



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)
INSTITUTO DE FÍSICA (IF)
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS

DESEMPENHO DO AMIDO DE SORGO COMO DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO
CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

CARLOS EDUARDO DOMINGUES DA MATA

CATALÃO
2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO****INSTITUTO DE FÍSICA**

Av. Dr. Lamartine Pinto de Avelar, número 1120, - Bairro Setor Universitário, Catalão/GO, CEP 75704-020
Telefone: - - <https://www.ufcat.edu.br>

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA)**TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO (TECA) PARA DISPONIBILIZAR VERSÕES ELETRÔNICAS DE TESES E DISSERTAÇÕES NA BIBLIOTECA DIGITAL DE TESES E DISSERTAÇÕES DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE CATALÃO (UFCAT)**

Na qualidade de titular dos direitos de autor, autorizo a Universidade Federal de Catalão (UFCAT) a disponibilizar, gratuitamente, por meio da Biblioteca Digital de Teses e Dissertações (BDTD/UFCAT), 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/UFCAT 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

Tese

2. Nome completo do autor

Nome: CARLOS EDUARDO DOMINGUES DA MATA

3. Título do trabalho

Título: DESEMPENHO DO AMIDO DE SORGO COMO DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

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

Concorda com a liberação total do documento: [X] SIM [] NÃO¹

[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(à) autor(a) e ao(à) 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 **ANDRE CARLOS SILVA, Coordenador(a) de Curso**, em 04/12/2023, às 12:35, 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 **Carlos Eduardo Domingues da Mata, Usuário Externo**, em 04/12/2023, às 15:03, 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.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0016409** e o código CRC **E8E61BA5**.

CARLOS EDUARDO DOMINGUES DA MATA

DESEMPENHO DO AMIDO DE SORGO COMO DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO
CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas do Instituto de Física da Universidade Federal de Catalão como requisito para obtenção do título de doutor em Ciências Exatas e Tecnológicas. Área de Concentração: Métodos da Ciência e Engenharia de Materiais. Linha de Pesquisa: Caracterização e Desenvolvimento de Moléculas e Materiais

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva

Coorientadora: Prof. Dra. Elenice Maria Schons Silva

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

Mata, Carlos Eduardo Domingues da
Desempenho do amido de sorgo como depressor na flotação catiônica reversa de minério de ferro / Carlos Eduardo Domingues da Mata. - 2023.
224, f.

Orientador: Prof. Dr. André Carlos Silva; co-orientadora Profa. Dra. Elenice Maria Schons Silva.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Catalão, Instituto de Física, Catalão, Programa de Pós-Graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, Catalão, 2023.

1. Minério de ferro. 2. Flotação. 3. Depressor alternativo. 4. Amido. 5. Sorgo. I. Silva, André Carlos, orient. II. Título.

CDU 622

ATA DE DEFESA DE TESE

Ata nº 6 da sessão de Defesa de Tese de Doutorado aluno CARLOS EDUARDO DOMINGUES DA MATA, que confere o título de Doutor em **CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLÓGICAS**, na área de concentração **Metodologia da Ciência e Engenharia de Materiais**.

Ao vinte dias do mês de novembro de dois mil e vinte três, a partir das 08:00 Hrs, em sala na forma remota pelo MS Teams (endereço <https://tinyurl.com/33btdps4>), realizou-se a sessão pública de Defesa de Tese intitulada “**DESEMPENHO DO AMIDO DE SORGO COMO DEPRESSOR NA FLOTAÇÃO CATIÔNICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO**”. Os trabalhos foram instalados pelo Orientador Professor Doutor **ANDRÉ CARLOS SILVA (UFCAT)** com a participação dos demais membros da Banca Examinadora: Professor Doutor **DENILSON DA SILVA COSTA (UNIFESPA)**, membro titular externo, Professor Doutor **CARLOS HOFFMANN SAMPAIO (UPC)**, membro titular externo, Professora Doutora **DANIELA GOMES HORTA (UNIFAL-MG)**, membro titular externo, Doutor **LUÍS CLÁUZIO DE RENNÓ MACHADO (UFMG)**, membro titular externo e Professora Doutora **ELENICE MARIA SCHONS SILVA (UFCAT)**, coorientadora. A Banca Examinadora reuniu-se em sessão secreta a fim de concluir o julgamento da Tese, 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, no **aos vinte dias do mês de novembro de dois mil e vinte três**.

TÍTULO SUGERIDO PELA BANCA



Documento assinado eletronicamente por **ANDRE CARLOS SILVA, Professor(a) do Magistério Superior**, em 21/11/2023, às 08:56, 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(a) do Magistério Superior**, em 21/11/2023, às 14:00, 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 **Carlos Hoffmann Sampaio, Usuário Externo**, em 01/12/2023, às 09:09, 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 **Daniela Gomes Horta, Usuário Externo**, em 03/12/2023, às 16:13, 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 **DENILSON DA SILVA COSTA**, **Usuário Externo**, em 04/12/2023, às 10:58, 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 **luis claudio de renno machado**, **Usuário Externo**, em 06/12/2023, às 11:46, 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.ufcat.edu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0011025** e o código CRC **86CDEB12**.

*Dedico este trabalho à minha esposa
Karinne Regis Duarte pelo companheirismo,
amor, carinho e paciência praticados ao longo
do meu doutorado.*

AGRADECIMENTOS

Após uma jornada longa e desafiadora, finalmente avisto a reta final no horizonte. O encerramento de mais uma etapa crucial em minha vida se concretiza, e isso só foi possível graças às pessoas que me apoiaram nos momentos difíceis e me incentivaram a seguir em frente. Aproveito este espaço para expressar minha profunda gratidão a todos que tornaram este sonho uma realidade.

Primeiramente, gostaria de expressar minha gratidão ao meu grande companheiro e mentor em todos os momentos da minha vida, Jesus Cristo, pois somente Ele é capaz de ouvir, no meu silêncio, os anseios da minha alma.

Gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos aos meus orientadores, amigos e padrinhos, o Professor André Carlos Silva e a Professora Elenice Maria Schons Silva. Seus ensinamentos, paciência e significativas contribuições foram fundamentais para o desenvolvimento do meu trabalho. Sentirei saudades dos cafés de Itabirito e da Alemanha compartilhados durante nossos cafés da tarde.

Agradeço a toda a equipe do LaMPPMin pelo apoio inestimável na realização dos meus experimentos, pela disponibilidade da estrutura física necessária e pelas amizades que cultivei ao longo da minha estadia no laboratório. Quero destacar, em particular, meus amigos de pós-graduação, Francioli, Luís, Ramon, Leonardo e Neilton, que compartilharam os desafios e as dificuldades que surgiram durante nossa jornada como pesquisadores em formação. Essas amizades são preciosas e perdurarão ao longo da vida. Também quero agradecer aos alunos de iniciação científica Paulo e Rodrigo que me acompanharam e auxiliaram muito na execução dos ensaios em laboratório.

Desejo expressar minha profunda gratidão à minha esposa, Karinne, pelo carinho e compreensão que ela demonstrou nos momentos de dificuldade que enfrentamos juntos, especialmente durante a pandemia de COVID-19. Sem você, eu não teria encontrado a força necessária para prosseguir com sucesso em meu doutorado. Amo muito você!

Agradeço à toda a minha família, com um reconhecimento especial para minha mãe, meu pai, minhas avós e minhas irmãs. Vocês estiveram sempre ao meu lado, me apoiando, mesmo quando a distância física nos separava. Foi o apoio e o amor de vocês que me deram a força necessária para continuar nesta jornada.

Gostaria de expressar meus agradecimentos à empresa Anglo American, com um agradecimento especial ao Engenheiro Luís Cláuzio de Rennó Machado. Suas valiosas contribuições, desde o compartilhamento de informações sobre o processo de produção da empresa até a disponibilização de amostras para a realização dos ensaios e a condução das análises químicas, foram fundamentais para o desenvolvimento deste trabalho. O suporte contínuo fornecido foi extremamente apreciado e contribuiu significativamente para a conclusão deste projeto.

Agradeço à empresa Ouro Verde pelo apoio financeiro essencial, pelo fornecimento de insumos e pela valiosa parceria ao longo deste projeto.

Também desejo agradecer à Professora Andréia Bicalho Henriques por sua orientação e apoio na análise das amostras de minério, bem como ao Centro de Microscopia da UFMG pelos serviços prestados.

Quero expressar meus agradecimentos à Professora Daniela e ao Professor José Aurélio pelas valiosas contribuições feitas durante a minha banca de qualificação. Suas sugestões foram extremamente úteis e contribuíram significativamente para o aprimoramento do meu trabalho.

Por fim, desejo agradecer ao CNPq pela bolsa concedida durante os quatro anos do meu doutorado. Espero que este órgão continue desempenhando seu importante papel de apoio à ciência e tecnologia em nosso país, valorizando cada vez mais os cientistas que dedicam seus esforços diários para o desenvolvimento da sociedade brasileira.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO.....	19
Capítulo 2 - OBJETIVOS.....	22
2.1 Objetivo geral.....	22
2.2 Objetivos específicos.....	22
Capítulo 3 - REVISÃO DA LITERATURA.....	23
3.1 Minerais portadores de ferro.....	23
3.2 Geologia e mineralogia dos depósitos de ferro de Minas Gerais.....	27
3.3 Considerações econômicas e mercadológicas do minério de ferro.....	34
3.4 Beneficiamento de minério de ferro.....	36
3.5 Fundamentos da flotação.....	38
3.5.1 Reagentes de flotação.....	42
3.5.2 Circuitos de flotação.....	48
3.5.3 Ensaio laboratoriais de flotação.....	49
3.6 Sistemas de reagentes empregados na flotação de minério de ferro.....	53
3.6.1 Flotação aniônica direta dos óxidos de ferro.....	53
3.6.2 Flotação aniônica reversa do quartzo.....	54
3.6.3 Flotação catiônica reversa do quartzo.....	55
3.7 Coletores catiônicos (aminas).....	59
3.8 Amido.....	61
3.8.1 Estrutura e composição dos amidos.....	62
3.8.2 Amido de milho.....	74
3.8.3 Amido de sorgo.....	76
3.8.4 Propriedades físico-químicas dos processos de gelatinização e retrogradação.....	77
3.9 Amido como depressor na flotação de minérios: estado da arte.....	89

3.10 Descrição do processamento do minério de ferro da jazida da Serra do Sapo...	104
Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS	107
4.1 Preparação das amostras de minério	108
4.1.1 Separação magnética	109
4.2 Caracterização do minério	110
4.2.1 Análise granulométrica.....	110
4.2.2 Análise mineralógica	111
4.2.3 Análise de imagens	111
4.2.4 Análise química	112
4.2.5 Determinação das massas específicas.....	113
4.3 Preparação e caracterização dos depressores	113
4.3.1 Farinha e amido de sorgo.....	114
4.3.2 Farinha e amido de milho	116
4.3.3 <i>Gritz</i> de milho.....	117
4.3.4 Gelatinização dos depressores	117
4.4.3 Teor de lipídeos	117
4.4.4 Morfologia e integridade dos grânulos – gelatinização química.....	119
4.4 Ensaio de flotação em bancada	121
4.4.1 Análise dos resultados de flotação.....	128
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO	130
5.1 Análise granulométrica	130
5.2 Análise química e estimativas das massas específicas	134
5.3 Difração de raios X (DRX)	138
5.4 Análise de imagens (lupa eletrônica e MEV/EDS)	142
5.5 Mineral Liberation Analyzer (MLA)	146
5.6 Teor de lipídeos dos depressores	155
5.7 Microscopia ótica do amido de sorgo	156

5.8 Resultados da flotação	161
5.8.1 Propriedades da água.....	162
5.8.2 Primeira etapa: variação do tempo de flotação.....	164
5.8.3 Segunda etapa: variação do tipo de depressor.....	169
5.8.4 Terceira etapa: variação da dosagem de depressor e pH.....	175
5.8.5 Quarta etapa: variação da relação mássica de amido:NaOH na gelatinização.....	185
5.8.6 Quinta etapa: ensaios <i>Cleaner</i>	192
Capítulo 6 - CONCLUSÕES.....	198
Capítulo 7 - SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	202
REFERÊNCIAS.....	204
APÊNDICE A.....	224

