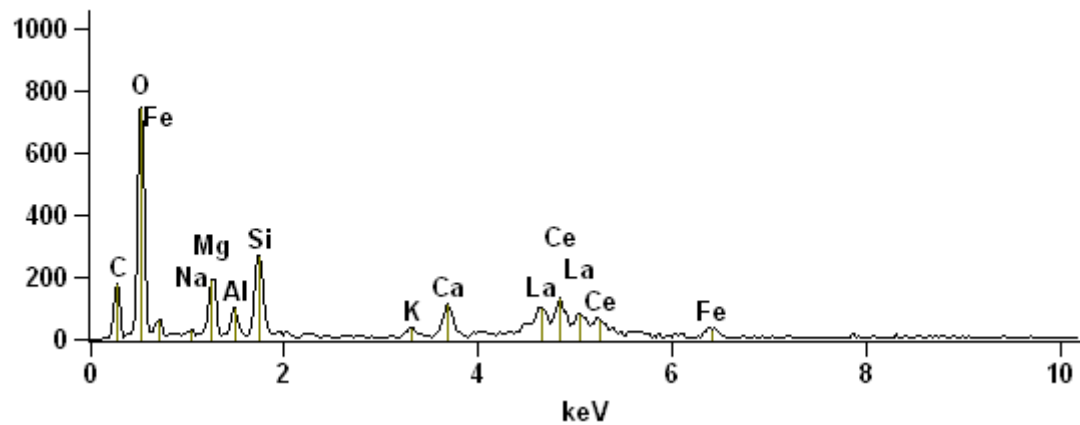
Image Name: Lote 1 CAB(4)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 200

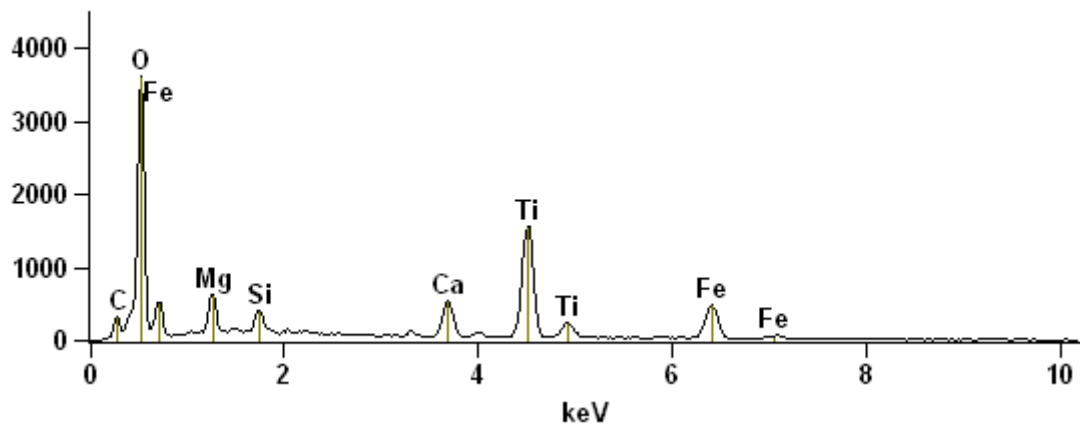
Full scale counts: 745

Lote 1 CAB(4)_pt2



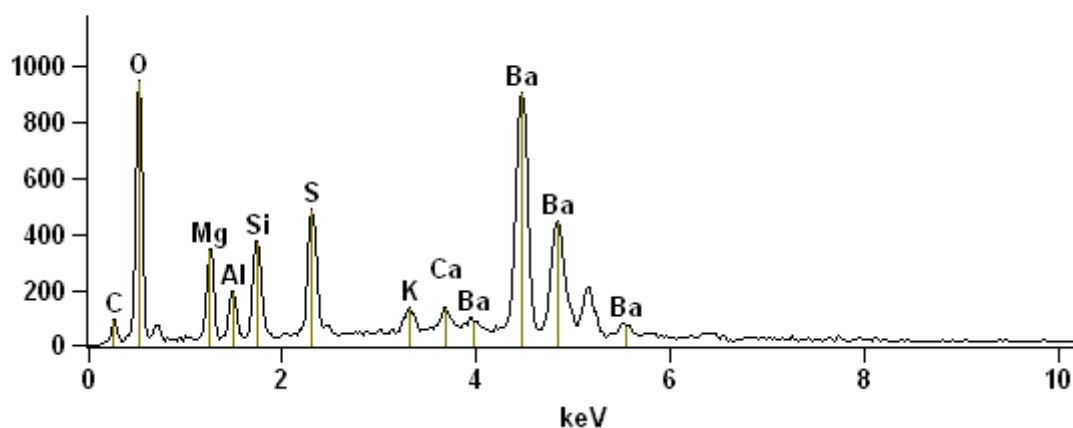
Full scale counts: 3608

Lote 1 CAB(4)_pt3



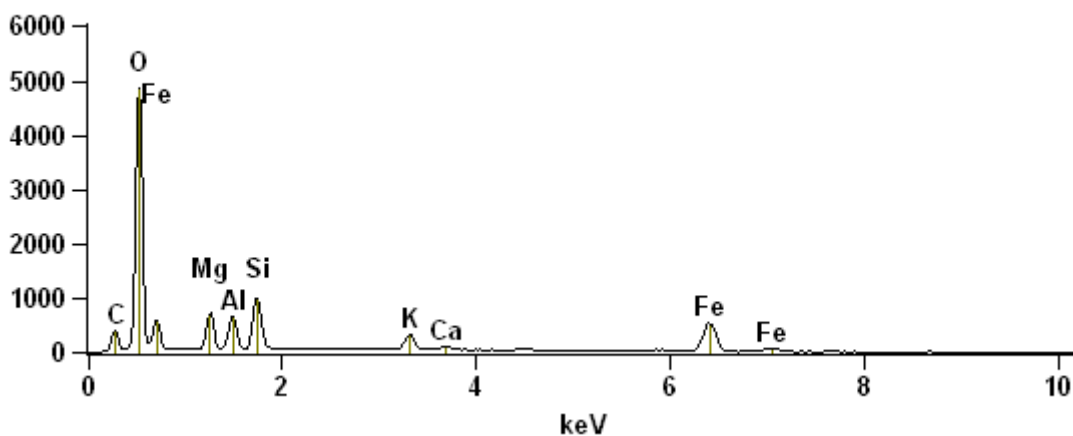
Full scale counts: 946

Lote 1 CAB(4)_pt4



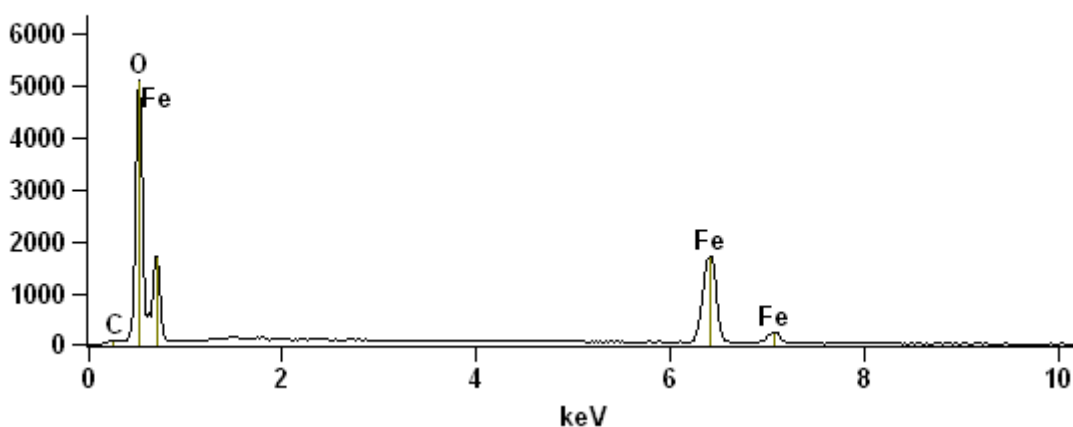
Full scale counts: 4855