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Estrutura cristalina da hematita.....	24
Figura 3.2 - Formação de carga superficial nos óxidos de ferro em solução: a) Representação dos sítios iônicos de Fe e O; b) Reações com OH ⁻ e H ⁺ em pH maior e menor do que o PIE do mineral e; c) Cargas positivas e negativas resultantes nos sítios iônicos.	25
Figura 3.3 - Exemplares de (a) hematita especular (especularita), (b) martita, (c) magnetita octaédrica e (d) goethita.	27
Figura 3.4 - Localização das principais províncias ferríferas do estado de Minas Gerais: A) Quadrilátero Ferrífero; B) Conceição do Mato dentro; e C) Nova Aurora.	29
Figura 3.5 - Sequência dos grupamentos pertencentes a província ferrífera de Conceição do Mato Dentro (mapeamento geológico simplificado).....	32
Figura 3.6 - Contato entre camadas de HM, itabirito e capeamento laterítico (canga).	34
Figura 3.7 - Produção brasileira e mundial de minério de ferro de 1930 a 2019.	35
Figura 3.8 - Distribuição do valor comercializado entre os bens minerais produzidos no Brasil em 2019.	35
Figura 3.9 - Proporção entre os bens minerais semimanufaturados exportados pelo Brasil em 2020.	36
Figura 3.10 - Princípios da flotação (direta) em uma célula mecânica.	40
Figura 3.11 - a) ângulo de contato (θ) e as tensões envolvidas nas interfaces sólido/gás/água; b) Representação convencional do ângulo de contato.	41
Figura 3.12 - Classificação dos reagentes de flotação.....	43
Figura 3.13 - Classificação dos coletores ionizáveis segundo o grupo funcional e sua aplicação.	44
Figura 3.14 - Esquema genérico de um circuito de flotação.	48
Figura 3.15 - Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado.....	50
Figura 3.16 - Célula de Fuerstenau.....	50
Figura 3.17 - Célula de flotação em bancada com injeção de ar comprimido.	51
Figura 3.18 - Resultados da flotação em termos a) do teor de SiO ₂ no concentrado em função da recuperação de ferro e b) recuperação global em função do teor de ferro na alimentação.	57
Figura 3.19 - Distribuição das espécies de dodecilamina em função do pH do meio à uma concentração total de 4×10^{-5} M.	60

Figura 3.20 - Representação esquemática de um grânulo nativo de amido e sua respectiva imagem observada em microscópio ótico de luz polarizada. O hilum está posicionado no cruzamento da “cruz de malta”.....	63
Figura 3.21 - Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) geradas no MEV dos grânulos da farinha (a) e amido de sorgo (b).....	63
Figura 3.22 - Imagens de elétrons secundários geradas no MEV dos grânulos do amido de milho com aumento de 1000x (a) e 2000x (b).....	64
Figura 3.23 - Disposição dos componentes estruturais no interior do grânulo de amido.....	64
Figura 3.24 - Imagens de microscópio ótico de luz polarizada de grânulos de amido de sorgo a 25 °C (a) e amido de batata tratada com iodo.	65
Figura 3.25 - Estrutura interna de diferentes espécies de amido analisadas por distintas técnicas de microscopia.....	66
Figura 3.26 - Unidade estrutural do monômero α -D-glicopiranoose. Projeção (a) e modelo conformacional (b).	67
Figura 3.27 - Cadeias lineares de amilose (projeção) conectadas por ligações α -1,6 para formação das cadeias ramificadas de amilopectina.....	68
Figura 3.28 - Modelo conformacional da estrutura ramificada da amilopectina.....	68
Figura 3.29 - Disposição helicoidal da molécula de amilose.	69
Figura 3.30 - Desenho esquemático da estrutura de dupla hélice da amilose. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio.	70
Figura 3.31 - Representação esquemática do modelo de agrupamento da amilopectina.	72
Figura 3.32 - Categoria das cadeias de amilopectina.	73
Figura 3.33 - Difratoograma padrão dos três polimorfos da amilopectina.....	73
Figura 3.34 - Difratoograma de raios x do amido de sorgo (a) e as áreas da porção cristalina destacadas em cinza, estimadas pelo método de Brükner (b) e Frost (c).	74
Figura 3.35 - Estruturas presentes no grão de milho.	75
Figura 3.36 - Estruturas presentes no grão de sorgo.....	77
Figura 3.37 - Mecanismo de interação entre as moléculas de amilose e amilopectina com as respectivas ligações de hidrogênio (linha vermelha tracejada) no processo de gelatinização.	79
Figura 3.38 - Representação das interações entre as moléculas de água, amilose (AY) e as cadeias curtas A e B1 da amilopectina (AP) durante a gelatinização.	80
Figura 3.39 - Análise das propriedades térmicas do amido de sorgo via DSC	81
Figura 3.40 - Propriedades reológicas da pasta de amido de sorgo.....	82

Figura 3.41 - Transições de fases do amido de milho comercial com o aumento de temperatura observadas pela técnica de CLMS.....	83
Figura 3.42 - Consumo da solução de NaOH a 10% p/v para a gelatinização do amido em função da temperatura.	86
Figura 3.43 - Solubilidade dos amidos em função a) da temperatura e b) pH.	87
Figura 3.44 - Flotabilidade (%) da hematita em tubo de Hallimond em função da dosagem de eteramina para diferentes depressores (amido 1 = convencional; amido 2 = não convencional).	91
Figura 3.45 - Flotabilidade (%) da hematita a) e quartzo b) em função da dosagem para três tipos de depressores. pH=10 e dodecilamina como coletor (5×10^{-6} mol/L).....	92
Figura 3.46 - – a) Taxa de adsorção dos polímeros nas superfícies da hematita (H) e quartzo (Q) e b) análise termogravimétrica do quartzo condicionado com os depressores.	93
Figura 3.47 - Resultados da flotação em função do a) teor de SiO ₂ e recuperação de Fe e b) índice de seletividade de Gaudin com o pH resultante após a adição do amido gelatinizado..	96
Figura 3.48 - Fotomicrografias do amido gelatinizado a) quimicamente e b) termicamente...97	
Figura 3.49 - Influência da solubilidade dos amidos no grau de depressibilidade dos minerais a) hematita e b) quartzo.	98
Figura 3.50 - Imagens geradas em microscópio ótico da solução de amido com os grãos minerais (hematita e quartzo) preparado na temperatura de 25 °C – a) luz normal e b) luz polarizada (cruzes de malta).....	99
Figura 3.51 - Resultados de flotação do minério de ferro do tipo BHQ utilizando 32 g/t de dodecilamina como coletor em pH natural (7,2 a 7,6).	101
Figura 3.52 - Resultados da flotação de hematita e quartzo como uso dos amidos de milho e sorgo nos valores de pH de a) 9; b) 9,5; c) 10 e; d) 10,5.....	104
Figura 3.53 - Fluxograma de processo da usina de concentração do Minas-Rio.....	105
Figura 3.54 - Circuito de flotação da usina de concentração do Minas-Rio.	106
Figura 4.1 - Diagrama produzido pela ferramenta Lean Canvas.....	107
Figura 4.2 - Atividades desenvolvidas ao longo do trabalho.	108
Figura 4.3 - Pilhas de homogeneização e quarteamento a) alongada e b) cônica.	109
Figura 4.4 - Amostras de hematita e quartzo purificadas a) lavagem do quartzo b) quartzo à esquerda e hematita à direita.	110
Figura 4.5 - Farinhas utilizadas na produção dos depressores.	114
Figura 4.6 - Secador de amido adaptado.	116

Figura 4.7 - Extração de óleo dos depressores no funil de separação em a); Detalhe da divisão de fases no funil em b).....	119
Figura 4.8 - Cápsulas com os materiais filtrados após separação.	119
Figura 4.9 - Microscópio petrográfico da FAGEO/UFMT.	120
Figura 4.10 - Célula de flotação utilizada nos ensaios.	121
Figura 4.11 – Extração da espuma durante a flotação.	123
Figura 4.12 - Exemplo dos produtos coletados após a flotação.	124
Figura 4.13 - Fluxograma contendo as etapas dos testes de flotação e seus respectivos objetivos.	125
Figura 5.1 - Distribuição de tamanho de partículas do minério em estudo (escala monologarítmica).....	130
Figura 5.2 - Regressões lineares geradas após aplicação dos modelos de a) Gates-Gaudin-Schumann e b) Rosin-Rammler.....	132
Figura 5.3 - Gráficos de probabilidade normal dos resíduos padronizados para os modelos de a) Gates-Gaudin-Schumann e b) Rosin-Rammler.	133
Figura 5.4 - Teores e recuperações de ferro (%) por faixa de tamanho.	135
Figura 5.5 - Correlação entre os teores de Fe no concentrado obtidos via FRX e picnometria.	137
Figura 5.6 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).....	138
Figura 5.7 - Difratomogramas: a) experimental da amostra global e b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.	139
Figura 5.8 - Comparação dos padrões de difração do quartzo e hematita com a amostra global.	140
Figura 5.9 - Difratomogramas: a) experimental da fração fina (menor que 25 μm) e b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.....	140
Figura 5.10 - Comparação do padrão de difração da goethita com a fração fina.....	141
Figura 5.11 - Difratomogramas: a) experimental da fração magnética e b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.	141
Figura 5.12 - Difratomogramas: a) experimental da fração não magnética e b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.	142
Figura 5.13 - Amostra de minério de ferro na faixa +150 μm em a); na faixa -150 +106 μm em b); na faixa -106 +74 μm em c) e; na faixa -74 +38 μm em d).	143

Figura 5.14 - Imagens de elétrons retroespalhados (a), (c) e (e) e secundários (b), (d) e (f) geradas no MEV do minério de ferro da Serra do Sapo.....	144
Figura 5.15 - Espectro de EDS do ponto 1 na Figura 5.14a em a), do ponto 3 em b), do ponto 12 em c), e do ponto 10 na Figura 5.14c em d).	145
Figura 5.16 - Legenda de cores das fases minerais identificadas pós-processamento pelo MLA.	146
Figura 5.17 - Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de +150 μm , antes e após o processamento pelo MLA.....	148
Figura 5.18 - Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de (-150 μm +74 μm), antes e após o processamento pelo MLA.	150
Figura 5.19 - Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de (-74 μm +25 μm), antes e após o processamento pelo MLA.	151
Figura 5.20 - Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de -25 μm , antes e após o processamento pelo MLA.....	152
Figura 5.21 - Distribuição das formas de associação das partículas de hematita.....	153
Figura 5.22 - Espectro de liberação das partículas de hematita.	154
Figura 5.23 - Imagens dos grânulos de amido sem gelatinização via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).	157
Figura 5.24 - – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 12,5:1) via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).....	158
Figura 5.25 - Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 10:1) via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).....	158
Figura 5.26 - Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 7,5:1) via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).....	159
Figura 5.27 - Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 5:1) via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).....	161
Figura 5.28 - Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 2,5:1) via microscopia ótica sob campo claro a) e polarização cruzada b).....	161
Figura 5.29 - Recuperação em massa (%) (a) e partição de água (%) para o flotado (b).....	164
Figura 5.30 - Influência do tempo de flotação no teor de Fe (%) no concentrado (a) e na recuperação metalúrgica (b).	166
Figura 5.31 - Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) no teor de Fe (%) – primeira etapa.	168

Figura 5.32 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).....	169
Figura 5.33 - Influência do tipo de depressor no teor e recuperação de Fe no concentrado. .	170
Figura 5.34 - Influência do tipo de depressor no ISGaudin da flotação.....	170
Figura 5.35 - Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH na recuperação de Fe (%) usando farinha de sorgo em a) e amido de sorgo em b).	176
Figura 5.36 - Efeitos dos fatores em estudo (Gráfico de Pareto) na recuperação de Fe (%) – terceira etapa.....	178
Figura 5.37 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados da rec. de Fe em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).	179
Figura 5.38 - Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH no teor de Fe (%) usando farinha de sorgo em a) e amido de sorgo em b).....	180
Figura 5.39 - Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) no teor de Fe (%) – terceira etapa.....	181
Figura 5.40 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados do teor de Fe em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).	181
Figura 5.41 - Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH no ISGaudin usando farinha de sorgo em a) e amido de sorgo em b).....	182
Figura 5.42 - Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) no ISGaudin – terceira etapa.....	182
Figura 5.43 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados do ISGaudin em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).	183
Figura 5.44 - Influência da razão amido:NaOH no teor de Fe (%) no concentrado (a) na recuperação metalúrgica (b) e no ISG audin (c).....	185
Figura 5.45 - Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) na Recuperação de Fe – quarta etapa.....	190
Figura 5.46 - Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados da rec. de Fe em a) e resíduos padronizados em função dos valores ajustados em b).	191
Figura 5.47 - Resultados dos ensaios <i>cleaner</i> : teor e recuperação de Fe no concentrado.....	193
Figura 5.48 - Resultados dos ensaios <i>cleaner</i> em termos do ISGaundin.	193

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Propriedades dos principais minerais portadores de ferro	23
Tabela 3.2 - Classificação dos óxidos/hidróxidos de ferro quanto as suas texturas e suas principais características.....	27
Tabela 3.3 – Assembleia mineralógica típica das FFBs do quadrilátero ferrífero.	30
Tabela 3.4 - Especificações técnicas dos produtos fornecidos pelas usinas de beneficiamento de minério de ferro.	37
Tabela 3.5 - Características dos grânulos de amido para diferentes fontes.....	63
Tabela 4.1 - Parâmetros experimentais dos ensaios de flotação rougher.	122
Tabela 4.2 - Planejamento experimental da primeira etapa da flotação.....	125
Tabela 4.3 - Planejamento experimental da segunda etapa de flotação.	126
Tabela 4.4 - Planejamento experimental da terceira etapa de flotação.	126
Tabela 4.5 - Planejamento experimental da quarta etapa de flotação.	127
Tabela 4.6 - Planejamento experimental da quinta etapa de flotação.	127
Tabela 5.1 - Dados obtidos pela aplicação dos modelos.	133
Tabela 5.2 - Composição química no minério de ferro via FRX.	134
Tabela 5.3 - Composição granuloquímica e recuperação de Fe por faixa de tamanho.	135
Tabela 5.4 - Análise modal das amostras em estudo (% em massa)	147
Tabela 5.5 - Teores de lipídeos (%) dos depressores em estudo.	155
Tabela 5.6 - Concentração dos íons na água de torneira utilizada nos ensaios de flotação. ..	163
Tabela 5.7 - Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.....	165
Tabela 5.8 - Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.....	167
Tabela 5.9 - Composição química dos concentrados da segunda etapa.	171
Tabela 5.10 - Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.....	171
Tabela 5.11 - Soluções otimizadas para os ensaios de flotação da terceira etapa.	183
Tabela 5.12 - Composição química, recuperação de Fe e ISGaudin das soluções otimizadas.	184
Tabela 5.13 - Resultados da flotação com aumento da dosagem de farinha de sorgo.	184
Tabela 5.14 - Composição química dos concentrados da quarta etapa.	186
Tabela 5.15 - Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.....	186
Tabela 5.16 - Soluções otimizadas para os ensaios de flotação da quarta etapa.	191
Tabela 5.17 - Parâmetros experimentais dos ensaios realizados na etapa <i>cleaner</i>	192
Tabela 5.18 - Composição química média dos concentrados da quinta etapa.	194

Tabela 5.19 - Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey..... 195

RESUMO

No processo de flotação de minério de ferro a dependência de depressores à base de milho, sujeitos à competição com a indústria alimentícia, cria incertezas nos custos do processo. Por este fato, diversas fontes botânicas de amido alternativas vêm sendo estudadas para se avaliar sua aplicabilidade como depressor no processo de flotação de minérios. No presente estudo, foi investigado a utilização de depressores derivados do sorgo na flotação catiônica reversa de minério de ferro, através de ensaios em escala de bancada. Na caracterização do minério foi verificado que cerca de 64% do ferro estava concentrado em partículas menores que 38 μm . A predominância dos minerais hematita e quartzo foi identificada por meio de diversas técnicas, como difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura. Foram observadas, via análise modal por MLA, outras espécies minerais, incluindo micas, gibbsita, argilominerais, óxidos de titânio, óxidos de manganês, barita, carbonatos, apatita e fosfatos secundários de alumínio. Cerca de 87,3% das partículas de hematita estavam completamente liberadas acima de 150 μm , aumentando para 98,5% em frações abaixo de 25 μm , indicando alto grau de liberação da hematita no minério. Em relação à caracterização dos depressores, o *gritz* de milho apresentou um teor de óleo ($1,253 \pm 0,113\%$) mais baixo do que a farinha de sorgo ($2,780 \pm 0,057\%$), devido ao processo de degerminação incluído na produção do *gritz*. Além disso, foi investigada a gelatinização do amido de sorgo em diferentes razões amido:NaOH. A gelatinização foi mais eficaz em proporções de amido:NaOH inferiores a 7,5:1. O planejamento dos ensaios de flotação foi dividido em cinco etapas. O tempo ótimo de flotação obtido na primeira etapa foi de 4 minutos. Esse tempo foi escolhido como ideal para conduzir as próximas fases dos ensaios de flotação. Na segunda etapa, foi observado que a substituição do *gritz* de milho pela farinha de sorgo não teve um impacto significativo nos resultados da flotação. Ambos os depressores geraram concentrados com teores de Fe em torno de 63% e recuperações de Fe de aproximadamente 83%. Essa equivalência de desempenho pode ser explicada por semelhanças nas propriedades entre o sorgo e o milho. O amido de sorgo apresentou um desempenho ainda mais favorável na flotação em comparação com sua farinha correspondente, produzindo concentrados com teores de Fe em torno de 65% e recuperações de Fe superiores a 90%. Na terceira etapa foi constatado que tanto a variação da dosagem dos depressores à base de sorgo quanto do pH da flotação foram significativas no desempenho do processo. A farinha promoveu melhores resultados com uma dosagem de 1700 g/t_{Fe} em pH 10,0, alcançando teores de Fe superiores a 64% e recuperações metalúrgicas na faixa de 93%. Na quarta etapa, na qual foi avaliado o efeito da razão amido:NaOH nos resultados da flotação, foi evidenciado que o

excesso de NaOH prejudica o processo devido a possíveis efeitos de floculação e formação de clatratos. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com uma razão entre 5:1 e 10:1, sugerindo a possibilidade de reduzir a quantidade de NaOH no processo industrial sem prejudicar a qualidade do concentrado. Os resultados da flotação *cleaner* (última etapa) indicaram que a farinha de sorgo gelatinizada na proporção otimizada de 7,5:1 obteve um desempenho satisfatório, com concentrados contendo teores de Fe acima de 67% e recuperação de Fe em torno de 90%. Além disso, os ensaios *cleaner* comparativos entre o *gritz* de milho e a farinha de sorgo nas condições padrão não mostraram diferenças significativas. Ambos os depressores geraram concentrados com teores de Fe em torno de 67% e recuperações de Fe entre 88% e 90%. Portanto, os resultados obtidos ao longo do trabalho destacam que a farinha de sorgo pode ser uma alternativa tecnicamente eficaz como depressor na flotação catiônica reversa de minério de ferro,

Palavras-chave: minério de ferro, flotação, depressor alternativo, amido, sorgo.

ABSTRACT

In the iron ore flotation process, the dependence on corn-based depressants, subject to competition with the food industry, creates uncertainties in costs. Because of this, various alternative botanical sources of starch have been studied to assess their applicability as depressants in the ore flotation process. In this study, the use of sorghum-derived depressants in the reverse cationic flotation of iron ore was investigated in bench-scale. In the ore characterization, it was found that about 64% of the iron was concentrated in particles smaller than 38 μm . The predominance of hematite and quartz minerals was identified through various techniques such as X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Other mineral species, including micas, gibbsite, clay minerals, titanium oxides, manganese oxides, barite, carbonates, apatite, and secondary aluminum phosphates, were identified through MLA modal analysis. Approximately 87.3% of hematite particles were fully liberated above 150 μm , increasing to 98.5% in fractions below 25 μm , indicating a high degree of hematite liberation in the ore. Regarding depressant characterization, corn grits had a lower oil content ($1.253 \pm 0.113\%$) compared to sorghum flour ($2.780 \pm 0.057\%$), due to the degermination process included in grits production. Additionally, the gelatinization of sorghum starch at different starch:NaOH ratios was investigated. Gelatinization was most effective at starch:NaOH ratios below 7.5:1. The flotation test planning was divided into five stages. The optimal flotation time obtained in the first stage was 4 minutes, which was chosen as ideal for conducting the subsequent phases of the flotation tests. In the second stage, it was observed that replacing corn grits with sorghum flour had no significant impact on the flotation results. Both depressants produced concentrates with iron content around 63% and iron recoveries of approximately 83%. This performance equivalence can be explained by similarities in properties between sorghum and corn. Sorghum starch showed even more favorable performance in flotation compared to its corresponding flour, producing concentrates with iron content around 65% and iron recoveries exceeding 90%. In the third stage, it was found that both the variation in sorghum-based depressant dosage and flotation pH were significant in the process performance. Flour achieved better results with a dosage of 1700 g/t_{Fe} at pH 10.0, reaching iron content above 64% and Fe recoveries in the range of 93%. In the fourth stage, which evaluated the effect of the starch:NaOH ratio on flotation results, it was evident that excess NaOH negatively affected the process due to potential flocculation and clathrate formation effects. The most satisfactory results were obtained with a ratio between 5:1 and 10:1, suggesting the possibility of reducing the amount of NaOH in the process without compromising concentrate quality. The *cleaner* flotation results (final stage)

indicated that gelatinized sorghum flour at the optimized ratio of 7.5:1 performed satisfactorily, with concentrates containing iron content above 67%, and iron recovery around 90%. Furthermore, comparative *cleaner* tests between corn grits and sorghum flour under standard conditions showed no significant differences. Both depressants generated concentrates with iron content around 67% and iron recoveries between 88% and 90%. Therefore, the results obtained throughout the study highlight that sorghum flour can be a technically effective alternative as a depressant in the reverse cationic flotation of iron ore.

Key-words: iron ore, froth flotation, alternative depressants, starch, sorghum.

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO

O Brasil é o terceiro maior produtor e o segundo maior exportador mundial de concentrado de minério de ferro, matéria-prima importantíssima para a indústria de base, de infraestrutura e alta tecnologia. Para se ter uma ideia, no ano de 2019 a referida *commodity* foi responsável por 72,8% do valor de produção da indústria mineral brasileira (COSTA, 2020). As maiores jazidas do território nacional estão localizadas nos estados de Minas Gerais e Pará, sendo que em Minas se destacam as províncias ferríferas do Quadrilátero Ferrífero, Conceição do Mato Dentro e Nova Aurora (CALIXTO e DIAS, 2018).

Nestas províncias o minério de ferro está hospedado em itabiritos, que são formações ferríferas bandadas (BIF) de origem sedimentar com graus variados de metamorfização e deformação, além de elevados níveis de oxidação. Estas rochas são caracterizadas por apresentarem camadas de estratificação alternadas enriquecidas em óxidos de ferro (tipicamente hematita, magnetita e goethita) e minerais silicáticos (principalmente quartzo) e/ou carbonáticos (KATSUTA *et al.*, 2012). Dentre os minerais portadores de ferro, a hematita (Fe_2O_3), com teor de 69,9% de ferro, é o mais relevante nos depósitos brasileiros.

Para atender os requisitos de qualidade exigidos pela indústria siderúrgica, o minério de ferro deve passar por etapas de beneficiamento a fim de ajustar parâmetros como a distribuição de tamanho de partículas, umidade e teores de ferro e contaminantes. Estas etapas consistem em operações unitárias de cominuição, peneiramento e classificação, deslamagem, concentração e desaguamento. O concentrado final (*pellet* ou *sinter feed*) deve apresentar teor de ferro acima de 64% e baixos teores de contaminantes como SiO_2 , Al_2O_3 , P, S e álcalis. Salvo nas minas do complexo de Carajás, no Pará, onde os minérios *in situ* já apresentam altíssimos teores de ferro e dispensam etapas de concentração, o enriquecimento dos minérios nas usinas de beneficiamento é realizado principalmente através do processo de flotação catiônica reversa dos silicatos. O desenvolvimento deste método a partir da década de 50 nos Estados Unidos possibilitou o aproveitamento de minérios com menores teores de ferro e de distribuição granulométrica cada vez mais fina (ARAUJO *et al.*, 2012). Neste processo, o quartzo e os demais minerais de ganga são hidrofobizados e flotados através da adição e posterior adsorção de coletores catiônicos (aminas). Por outro lado, os depressores adicionados adsorvem preferencialmente na superfície dos óxidos de ferro (concentrado), inibindo assim a ação dos coletores sobre estes minerais que permanecem nos equipamentos de flotação.

Dentre os reagentes utilizados para modificar a superfície das partículas minerais deve-se destacar os depressores, que são os responsáveis por inibir a ação do coletor nos minerais de interesse, mantendo e/ou reforçando, desta forma, o caráter hidrofílico de suas superfícies, o que dificulta a adesão destas partículas às bolhas de ar que ascendem nos equipamentos de flotação (NAGARAJ e RAVISHANKAR, 2007).

Os amidos são os depressores empregados nas plantas de flotação de minério de ferro brasileiras, principalmente os derivados do milho, como a farinha (fubá), o *gritz* e o amido convencional (puro). A amilose (cadeia linear) e a amilopectina (cadeia ramificada) são os polímeros constituintes dos amidos, sendo que o poder depressor é atribuído principalmente a amilopectina (ARAÚJO *et al.*, 2005). No caso do milho, a zeína, proteína presente no endosperma do grão, também tem efeito depressor sobre a hematita (PERES e CORREA, 1996). Para promover uma adequada solubilização que resulte em maior eficácia da função depressora, o amido deve ser submetido ao processo de gelatinização, que pode ser pela via térmica, química ou um misto das duas.

Apesar de sua eficácia em processos minerais, uma parcela significativa da produção dos derivados de milho no país é destinada à indústria alimentícia e à exportação, o que impacta no aumento dos preços e consequente expansão dos custos dos depressores destinados à mineração. O impacto dos custos com a utilização de depressores pode ser considerável no caso de grandes mineradoras de ferro que produzem em larga escala. Como exemplo, a planta de flotação da Anglo American em Conceição do Mato Dentro-MG, empresa fornecedora das amostras de minério de ferro para a realização deste trabalho, consumia diariamente cerca de 100 toneladas de depressor no processo até o final de 2022.