Lote 1 CAB(4)_pt5



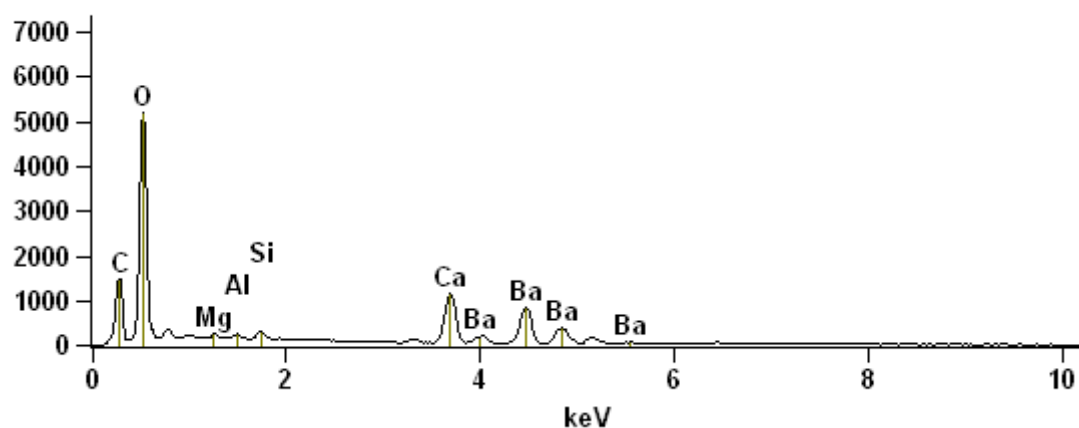
Full scale counts: 5095

Lote 1 CAB(4)_pt6



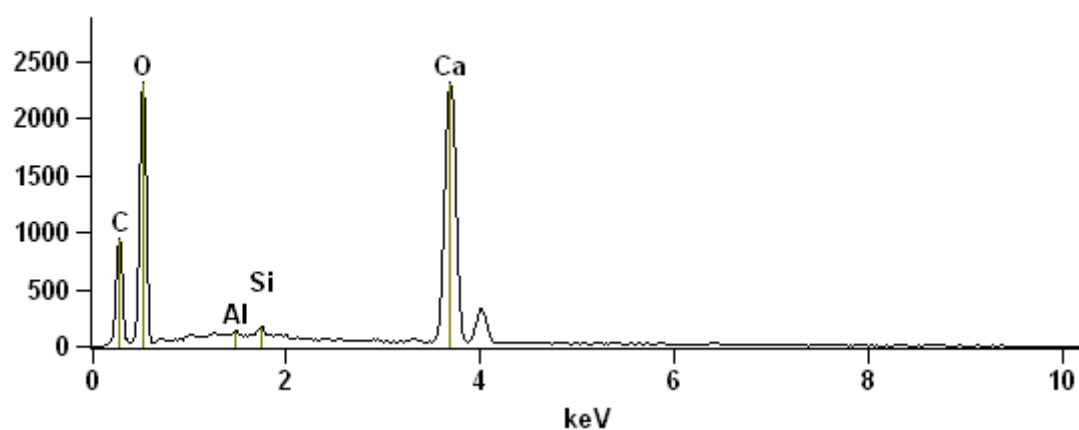
Full scale counts: 5179

Lote 1 CAB(4)_pt7



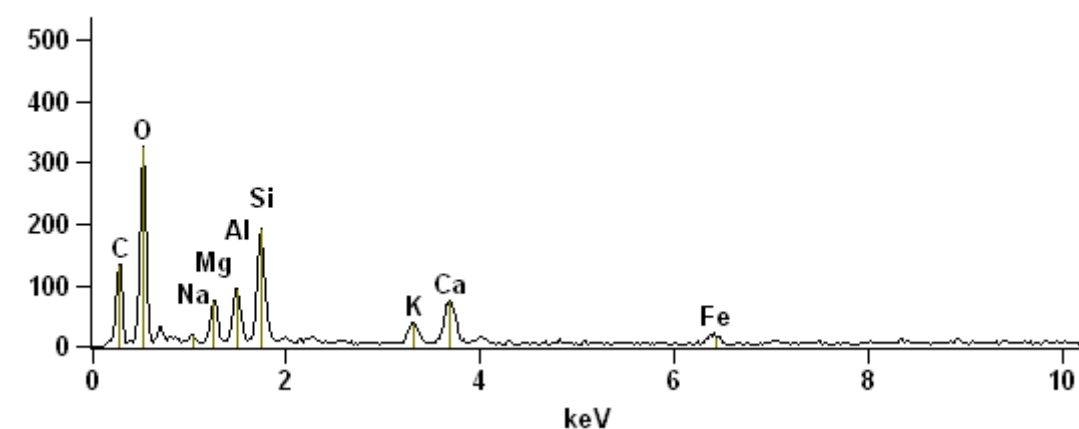
Full scale counts: 2311

Lote 1 CAB(4)_pt8



Full scale counts: 326

Lote 1 CAB(4)_pt9



Lote 1 CAB(5)

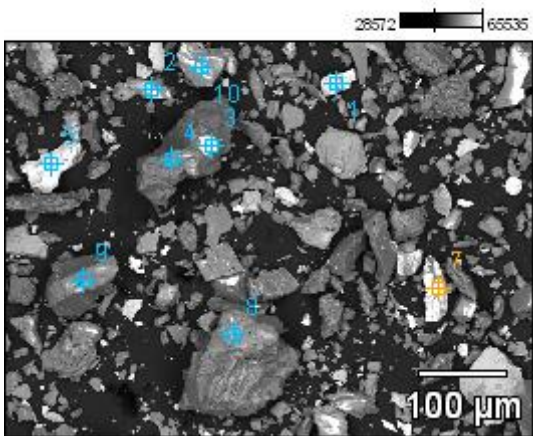


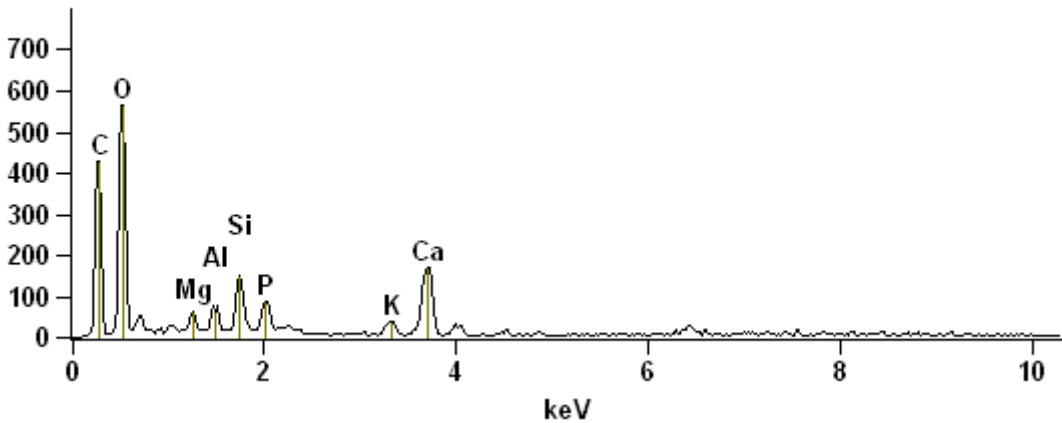
Image Name: Lote 1 CAB(5)