Como a dependência exclusiva do milho como fonte de amido para a mineração pode ser um risco aos negócios, de acordo com os fatos já citados, vários estudos como os de Moreira (2013), Kar *et al.* (2013) e Marins *et al.* (2020) vem buscando fontes botânicas alternativas de amido que sejam eficientes, de baixo custo e sustentáveis. Silva *et al.* (2018b) verificaram, em testes de flotação para hematita e quartzo puros conduzidos em tubo de Hallimond, que o amido de sorgo da variedade granífera *Sorghum bicolor*(L.) Moench exibe ação depressora similar e até superior em determinadas condições ao amido de milho sobre a superfície da hematita. Este cereal é cultivado no Brasil exclusivamente como insumo para ração animal, tem como vantagens a baixa demanda por água e fertilidade do solo e curto período de ciclo vegetativo em comparação ao cultivo de milho, além de possuir um preço por saca de 20 a 30% menor que a saca de milho. Devido a tais características, o amido oriundo desta fonte botânica pode ser

uma alternativa viável, tanto técnica quanto econômica, ao amido de milho como depressor na flotação de minério de ferro.

Já Silva *et al.* (2021) avaliaram o desempenho do amido de milho da variedade *Pennisetum glaucum* (L) R. Br, também na flotação da hematita e quartzo, comparando os resultados com os obtidos para o amido de milho. Os ensaios demonstraram que o amido de milho foi capaz de promover alta depressibilidade da hematita, enquanto teve pouca influência na flotabilidade do quartzo em determinadas condições. O milho apresenta as mesmas vantagens do sorgo estudado por Silva *et al.* (2018b) em relação ao milho, além de possuir um custo de produção em média 50% menor e não fazer parte da alimentação humana. No Brasil sua aplicação se restringe a forragem. Portanto, os estudos fundamentais realizados também apontaram que o milho pode ser uma alternativa interessante ao milho neste mesmo processo.

Logo, verificando a necessidade das empresas de mineração adotarem um modelo de produção mais sustentável e restaurativo, com menores riscos, fazendo o uso de insumos de baixo custo que minimizem os impactos negativos ao meio ambiente, o presente trabalho visa avaliar a performance dos depressores derivados do sorgo na flotação catiônica reversa de minério de ferro. A pesquisa foi pioneira em investigar o comportamento destes depressores em ensaios de flotação em escala de bancada, o que proporciona resultados mais representativos e alinhados com as condições industriais.

Capítulo 2 - OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Analisar o desempenho dos depressores produzidos a partir do sorgo (*Sorghum bicolor* (L.) Moench) na flotação catiônica reversa de um minério de ferro brasileiro, por meio de ensaios de flotação em escala de bancada, avaliando e comparando os aspectos técnicos frente aos depressores convencionais derivados do milho.

2.2 Objetivos específicos

- a) Caracterizar o minério em estudo para permitir uma melhor compreensão dos fenômenos ocorridos durante o processo de flotação;
- b) Entender como as propriedades físico-químicas e composicionais dos depressores a base de sorgo influenciam nos resultados obtidos na flotação;
- c) Determinar a influência de parâmetros experimentais como dosagens dos reagentes, pH e grau de gelatinização do amido no desempenho da flotação;
- d) Estipular as melhores condições experimentais que resultem na otimização das variáveis respostas dos ensaios de flotação;
- e) Em complementação ao estudo do sorgo, analisar o desempenho dos depressores derivados do milho na flotação de minério de ferro sob as condições padrão de ensaio;
- f) Avaliar a viabilidade técnica da utilização do sorgo como depressor na flotação de minério de ferro, levando adiante os resultados promissores para reprodução em escala piloto e, eventualmente, industrial em trabalhos futuros;
- g) Possibilitar a criação de um novo mercado consumidor para a produção do sorgo, gerando novas oportunidades de emprego e renda para as regiões produtoras, impulsionando a economia local e melhorando a qualidade de vida dos trabalhadores envolvidos na cadeia de produção.

Capítulo 3 - REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Minerais portadores de ferro

O ferro, elemento de transição do grupo VIII da tabela periódica, é o segundo metal e o quarto elemento mais comum presente na crosta terrestre (5 % da composição total). Mais de 400 minerais possuem ferro em sua constituição, porém apenas as classes dos óxidos e hidróxidos (hematita, magnetita e goethita) apresentam propriedades relevantes do ponto de vista econômico. Outros minerais como carbonatos (siderita), sulfetos (pirita e pirrotita) e silicatos (greenalita, riebeckita e grunerita) também possuem teores apreciáveis, porém não são explorados para a produção de concentrados de ferro (CAXITO e DIAS, 2018). Na Tabela 3.1, com dados compilados de Chemale Júnior e Takehara (2013) e do IMA (2020), estão sumarizadas algumas propriedades dos principais minerais portadores de ferro.

Tabela 3.1 – Propriedades dos principais minerais portadores de ferro.

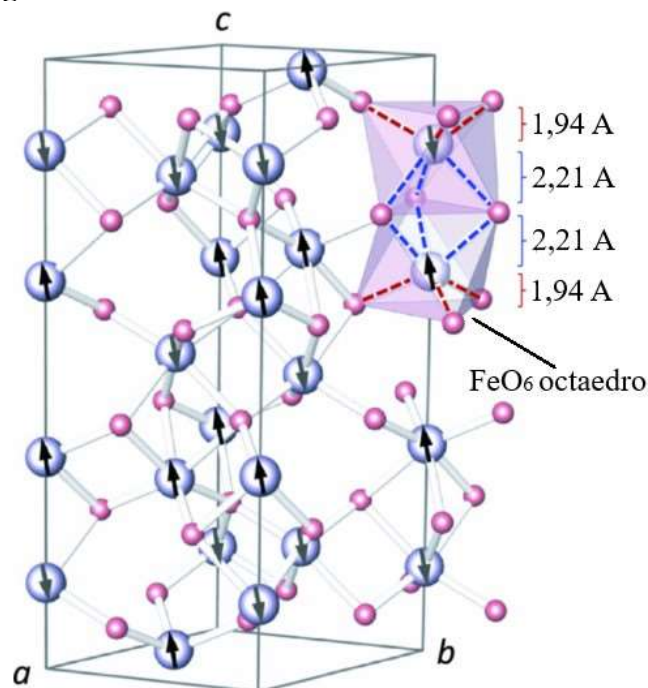
Classe	Minerais	Dureza	Densidade relativa	Cor	Brilho	Teor de ferro (%)
Óxidos	Hematita (Fe ₂ O ₃)	5,0 - 6,0	5,3	Cinza a preto ou avermelhado	Metálico a opaco	69,9
	Magnetita (Fe ₃ O ₄)	5,5 - 6,5	4,9 - 5,2	Preto	Metálico	72,4
	Goethita (FeO(OH))	5 - 5,5	4,3 - 4,4	Castanho amarelado a castanho escuro	Opaco a adamantino	62,9
Carbonatos	Siderita (FeCO ₃)	3,5 - 4	3,7 - 3,9	Castanho claro a escuro	Vítreo a perolado	48,2
Sulfetos	Pirita (FeS ₂)	6 - 6,5	4,9 - 5,1	Amarelo latão	Metálico	46,6
	Pirrotita (Fe _{1-x} S)	3-5 - 4,5	4,5 - 4,9	Bronze, amarelo ou vermelho cobre	Metálico	58,2 - 63,5

Fonte: adaptado de Chemale Júnior e Takehara (2013) e IMA (2020).

A hematita é o principal mineral portador de ferro extraído nos depósitos brasileiros. Sua característica diagnóstica marcante é o traço vermelho sangue deixado ao riscar uma placa de porcelana, tanto que seu nome se origina do termo grego *hemos* que significa sangue. A martita é uma variedade de hematita pseudomorfo octaédrico da magnetita. Já a especularita é uma variedade lamelar de brilho metálico intenso e altamente reflexivo. Além das variedades citadas, a hematita pode ocorrer como hematita compacta, hematita porosa e hematita granoblástica. Os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal da hematita correspondem a 0,5038 nm para a e b e 1,3772 nm para c. Os cátions estão arranjados de forma a produzirem pares de octaedros de FeO₆, como pode ser observado pela Figura 3.1, sendo que no mesmo

plano cada octaedro compartilha suas arestas com outros três octaedros vizinhos e com um em um plano adjacente. No interior dos octaedros FeO_6 , há uma distância curta entre os átomos vizinhos Fe – O de 1,94 Å e uma distância longa de 2,21 Å, como demonstrado no arranjo da Figura 3.1 (ALEXANDRINO, 2013; SANSON *et al.*, 2014). As esferas azuis representam os átomos de Fe e as rosas os átomos de O. A seta corresponde a orientação do spin do átomo de Fe. No canto superior direito da célula está representado o compartilhamento de uma aresta entre dois octaedros de FeO_6 vizinhos, com as respectivas distâncias dos átomos no seu interior.

Figura 3.1 – Estrutura cristalina da hematita.



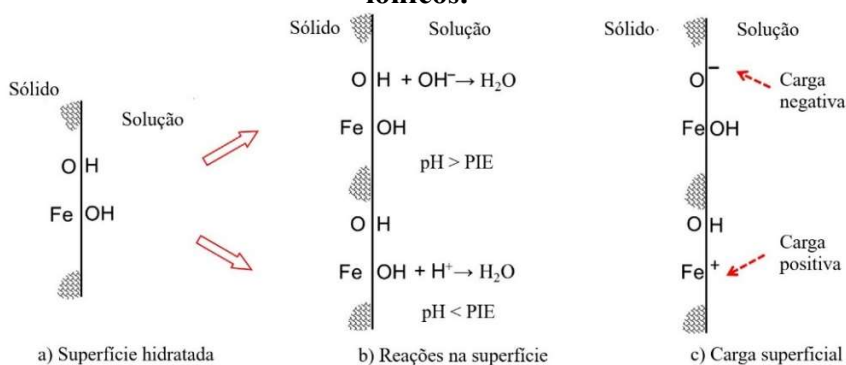
Fonte: adaptado de Sanson *et al.* (2014).

Em relação à gênese, pode ser encontrada em uma gama variada de ambientes geológicos e rochas ao redor do globo, como produto de sublimação de atividade vulcânica, em depósitos metamórficos de contato e na forma de mineral acessório em rochas ígneas feldspáticas. Corpos hematíticos de dimensões microscópicas até grandes massas também ocorrem em rochas metamorfizadas a nível regional, além de ser encontrado como material cimentante dos grãos de quartzo em arenitos vermelhos. As jazidas de ferro economicamente exploráveis com grande acumulação de hematita estão hospedadas em formações ferríferas bandadas (FFBs) sujeitas a intensos processos supergênicos de oxidação e lixiviação de sílica e carbonatos (KLEIN e DUTROW, 2012).

O potencial isoelétrico (PIE) típico da superfície da hematita pode variar na faixa de pH entre 4,8 a 6,7 (LUZ, 2015). Este potencial diz respeito às condições de pH em que a atividade dos íons determinadores de potencial (IDP) na superfície de um mineral em solução estão em equilíbrio, o que acarreta na neutralidade da carga superficial. Na realidade, o PIE não corresponde necessariamente à carga zero (PCZ) na superfície do mineral. Este valor é obtido geralmente em ensaios de mobilidade eletroforética para determinação da carga (potencial zeta) na interface de rompimento entre o filme líquido aderido ao mineral (final da camada de Stern) e a solução. O rompimento é gerado quando o mineral se movimenta no seio da solução devido à aplicação de um campo elétrico externo. Este parâmetro é extremamente importante no processo de flotação, pois é um indicativo de quais as melhores condições físico-químicas em relação aos reagentes adicionados no processo a fim de otimizar os teores e recuperações dos elementos de interesse no concentrado final.

A Figura 3.2 mostra uma representação esquemática simplificada do desenvolvimento de carga na superfície hidratada dos óxidos de ferro em solução aquosa, considerando apenas a presença de sítios iônicos do Fe e O (IWASAKI *et al.*, 1960). Abaixo do PIE a hidroxila (OH^-) é removida dos sítios de Fe através da reação com os cátions H^+ em excesso na solução, formando por consequência moléculas de água (H_2O). O balanço líquido de carga superficial se torna positivo e, portanto, o potencial zeta nesta faixa de pH também é positivo. Já no pH superior ao PIE ocorre o oposto, ou seja, os cátions de H^+ ligados aos sítios aniônicos de O reagem com o OH^- predominante na solução, deixando um balanço de carga negativa na superfície, o mesmo ocorrendo para o potencial zeta. Nesse caso, os componentes H^+ e OH^- são considerados íons determinadores de potencial para a superfície dos óxidos de ferro em solução.

Figura 3.2 – Formação de carga superficial nos óxidos de ferro em solução: a) Representação dos sítios iônicos de Fe e O; b) Reações com OH^- e H^+ em pH maior e menor do que o PIE do mineral e; c) Cargas positivas e negativas resultantes nos sítios iônicos.