Accelerating Voltage: 15.0 kV

Magnification: 200

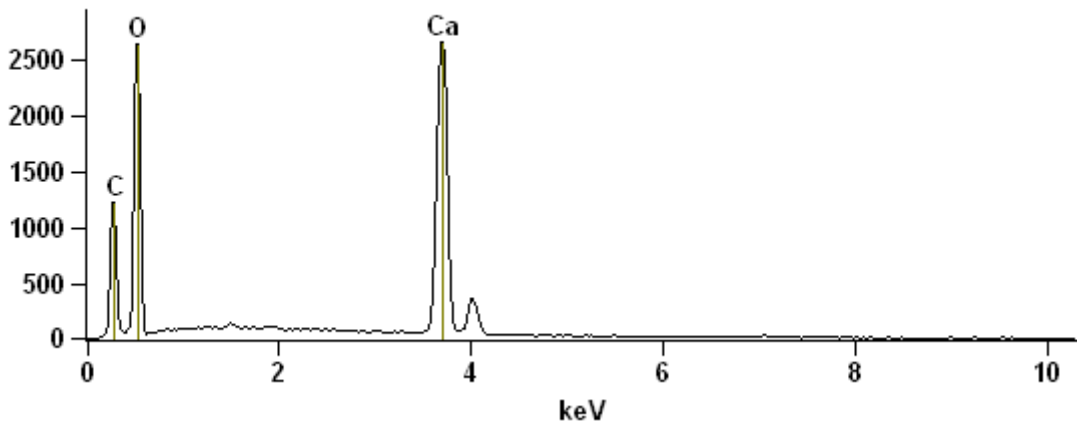
Full scale counts: 564

Lote 1 CAB(5)_pt1



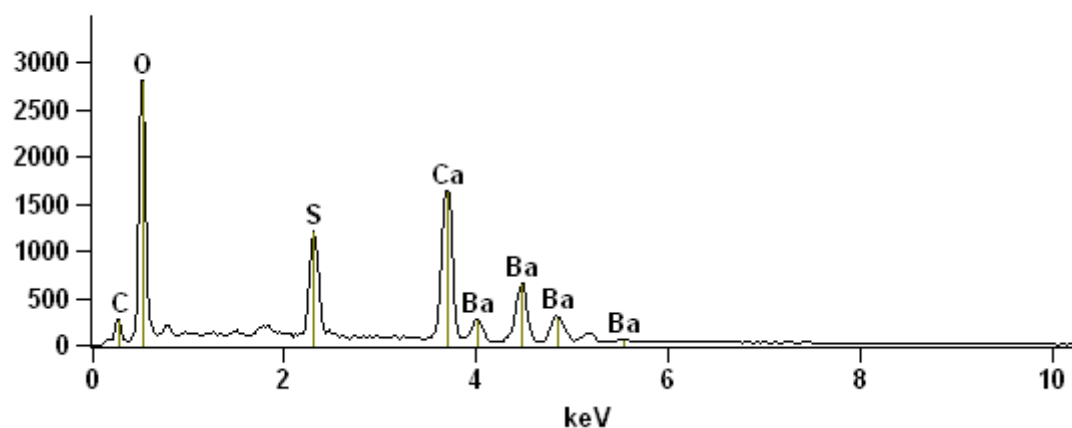
Full scale counts: 2661

Lote 1 CAB(5)_pt2



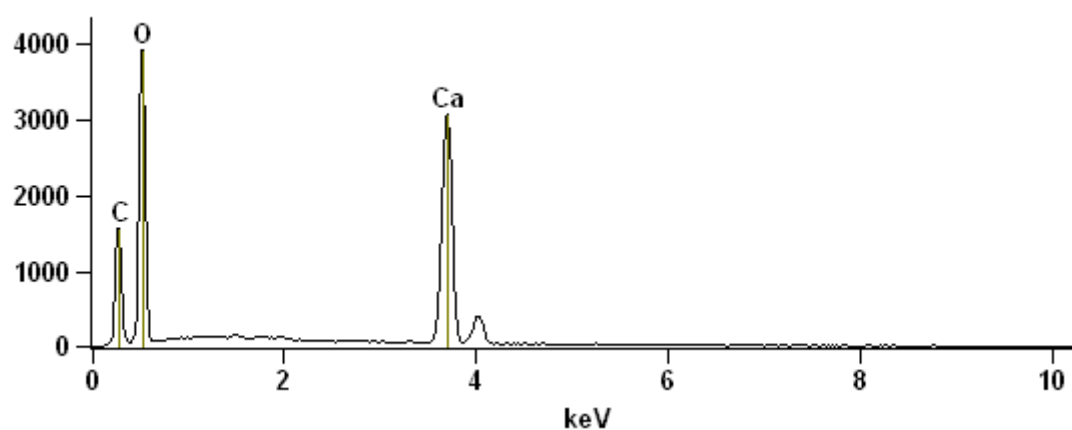
Full scale counts: 2799

Lote 1 CAB(5)_pt3



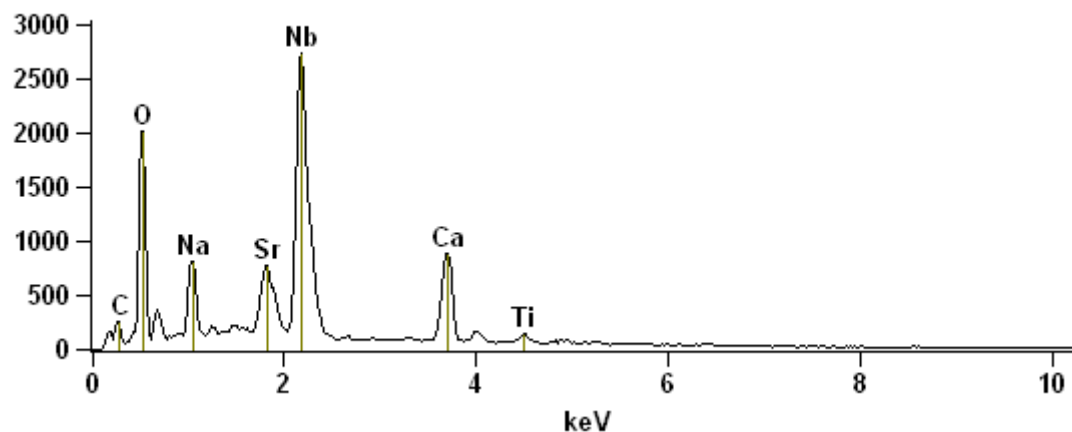