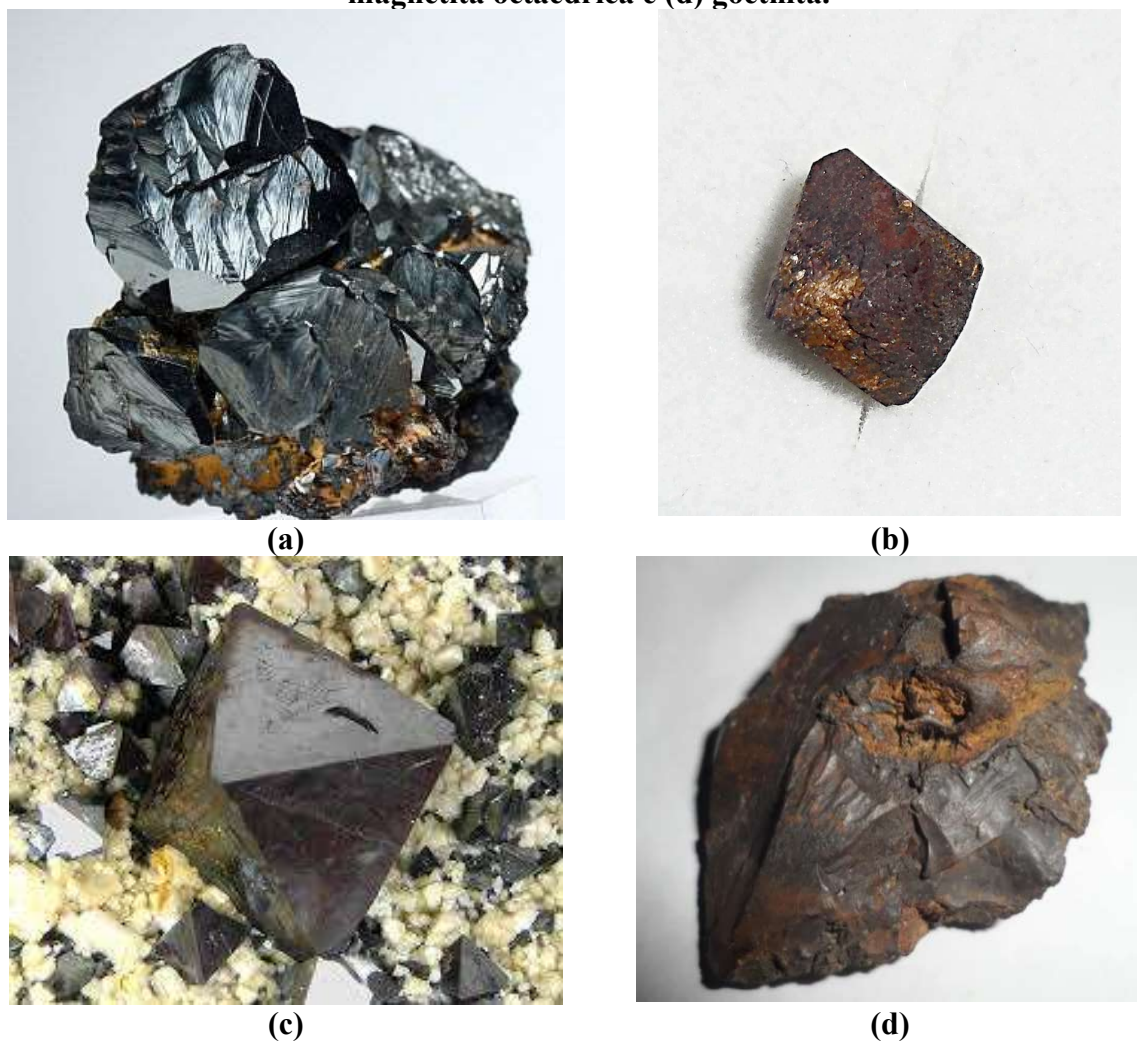
Fonte: adaptado de Iwasaki *et al.* (1960).

A magnetita é um óxido com teor de ferro superior ao da hematita, apresentando como característica marcante seu ferromagnetismo, o que possibilita sua concentração via separação magnética. Diferentemente da hematita, a cor do traço deixado ao se riscar a placa de porcelana é preto. A kenomagnetita é uma fase intermediária (variedade tetraédrica) gerada na oxidação da magnetita para hematita (KULLERUD *et al.*, 1969). Além disso, a magnetita é um mineral acessório bastante comum em grande parte das rochas ígneas. Corpos magnetíticos, podendo apresentar teores apreciáveis de titânio, associam-se com frequência a rochas metamórficas, ocorrendo como espessas camadas ou lentes. Também é comumente encontrado em formações ferríferas bandadas sedimentares e metamórficas pré-cambrianas, areias pretas praianas e como dendritos entre placas micáceas. (KLEIN e DUTROW, 2012). O PIE típico da superfície da magnetita pode variar na faixa de pH entre 6,5 a 7,12 (LUZ, 2015).

A goethita é um hidróxido de ferro hidratado que contém cerca de 10% de H₂O e cor do traço amarelada na porcelana. Em alguns depósitos de minério de ferro da Europa é o mineral de minério predominante, como por exemplo em Alsácia-Lorena (França) e em Eiserfeld (Alemanha). A goethita é fruto de processos intempéricos de minerais de ferro primários em ambientes oxidantes. Pode ocorrer também como precipitado inorgânico ou biogênico da água. Juntamente com limonitas (FeO.OH.nH₂O) formam capas lateríticas (canga) sobre lentes e veios metalíferos (KLEIN E DUTROW, 2012). Na Figura 3.3 estão expostas fotografias de exemplares de hematita especular, martita, magnetita octaédrica e goethita respectivamente.

Segundo Chemale Júnior e Takehara (2013) o centro de pesquisa da empresa Vale S.A. adota uma classificação própria para os minerais de minério de ferro de acordo com parâmetros texturais e de mineralogia, como pode ser visto na Tabela 3.2. Esta classificação abrange os principais minerais de ferro do Brasil, sendo que a denominação da hematita é dada segundo a forma/textura e o desenvolvimento dos cristais.

Figura 3.3 – Exemplares de (a) hematita especular (especularita), (b) martita, (c) magnetita octaédrica e (d) goethita.



Fonte: Webmineral (2020).

3.2 Geologia e mineralogia dos depósitos de ferro de Minas Gerais

Os depósitos portadores das maiores reservas de ferro mundiais e os mais relevantes do ponto de vista econômico estão hospedados em formações ferríferas bandadas. As FFBs, segundo James (1954), são rochas sedimentares de origem química com mais de 15% de Fe, contendo bandas ou lâminas milimétricas a centimétricas de coloração avermelhada a escura (óxidos de ferro) e claras (quartzo microcristalino – *chert*) distribuídas alternadamente. Eventos pós-deposicionais como processos hipogênicos de alteração hidrotermal e supergênicos de laterização foram responsáveis por enriquecer o conteúdo de ferro das FFBs, atingindo teores superiores a 60% e, desta forma, gerar os depósitos de alto teor que são explorados economicamente.

Tabela 3.2 – Classificação dos óxidos/hidróxidos de ferro quanto as suas texturas e suas principais características.

Tipo	Características	Forma/textura
Hematita criptocristalina	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cristais muito pequenos (< 0,01 mm) ✓ Textura porosa ✓ Contatos pouco desenvolvidos 	
Magnetita	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cristais euédricos, isolados ou em agregados ✓ Cristais compactos 	
Martita	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Hematita com hábito de magnetita ✓ Oxidação segundo os planos cristalográficos da magnetita ✓ Geralmente porosa 	
Hematita recristalizada	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formatos irregulares inequidimensionais ✓ Contatos irregulares geralmente imbricados 	
Hematita granular	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Formatos regulares equidimensionais ✓ Contatos retilíneos e junções tríplexes ✓ Cristais compactos 	
Hematita lamelar	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Cristais inequidimensionais, hábito tabular ✓ Contatos retilíneos ✓ Cristais compactos 	
Hidróxidos de ferro (goethita-limonita)	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Material amorfo e/ou criptocristalino ✓ Estrutura coloforme, hábito botrioidal ✓ Textura porosa 	

Fonte: adaptado de Chemale Junior e Takehara (2013).

De acordo com James e Trendall (1982) *apud* Calisto e Dias (2018), as interações de elevada complexidade entre vários fenômenos tectônicos, magmáticos, geoquímicos e biológicos em eventos geológicos ocorridos entre 2,0 e 2,5 bilhões de anos correspondem a mais de 90% das deposições de FFBS ao longo do tempo geológico. Este evento foi atribuído a oxidação do Fe^{2+} solubilizado nas águas oceânicas e oriundo de intensas atividades vulcânicas marinhas em Fe^{3+} que é insolúvel e, portanto, precipitou-se e acumulou-se no fundo dos oceanos

na forma de FFBs. A teoria mais consolidada, evidenciada por modelos geoquímicos e biológicos, para explicar o fenômeno de transformação de Fe^{2+} para Fe^{3+} é o surgimento das cianobactérias, a cerca de 2,5 bilhões de anos, que liberaram uma quantidade massiva de oxigênio gasoso na atmosfera causando um grande evento de oxigenação (GOE).

No estado de Minas Gerais, a maior parte dos depósitos de minério de ferro alojados em FFBs estão localizados em três províncias, como pode ser visualizado na Figura 3.4, extraída de Calisto e Dias (2018): Quadrilátero Ferrífero, Conceição do Mato dentro e Nova Aurora (Porteirinha).

Figura 3.4 – Localização das principais províncias ferríferas do estado de Minas Gerais: A) Quadrilátero Ferrífero; B) Conceição do Mato dentro; e C) Nova Aurora.



Fonte: Calixto e Dias (2018).

O quadrilátero ferrífero, que abrange uma área de aproximadamente sete mil quilômetros quadrados na borda sul do Cráton de São Francisco (região centro-sul do estado de Minas Gerais), é uma importante província mineral a nível mundial, sendo um dos principais polos produtores de minério de ferro do mundo. Grandes empresas de mineração como a Vale S.A., CSN, Gerdau, Samarco, dentre outras, estão situadas nessa região, sendo responsáveis por gerar emprego, renda e desenvolvimento econômico. Outros bens minerais como ouro, manganês e gemas como topázios e esmeraldas também são explorados de forma extensiva. As atividades de mineração tiveram início no século XVII com o ciclo do ouro, tendo um papel

extremamente relevante no povoamento e expansão de Minas Gerais, e que atualmente concentra a maior densidade populacional do estado (ROESER e ROESER, 2010).

As jazidas de ferro do quadrilátero ferrífero são encontradas principalmente na forma de rochas itabiríticas. Os Itabiritos são formações ferríferas bandadas metamorfizadas e deformadas, com alto grau de oxidação, e que possuem uma distribuição alternada e descontínua de corpos mineralizados enriquecidos em Fe (>64%) com rochas silicáticas e/ou carbonáticas (KATSUTA *et al.*, 2012). Os corpos têm morfologia aproximadamente lenticular de tamanhos que variam num intervalo de decímetros até centenas de metros. O grupo Itabira, pertencente ao supergrupo Minas, apresenta a maior espessura de sequenciamento de FFBS com corpos mineralizados de alto teor de Fe com potencial de aproveitamento econômico. A Tabela 3.3, adaptada de Rosière e Chemale (2000), acompanhada de alguns dados extraídos de Pires (1995), sumariza a composição mineralógica das diferentes litologias (fácies) de formações ferríferas presentes no quadrilátero ferrífero. A distribuição das litologias ao longo da província foi determinada por três fatores: composição original dos sedimentos na bacia, estruturação tectônica e metamorfismo e processos hidrotermais (ROSIÉRE e CHEMALE Jr, 2000).

Tabela 3.3 – Assembleia mineralógica típica das FFBS do quadrilátero ferrífero.

Tipologia	Minerais predominantes	Minerais acessórios
Itabirito comum	Hematita, martita, kenomagnetita, quartzo	Clorita, sericita, dolomita ferroana, caolinita, cianita, óxidos de Mn, sulfetos, apatita, pirofilita
Itabirito dolomítico	Martita, hematita, kenomagnetita, dolomita ferroana	Calcita, grunerita-cummingtonita, clorita, stilpnomelana, biotita, tremolita, actinolita, quartzo (<i>chert</i>), sulfetos, pirofilita
Itabirito anfíbolítico	Martita, hematita, kenomagnetita, maghemita, grunerita, tremolita, actinolita, quartzo	carbonato, talco, dolomita ferroana, egirina, biotita, Mg-riebeckita, kupferita, sulfetos
Hematita - filito	Hematita, sericita	quartzo, clorita
Filito piritoso	Pirita, matéria carbonosa	-

Fonte: adaptada de Rosière e Chemale Jr (2000).

Os itabiritos comuns, também nomeados como quartzo itabiritos, são os tipos litológicos mais abundantes. Estas rochas correspondem a jaspilitos metamórficos com intercalação de

camadas claras de quartzo (geralmente cristais equidimensionais) e escuras de óxidos de ferro, com espessuras variando desde milímetros até centímetros. Por outro lado, os filitos piritosos, ricos em sulfetos lenticulares de espessura delgada, só ocorrem restritamente de forma subordinada. Já as hematitas filitos podem ser encontradas como lentes composta principalmente por hematita, sericita e clorita. Em certas localidades ocorre a intercalação com lentes de hematita compacta.

A sequência de itabiritos do quadrilátero ferrífero é de certa forma repetitiva em comparação a outras importantes bacias, como a de Hamersley na Austrália e Transvaal na África do Sul. A hematita é o óxido de ferro mais preponderante, se apresentando de variadas formas (martita, hematita granoblástica e especularita) oriundas de ambientes com diferentes graus de metamorfismo e deformação. Cristais individuais idiomórficos a hipidiomórficos ou agregados de magnetita também ocorrem com frequência. O quartzo, seguido da dolomita e de minerais do grupo dos anfibólios são os principais constituintes da ganga, tanto que são os responsáveis pela nomenclatura utilizada na definição dos tipos de itabiritos, como pode ser visualizado na Tabela 3.3. Filossilicatos também ocorrem como minerais acessórios, além de apatita, caolinita, talco, titanita e crisotila.

Os minérios de ferro do quadrilátero também são classificados de acordo com o evento geológico a que foram submetidos durante a gênese em: não-tectônicos (hipogênicos ou supergênicos) – se apresentam de forma concordante ao bandamento pré-existente e aparentemente não foram influenciados pela estrutura tectônica durante a formação; sintectônicos (hipogênicos) – claramente influenciados pela estrutura tectônica e; pós-tectônicos (supergênicos) – nesse caso, o aspecto estrutural teve um papel auxiliar na distribuição da mineralização, como por exemplo, direcionando a percolação de fluídos hidrotermais. A combinação de mais de um dos processos supracitados produziram grandes depósitos altamente homogêneos e enriquecidos em Fe, como é o caso da Mina de Águas Claras (ROSIÈRE e CHEMALE Jr, 2000).

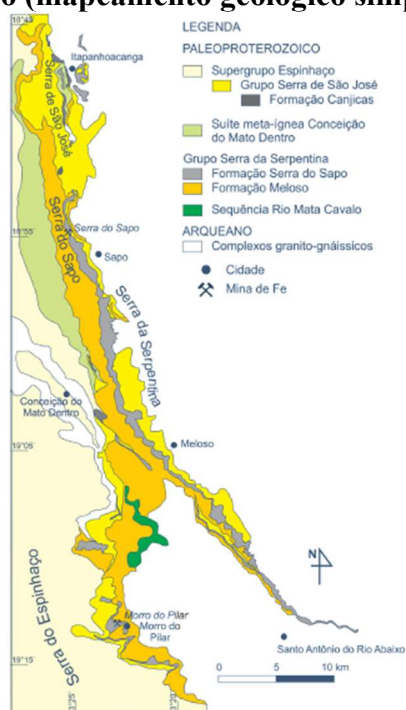
Outrossim, as características climáticas da região foram responsáveis por eventos intempéricos extremamente relevantes no que tange à formação de jazidas economicamente exploráveis, uma vez que tais eventos causaram o enriquecimento do teor de Fe pela lixiviação superficial de minerais carbonáticos e de SiO₂. Além do mais, é bastante comum depósitos recobertos por uma camada de laterita (canga) constituída por óxidos de ferro hidratados (goethita e limonita), devido a oxidação e hidratação da magnetita e hematita pelo intemperismo. Tal estrutura, que pode alcançar dezenas de metros, tem papel importante na

proteção das formações ferríferas subjacentes, uma vez que diminui o efeito da oxidação e hidratação nessas camadas, potencializando o efeito da lixiviação de SiO_2 (DORR, 1964).

A segunda província ferrífera mais importante do estado é a de Conceição do Mato Dentro, situada na borda leste da serra do Espinhaço meridional. A Figura 3,5, adaptada de Rolim (2016), mostra um mapa geológico simplificado das sequências metassedimentares onde se hospedam as formações ferríferas da província.

O grupo Serra da Serpentina se divide em duas formações (da base para o topo): Meloso e Serra do Sapo. Esta última, situada a norte do município de Conceição do Mato Dentro na direção NNW, contém as formações ferríferas mais relevantes da região com 15 km de extensão e camadas itabiríticas chegando até 300 m (mergulhando cerca de 20° para ENE) (ROLIM, 2016). Além dos itabiritos, há um conjunto de rochas metassedimentares que compõem este depósito, como quartzitos, filitos, xistos e rochas carbonáticas. Os xistos geralmente intemperizados da formação meloso, apresentando cristais de quartzo e xistosidade composta por muscovita e sericita, fazem contato local transicional com as camadas mineralizadas em Fe (MORAIS *et al.*, 2020). O minério a ser utilizado neste trabalho é oriundo da principal mina da Anglo American em atividade, que se encontra na Serra do Sapo, como pode ser visualizado na Figura 3.5.

Figura 3.5 – Sequência dos grupamentos pertencentes a província ferrífera de Conceição do Mato Dentro (mapeamento geológico simplificado).



Fonte: adaptado de Rolim (2016).

As FFBs da Serra do Sapo são tipificadas como itabiritos e suas classificações seguem os parâmetros de compacidade da rocha e grau de intemperismo em: itabirito friável (IF), itabirito semifriável (ISF) e itabirito compacto (IC), tendo como subtipo o supercompacto (SC). Essas rochas são constituídas por lâminas (variando de milímetros a centímetros) intercaladas de quartzo e lâminas escuras compostas por specularita, hematita e, em menor proporção, magnetita. O teor médio de Fe nas rochas sãs (IC) é de 32,5%, enquanto que os contaminantes SiO₂ e Al₂O₃ apresentam teores médios de 51,8% e 1,24% respectivamente. Já os teores nos itabiritos friáveis, que sofreram alteração supergênica (intemperismo), podem assumir valores de 43,86% de Fe total, 38,78% de SiO₂ e 1,55% de Al₂O₃ (ROLIM, 2016; MORAIS *et al.*, 2020).

Por outro lado, corpos mineralizados de alto teor (>60% em Fe), com coloração cinza-escura a cinza-azulada, ocorrem de forma descontínua na parte superior à camada de rocha enriquecida em ferro, ou estão associados à processos de hidrotermalismo em grandes falhas de empurrão. Possuem como características notáveis a xistosidade proeminente e a alta proporção de specularita, além de se estenderem por cerca de 100 a 300 metros de comprimento, com espessura entre 10 a 30 metros. Em certas localidades pode-se observar bandas milimétricas de veios de quartzo em concordância ou discordância a foliação da rocha (ROLIM, 2016; MORAIS *et al.*, 2020).

Assim como os itabiritos, os minérios de ferro de alto teor são classificados segundo seu grau de intemperismo em: hematita friável (HM) e hematita compacta (HD). A HM contém minerais desagregados e pulverulentos com alto grau de alteração, enquanto a HD se encontra geralmente na base de camadas itabiríticas em que a rocha se encontra preservada e fresca. A fotografia da Figura 3.6 mostra um afloramento do contato entre uma camada de hematita friável com uma camada de itabirito e o capeamento de canga. Os teores nessas camadas enriquecidas chegam a 66,93% Fe total, 3,13% de SiO₂ e 0,85% de Al₂O₃ em média (ROLIM, 2016; MORAIS *et al.*, 2020).

Ainda segundo Morais *et al.* (2020), na borda leste da serra do Sapo, no contato com os xistos da unidade basal, são encontrados FFBs com altos teores de Al e P. Estas rochas de textura sedosa são classificadas como hematita-quartzo-mica xistos ou itabiritos com alto teor de contaminantes (IFX). Além destes, alguns itabiritos categorizados como ISF e IT também apresentam teores consideráveis de P e, por isso, são enquadrados como IFX.

Figura 3.6 – Contato entre camadas de HM, itabirito e capeamento laterítico (canga).



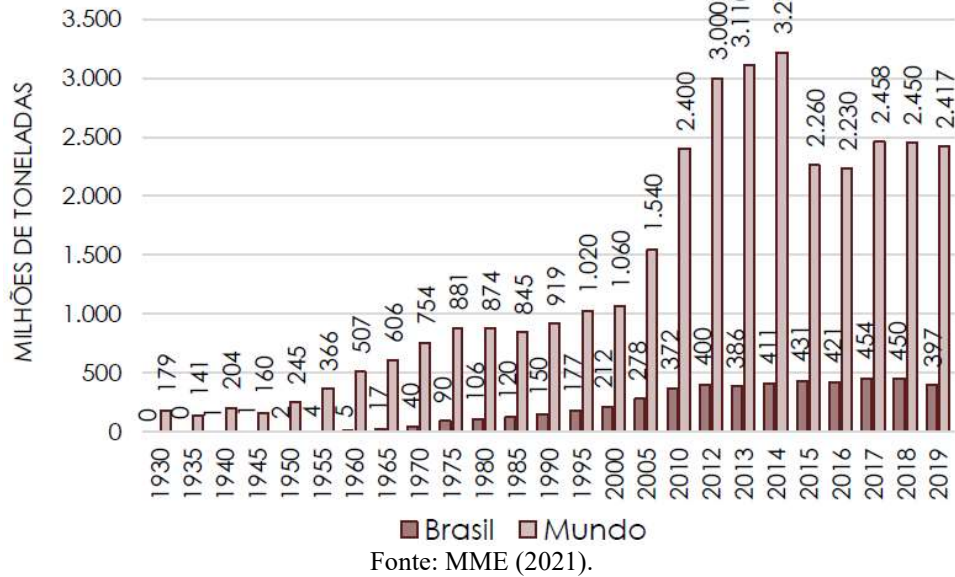
Fonte: Morais *et al.* (2020).

3.3 Considerações econômicas e mercadológicas do minério de ferro

Estima-se que as reservas mundiais de minério de ferro, segundo dados da USGS (2017), giram em torno de 800 bilhões de toneladas. Desse montante, 230 bilhões de toneladas são passíveis de aproveitamento econômico. Os maiores produtores de concentrado de ferro são a China, Austrália, Brasil, Índia, Rússia e Estados Unidos, sendo que a China consome toda sua produção no mercado interno ao mesmo tempo que é a maior importadora, enquanto Austrália e Brasil são os maiores exportadores mundiais. Em 2017, as reservas brasileiras correspondiam à 19,8% da participação mundial com cerca de 33,7 bilhões de toneladas de reservas lavráveis.

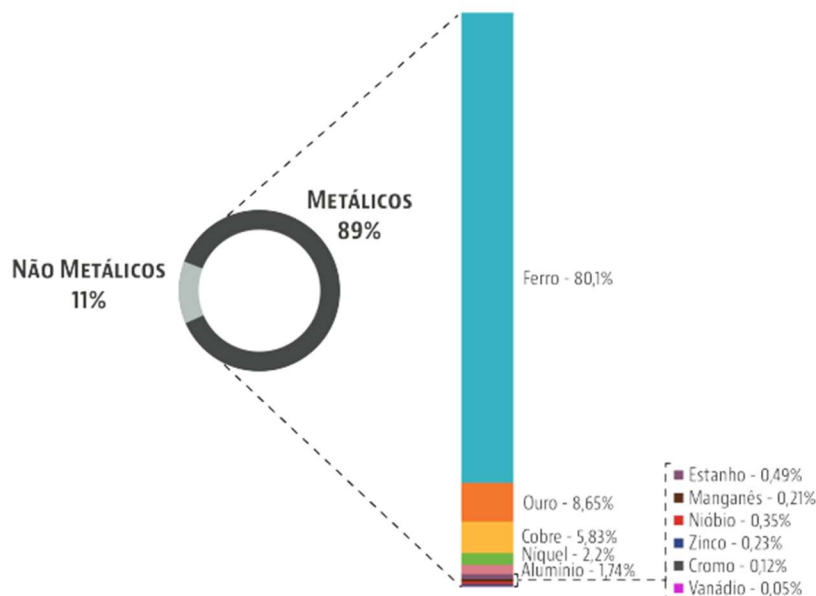
A Figura 3.7 mostra a produção histórica mundial e brasileira desde 1930. Observa-se que houve um forte crescimento a partir dos anos 2000, tanto da produção mundial quanto brasileira, muito influenciado pelo crescimento econômico da China nesse período que inflou a demanda pela *commodity*.

Figura 3.7 – Produção brasileira e mundial de minério de ferro de 1930 a 2019.



No contexto nacional, o ferro correspondeu a 80,1% do valor de produção mineral comercializada entre todas as substâncias metálicas produzidas no país ao longo do ano de 2021 (Figura 3.8). A quantidade de concentrado de minério de ferro comercializada neste mesmo ano foi da ordem de 412 milhões de toneladas, o que resultou em um valor total de 250,6 bilhões de reais. Em relação a compensação financeira pela exploração mineral (CFEM), o ferro teve uma participação de 89,07%, arrecadando aos cofres públicos cerca de 8,7 bilhões de reais (MEDEIROS, 2023).

Figura 3.8 – Distribuição do valor comercializado entre os bens minerais produzidos no Brasil em 2021.



Fonte: Medeiros (2023).