Full scale counts: 3896

Lote 1 CAB(5)_pt4



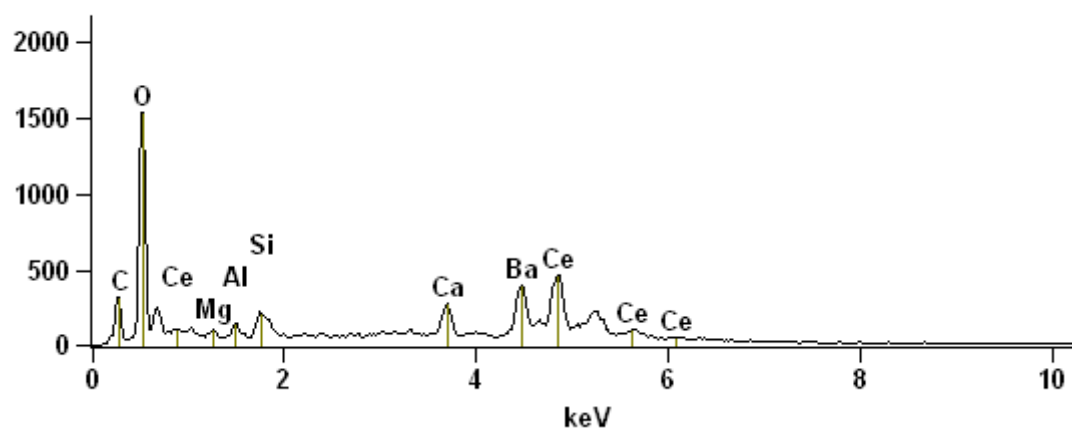
Full scale counts: 2732

Lote 1 CAB(5)_pt5



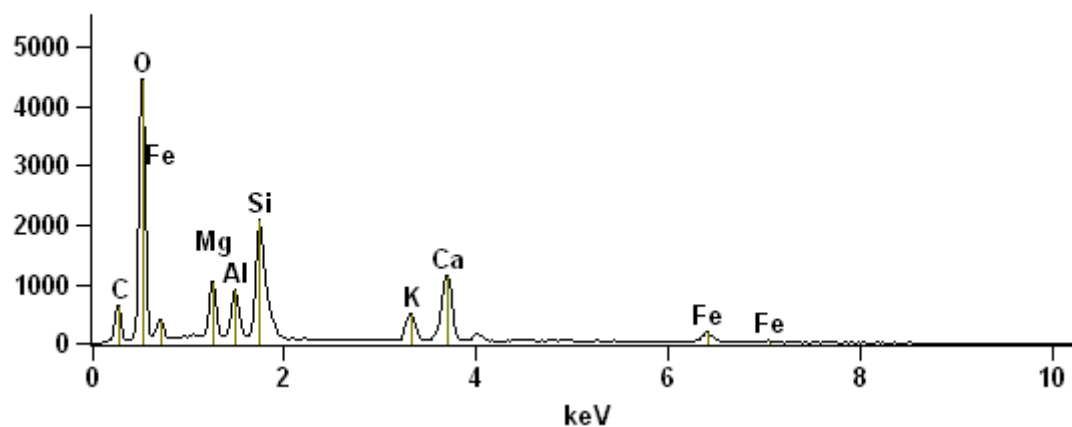
Full scale counts: 1529

Lote 1 CAB(5)_pt7



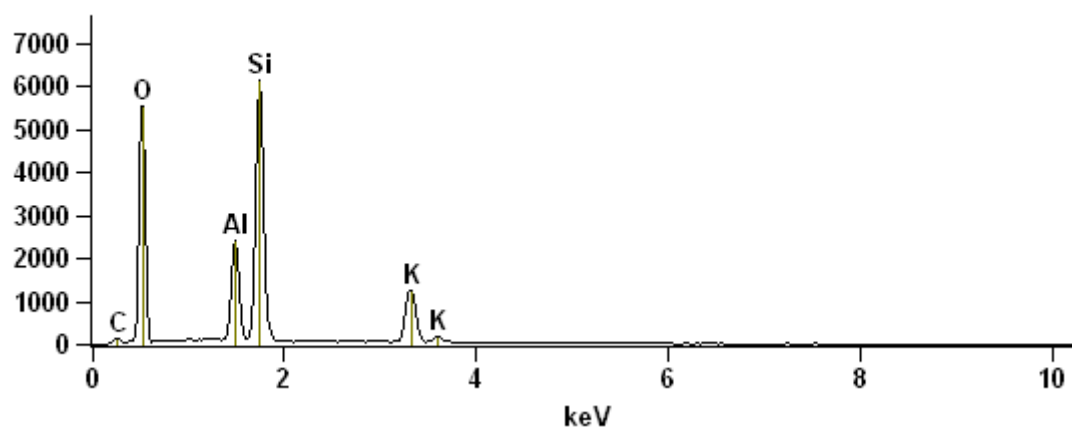
Full scale counts: 4445

Lote 1 CAB(5)_pt8



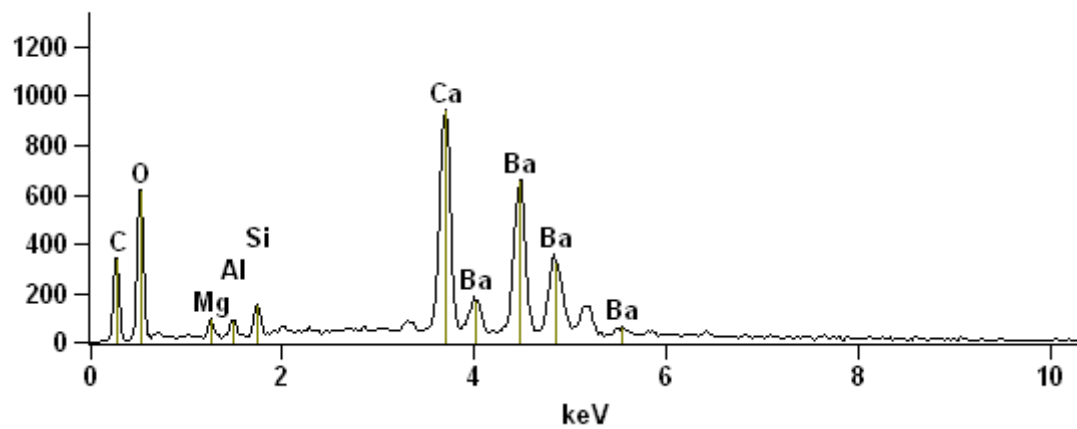