A participação do Brasil no contexto mundial é tão relevante que em maio de 2020, com o agravamento da pandemia de covid-19 no país, os preços do minério no mercado internacional tiveram forte alta devido, entre outros fatores, às incertezas referentes a capacidade de fornecimento do país por conta da crise sanitária. No gráfico da Figura 3.9 pode ser observado que o concentrado de ferro representou 88,3% (US\$ 44,6 bilhões), em termos de movimentação financeira, da distribuição das exportações brasileiras provenientes de produtos semimanufaturados da indústria extrativa mineral no ano de 2021 (MME, 2022). Os estados de Minas Gerais e Pará são os maiores produtores, contribuindo cada um com 46,4 e 42,48% respectivamente com as exportações totais do minério no país.

Figura 3.9 - Proporção entre os bens minerais semimanufaturados exportados pelo Brasil em 2021.



Fonte: MME (2022).

3.4 Beneficiamento de minério de ferro

Os diferentes produtos provenientes do beneficiamento do minério de ferro devem atender às especificações técnicas da indústria siderúrgica, a fim de possibilitar a produção de aços e ferros fundidos de alta qualidade e com economicidade, uma vez que cerca de 98% da produção de concentrado de ferro é destinado à alimentação dos altos fornos. Tais especificações estão relacionadas à granulometria e mineralogia do concentrado, bem como os teores mínimos de ferro e teores permissíveis de contaminantes (SiO_2 , Al_2O_3 , P, S e álcalis) e de umidade. Altos teores de P, por exemplo, podem causar o fissuramento e aumentar a fragilidade a frio do ferro gusa e do aço produzido (MORAIS *et al.*, 2020). A Tabela 3.4,

adaptada de Neuppmann (2019), sumariza as principais propriedades requeridas para os concentrados de ferro destinados às siderúrgicas:

Tabela 3.4 – Especificações técnicas dos produtos fornecidos pelas usinas de beneficiamento de minério de ferro.

Produto	Tamanho (mm)	% Fe (mínimo)	% SiO₂ (máximo)	% P (máximo)	% umidade (máximo)
Granulado	31,7 - 6,3	64,0	–	0,065	5,0
<i>Pellet Ore</i>	25 - 6	64,0	–	0,065	5,0
<i>Sinter Feed</i>	6,3 - 0,15	64,5	4,0 - 6,0	0,070	5,0
<i>Pellet Feed</i>	< 0,15	65,8	2,5	0,040	8,0

Fonte: adaptado de Neuppmann (2019).

Os granulados (*lump ore*), fração mais grosseira produzida nas usinas de beneficiamento, são utilizados principalmente no abastecimento direto de autos-fornos à base de carvão vegetal e fornos de redução direta, sendo também empregados para complementação da carga de sínters e pelotas de minério de ferro em autos-fornos à coque. Basicamente, os granulados são produzidos por etapas de britagem e peneiramento, dispensando a necessidade de processos de concentração.

Os concentrados das plantas de processamento, por estarem em uma faixa granulométrica mais fina, não podem ser utilizados diretamente nos autos-fornos e fornos de redução, pois prejudicam a permeabilidade do leito e, por isso, devem ser submetidos a operações de aglomeração (sinterização e pelletização). O processo de sinterização consiste na queima de uma mistura de concentrado de minério de Fe, combustível sólido e material ligante que produz um granulado denominado sínter. Este granulado é, então, fragmentado e peneirado para gerar fragmentos entre 5 e 50 mm. Já na pelletização o concentrado de minério com granulometria bem fina, também misturado à um combustível sólido e ao material ligante é aglomerado na forma de pelotas cruas (5 a 15 mm) que posteriormente são queimadas em fornos submetidos a altas temperaturas (CHEMALE Jr e TAKEHARA, 2013). A sinterização geralmente faz parte da linha de produção das siderúrgicas integradas, enquanto a pelletização ocorre em um sistema de verticalização com a indústria da mineração. Tanto o processo de sinterização, como a pelletização, abriam caminho para o aproveitamento de partículas mais finas de minério que antes eram descartadas no rejeito (MARK, 2012).

Os minérios enriquecidos em minerais com forte caráter magnético, como magnetita e titanomagnetita, podem ser concentrados ou pré-concentrados pela técnica de separação magnética de baixa intensidade (LIMS). A planta de Kiruna KA1 na Suécia, que processa um

minério magnetítico de baixo fósforo com teor de ferro acima de 60%, e a planta de processamento da Qidashan na China, responsável por separar a magnetita da hematita/limonita, são exemplos da aplicação do LIMS (FILIPPOV *et al.*, 2014). Já a técnica de separação magnética de alta intensidade (WHIMS) é aplicada na segregação de minerais portadores de ferro com fraco caráter magnético, como hematita, goethita e limonita dos minerais de ganga não-magnéticos.

Contudo, segundo Xiong *et al.* (1998), os equipamentos de separação magnética WHIMS convencionais enfrentam problemas técnicos nocivos à eficiência de separação, como o arraste mecânico de partículas não-magnéticas de minerais de ganga, entupimento de matrizes e baixa capacidade para processamento de finos. O separador magnético SLon, desenvolvido na China, foi projetado justamente para amenizar as falhas inerentes ao WHIMS. Tal equipamento é capaz de concentrar minérios constituídos de partículas menores de 100 µm e produzir concentrados altamente enriquecidos em ferro com baixo teor de contaminantes. A implantação do SLon em 12 plantas industriais obteve êxito na concentração de hematita, limonita, siderita e outros minerais fracamente magnéticos.

O processamento de partículas finas para produção de *pellet feed* foi possibilitado pelo desenvolvimento da flotação como técnica de concentração. Salvo em casos excepcionais, como as minas do complexo de Carajás no norte do Brasil, onde o teor de ferro é tão alto (em média 66%) que dispensa etapas de concentração, a maior parte das plantas industriais de beneficiamento implementaram circuitos de flotação, devido à alta flexibilidade e adaptabilidade deste processo em trabalhar com minérios de baixo teor e de características distintas (mineralogia, propriedades físicas, grau de liberação etc). Houve, portanto, um aumento da recuperação metalúrgica e consequente expansão das reservas lavráveis em grande parte das minas. No Brasil a empresa Samarco, localizada no município de Mariana-MG, foi a pioneira na concentração de itabirito via flotação. O minério em questão continha alto teor de hematita (38,0%), hematita especular (15,0%) e goethita (19,8%), sendo o quartzo o principal constituinte da ganga (24,0%) (SAMPAIO *et al.*, 2001).

3.5 Fundamentos da flotação

A técnica de concentração mineral mais relevante e versátil é, sem sombra de dúvidas, a flotação em espuma. A evolução da técnica na indústria mineral ao longo de mais de um século permitiu o processamento de minérios de baixo teor e alta complexidade, inclusive os depositados em barragens de rejeito, que outrora não podiam ser explorados de forma

econômica. Possui aplicação no processamento de diversos bens minerais, como sulfetos, óxidos, sais solúveis e semi-solúveis, carvão mineral, dentre outros (FURSTENAU, 2007).

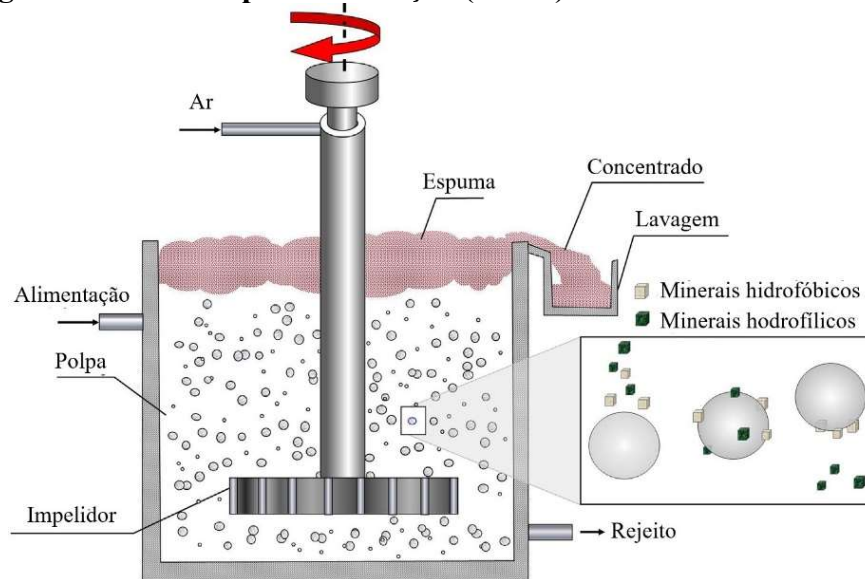
Como toda técnica de concentração, a flotação se utiliza de uma propriedade diferenciadora entre os minerais constituintes de um determinado minério. Neste caso, esta propriedade diz respeito à capacidade de molhabilidade natural ou induzida seletivamente da superfície do mineral pela água, ou seja, minerais que apresentam afinidade com a água são ditos hidrofílicos, enquanto minerais que repelem a água são considerados hidrofóbicos (WILLS e FINCH, 2015).

O esquema ilustrado na Figura 3.10 mostra os mecanismos envolvidos na flotação que ocorrem no interior de uma célula mecânica tradicional. A polpa de minério é alimentada na parte superior do equipamento, enquanto o ar atmosférico é injetado no fundo através da coluna central, produzindo desta forma as bolhas que irão ascender até a camada de espuma. O impelidor é o dispositivo responsável por promover a agitação adequada da polpa a fim de possibilitar a colisão das partículas com as bolhas de ar, ao mesmo tempo que mantém as partículas em suspensão. Os minerais hidrofóbicos que colidem com as bolhas se aderem às superfícies das mesmas e o agregado resultante partícula-bolha, com densidade inferior ao da polpa, ascende até a superfície do equipamento (camada de espuma).

Na maior parte dos casos o mineral (ou minerais de interesse) são flotados (flotação direta), enquanto os minerais de ganga permanecem em suspensão no equipamento. A situação oposta é chamada de flotação reversa. A espuma tem como função reter as partículas coletadas e transportá-las ao *overflow*. Além disso, a mesma deve ser estável e permitir a drenagem das partículas hidrofílicas arrastadas mecanicamente, enquanto mantém os minerais hidrofóbicos aderidos, otimizando assim o teor do concentrado sem prejudicar na recuperação (WILLS e FINCH, 2015).

A adesão da partícula à bolha no momento da colisão não ocorre de forma instantânea, sendo que o tempo necessário para tal evento é chamado de tempo de indução. Este tempo depende das características do filme líquido formado entre a partícula e a bolha momentos antes da adesão. Esta adesão é bem-sucedida no caso de partículas hidrofóbicas, pois o tempo em que estas permanecem em contato com a bolha é maior do que o tempo de indução, diferentemente das partículas hidrofílicas que possuem um tempo de indução maior do que o tempo de contato partícula-bolha (CHAU *et al.*, 2009).

Figura 3.10 – Princípios da flotação (direta) em uma célula mecânica.



Fonte: adaptado de Wills e Finch (2015).

De acordo com Wills e Finch (2015), outro parâmetro fundamental para caracterizar o sistema partícula-bolha é o ângulo de contato, como representado na Figura 3.11. Este parâmetro corresponde ao ângulo (θ) formado entre o sólido e o gás (convencionalmente medido na fase líquida) e está relacionado às forças responsáveis por manter a partícula aderida à bolha. A Equação 3.1 demonstra a relação entre estas forças de tensão em equilíbrio:

$$\gamma_{s/g} = \gamma_{s/a} + \gamma_{a/g} \cos \theta \quad (3.1)$$

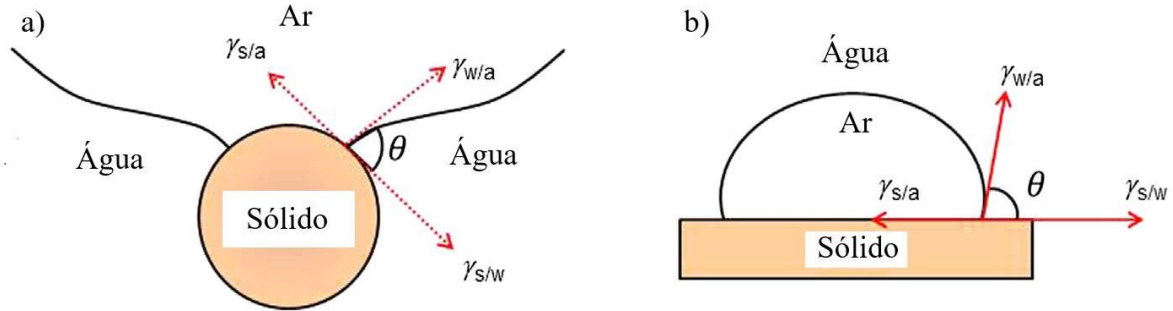
Em que, $\gamma_{s/g}$, $\gamma_{s/a}$ e $\gamma_{a/g}$ são as tensões superficiais entre o sólido e o gás, o sólido e a água, e a água e o gás respectivamente, enquanto θ é o ângulo de contato. A força necessária para desagregar a partícula da bolha é chamado de trabalho de adesão ($W_{s/g}$), que pode ser calculado através da equação 3.2:

$$W_{s/g} = \gamma_{a/g} (1 - \cos \theta) \quad (3.2)$$

Pode-se observar pela equação 3.2 que o aumento do ângulo de contato causa o incremento do trabalho requerido para romper o agregado partícula-bolha, ou seja, quanto maior

o ângulo de contato, mais hidrofóbico é o mineral, uma vez que o mesmo possui mais afinidade pela fase gasosa do que a água.