Full scale counts: 6122

Lote 1 CAB(5)_pt9



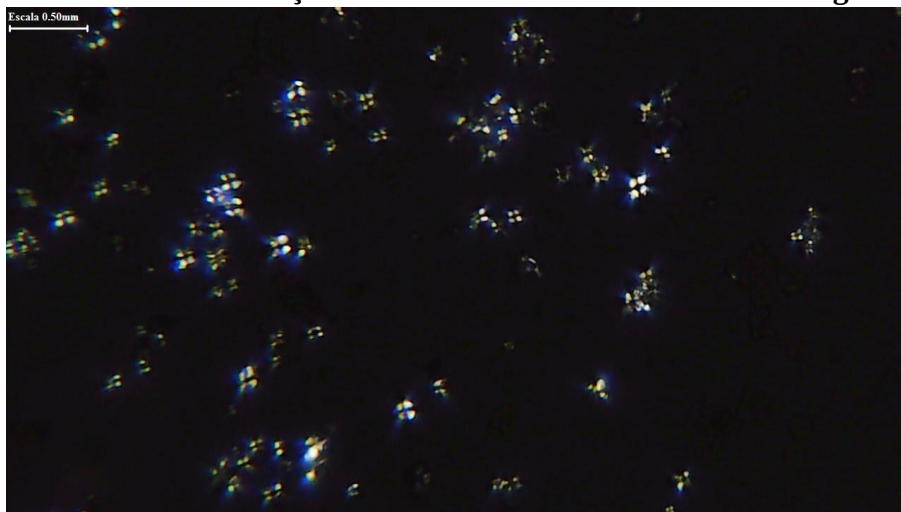
Full scale counts: 941

Lote 1 CAB(5)_pt10

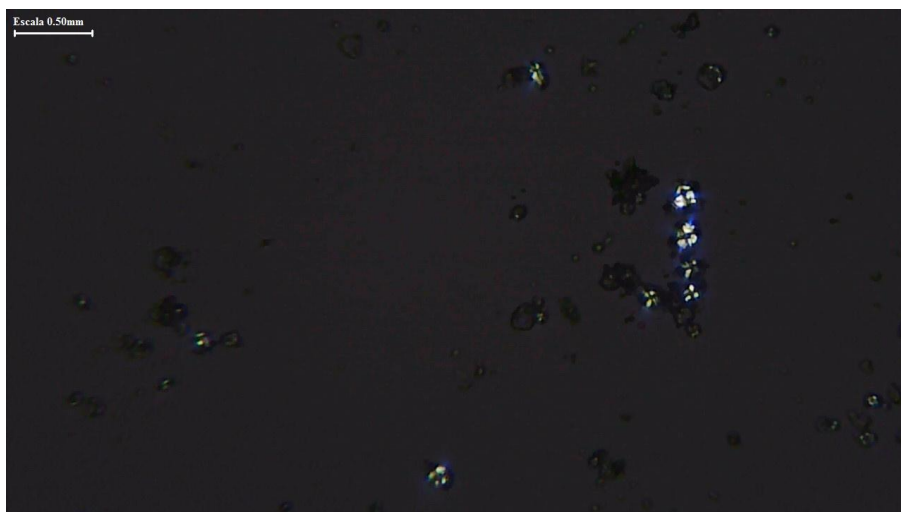


ANEXO B

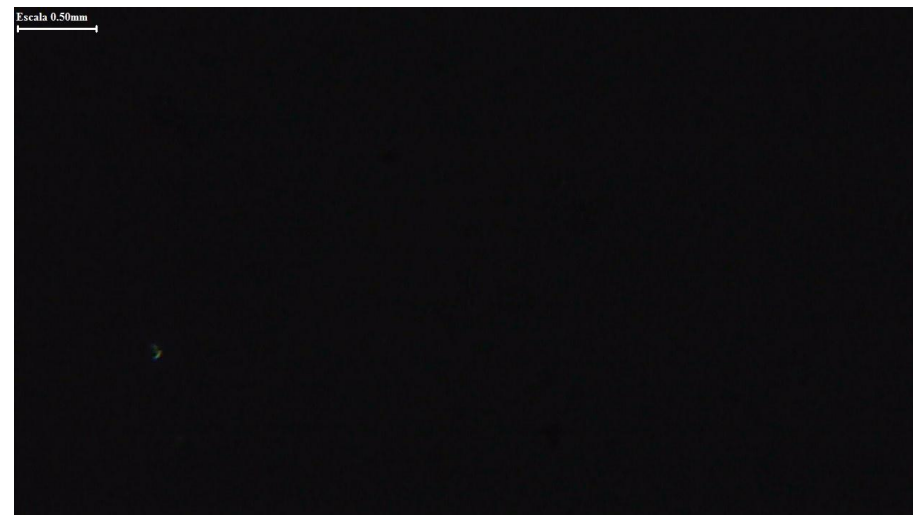
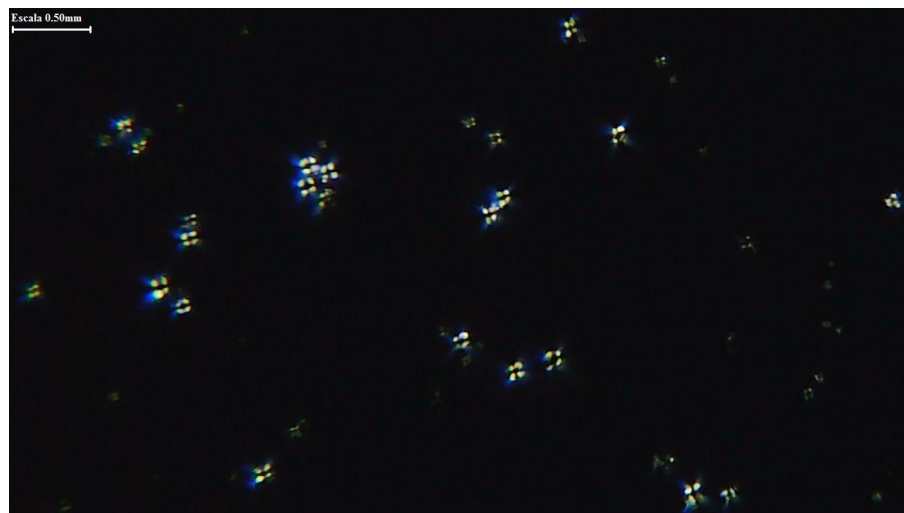
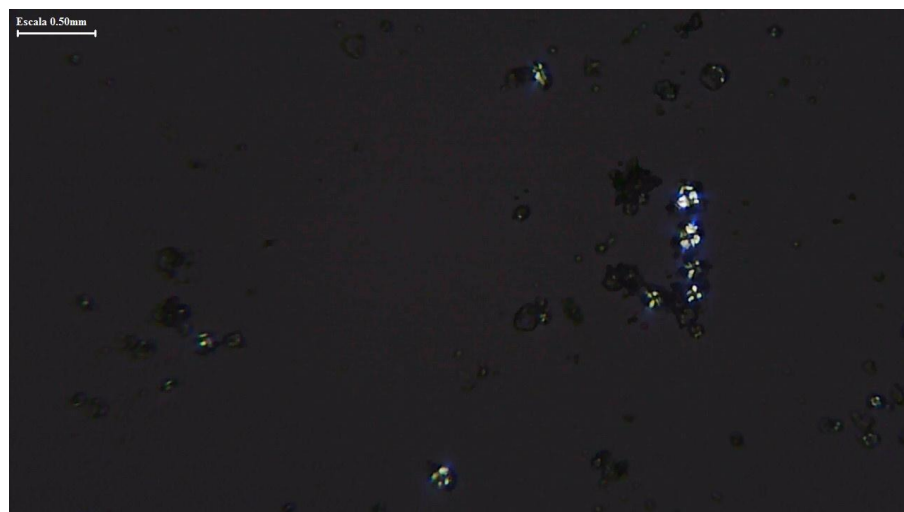
Análise das soluções das misturas das farinhas antes da gelatinização (à esquerda) e posteriormente à gelatinização (à direita)



FBFS



FBFM

**FSFM****FBFSM**

FBFM: fubá e farinha de milheto; FBFS: fubá e farinha de sorgo; FSFM: farinha de sorgo e farinha de milheto; FBFSFM: fubá de milho, farinha de sorgo e farinha de milheto.

Fonte: elaborado pelo autor