Figura 3.11 – (a) ângulo de contato (θ) e as tensões envolvidas nas interfaces sólido/gás/água; (b) Representação convencional do ângulo de contato.



Fonte: adaptação de Wills e Finch (2015).

Vale ressaltar que a flotação compreende um sistema complexo, que envolve três fases e a interação entre variáveis físicas e químicas. Fatores como pH, reologia da polpa, íons dissolvidos na água, temperatura, tamanho de bolhas, vazão de ar, rotação do impelidor e características do minério como distribuição de tamanhos de partículas, grau de liberação e composição mineralógica influenciam a probabilidade de flotação dos minerais. Por isso, todos esses fatores devem ser levados em consideração ao se projetar um sistema de flotação.

A probabilidade de flotação (P_f), segundo Baltar (2010), pode ser determinada através da Equação 3.3:

$$P_f = P_c \cdot P_a \cdot P_t \quad (3.3)$$

Onde:

- ✓ P_c é a probabilidade de colisão entre as partículas minerais e as bolhas de ar;
- ✓ P_a é a probabilidade de adesão da partícula à bolha;
- ✓ P_t é a probabilidade de transporte do agregado partícula-bolha até a camada de espuma, com posterior remoção do equipamento.

Além da colisão, adesão e posterior transporte dos minerais hidrofóbicos pelas bolhas de ar até a camada de espuma, ou seja, a flotação propriamente dita, existem outros dois mecanismos que podem causar a “flotação” de minerais hidrofílicos: o arraste hidrodinâmico das partículas pelo fluxo de água no equipamento e o “engaiolamento” de partículas hidrofílicas entre partículas hidrofóbicas aderidas as bolhas de ar (hetero-agregação). Por isso, é comum na

prática industrial a implementação de vários estágios de flotação para formar um circuito, a fim de gerar uma separação adequada e conseqüentemente produzir um concentrado de qualidade aceitável (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003).

Todavia, a grande maioria dos minerais são naturalmente hidrofílicos (superfícies polares), salvo algumas exceções como carvão mineral, talco ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), grafita (C), molibdenita (MoS_2) e ouro nativo. Além disso, as bolhas formadas no interior dos equipamentos de flotação devem possuir diâmetro adequado para uma efetiva taxa de colisão com as partículas de minerais e também produzir uma espuma estável. Desta forma, se faz necessário a indução artificial da hidrofobicidade ou hidrofílicidade na superfície do mineral de forma seletiva e controlada e a modificação das propriedades na interface sólido/líquido, sólido/gás e líquido/gás através da adsorção de reagentes químicos adicionados à polpa de minério (FUERSTENAU e SOMASUNDARAN, 2003).

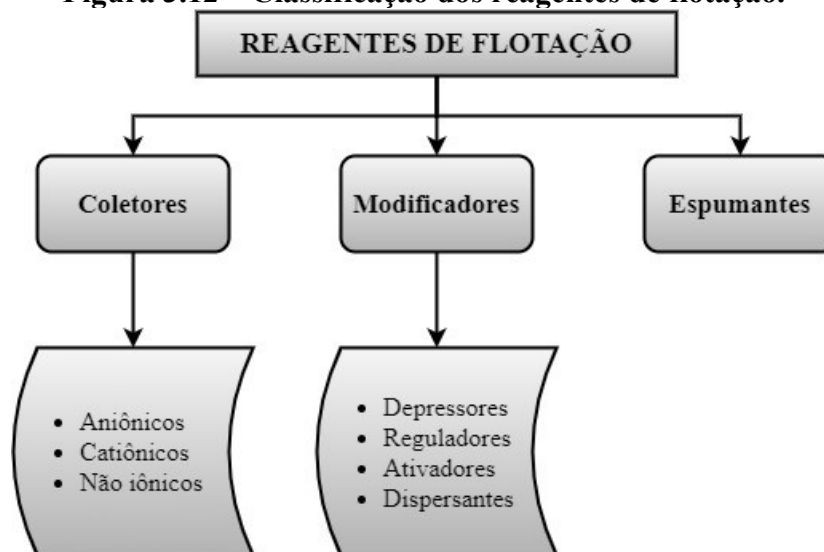
3.5.1 Reagentes de flotação

As três grandes classes dos reagentes de flotação, representadas no diagrama da Figura 3.12, se dividem em coletores, modificadores e espumantes.

- 1. Coletores:** segundo Bulatovic (2015), os coletores são compostos orgânicos que ao adsorverem na superfície dos minerais reduzem a estabilidade do filme líquido (hidratação da superfície do sólido) que separa o mineral da bolha de ar, causando a diminuição do tempo de indução e permitindo a adesão da partícula à bolha, ou seja, a superfície mineral adquire afinidade pela fase gasosa.

Os coletores são categorizados de acordo com sua capacidade de ionização (iônicos e não-iônicos) e a carga resultante em meio aquoso (aniônico e catiônico). Os coletores não-iônicos são reagentes de baixíssima solubilidade e extremamente hidrofóbicos. A querosene e o óleo diesel são os principais exemplos deste grupo. Eles são empregados para reforçar a hidrofobicidade natural de minerais como molibdenita e carvão mineral através de um mecanismo de adsorção por interação hidrofóbica. Entretanto, tais reagentes são mais utilizados como coletores auxiliares adicionados juntamente com surfactantes (coletores iônicos) resultando em um efeito sinérgico de co-adsorção e, por este motivo, são nomeados como “extensores de cadeia” na prática industrial (LUZ, 2015).

Figura 3.12 – Classificação dos reagentes de flotação.

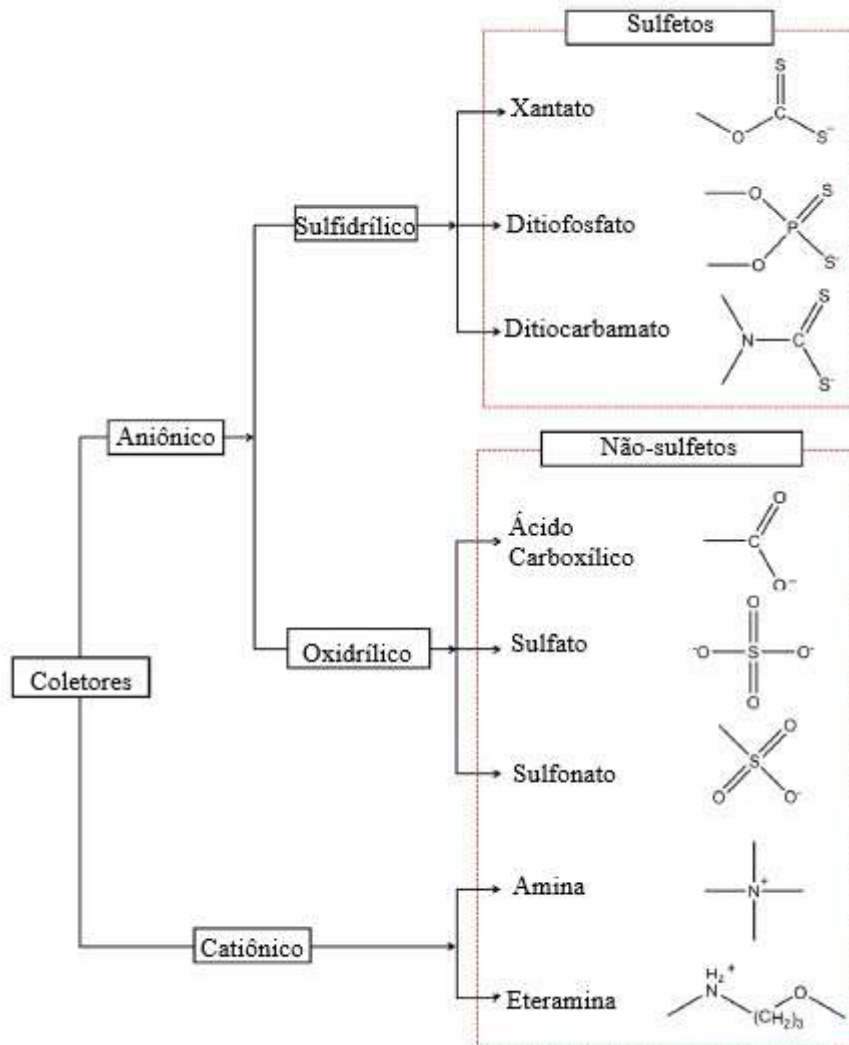


Fonte: elaborado pelo autor.

Os coletores iônicos são constituídos de moléculas orgânicas heteropolares (surfactantes) que se dissociam em água e assumem caráter aniônico ou catiônico. Os surfactantes possuem uma cadeia hidrocarbônica (R) apolar e um grupo polar (grupo funcional) que se adsorvem nos sítios aniônicos ou catiônicos presentes na superfície dos minerais (adsorção física ou química). Desta forma, a cadeia hidrocarbônica fica orientada na direção da água, transformando o sítio antes polarizado e hidratado em hidrofóbico. Pode-se formar uma monocamada de coletor adsorvido na superfície do mineral, mas geralmente a partícula já se torna flotável quando o número de sítios hidrofóbicos ultrapassa o número de sítios hidrofílicos (BULATOVIC, 2015).

Os coletores aniônicos são classificados de acordo com o grupo funcional solidofílico em oxidrídricos e sulfidrídricos, além de serem divididos segundo a aplicação para minerais sulfetados e não-sulfetados. Já os catiônicos são compostos em que os radicais hidrocarbônicos sofrem protonação. As aminas são os únicos coletores catiônicos usados em flotação e suas propriedades estão descritas no subcapítulo 3.7, uma vez que é o principal coletor empregado na flotação de minério de ferro. O esquema de classificação dos coletores iônicos está representado na Figura 3.13.

Figura 3.13 – Classificação dos coletores ionizáveis segundo o grupo funcional e sua aplicação.



Fonte: adaptado de Wills e Finch (2015).

2. **Espumantes:** segundo Klimpel e Isherwood (1991) os espumantes objetivam auxiliar na formação e manutenção de bolhas de pequeno diâmetro, reduzir a velocidade de ascensão das bolhas até a camada de espuma e aumentar a estabilidade da espuma. A quantidade e a área superficial disponível das bolhas aumentam quando há a redução do seu tamanho, resultando desta forma no aumento da taxa de colisão com as partículas hidrofobizadas, o que acelera a cinética de flotação. Além disso, a cinética de flotação também é beneficiada pela diminuição da velocidade de ascensão das bolhas, pois o tempo de residência das mesmas na polpa se torna maior e conseqüentemente a taxa de colisão entre partícula-bolha também é incrementada. Já a formação de uma espuma estável evita que as bolhas que chegam à camada superior da polpa colapsem, permitindo assim que as partículas coletadas sejam encaminhadas ao *overflow*.

Os espumantes, assim como os coletores, são substâncias heteropolares classificadas como surfactantes, ou seja, são constituídas por um grupo funcional polar e uma cadeia hidrocarbônica apolar, porém apresentam maior atividade na interface líquido-gás. A cabeça polar das moléculas de espumantes interagem com os dipolos da água (ligação de hidrogênio), enquanto a cadeia hidrocarbônica tende a se adsorver na superfície da bolha de ar quando entra em contato com a mesma. Por isso, os espumantes são os reagentes responsáveis por controlar as propriedades da interface líquido-gás, principalmente propiciando a redução da tensão superficial e ao mesmo tempo retardando o efeito de coalescência entre as bolhas (WILLS e FINCH, 2015).

Anteriormente, os espumantes mais utilizados nos circuitos de flotação eram óleos naturais, como por exemplo, o óleo de pinho. Entretanto, este tipo de reagente vem caindo em desuso, uma vez que apresenta interação na interface sólido/água, ou seja, atuam parcialmente como coletores, o que pode ser prejudicial à seletividade do processo. Atualmente os espumantes comerciais mais empregados são álcoois e poliglicóis. Os álcoois ($C_nH_{2n+1}OH$) aplicados para este fim comumente possuem de 5 a 7 carbonos, tanto em cadeias lineares, quanto em ramificadas, pois cadeias menores apresentam baixa atividade interfacial, enquanto cadeias mais longas diminuem a solubilidade do reagente. O espumante mais comum desta classe é o metil isobutil carbinol – MIBC [$(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$]. Já os poliglicóis mais empregados são os polipropileno glicóis ($H(OC_3H_6)_mOH$) e os éteres poliglicólicos ($CH_3(OC_3H_6)_nOH$) (KLIMPEL e ISHERWOOD, 1991).

Os principais coletores utilizados para minerais não-sulfetados, como ácidos graxos, aminas e sulfatos apresentam alguma atividade na interface líquido/gás, ou seja, possuem certo grau de ação espumante. Portanto, muitas plantas de flotação dispensam o uso de espumante quando são empregados coletores com as propriedades supracitadas. Alguns sais inorgânicos em altas concentrações também podem reproduzir o mesmo efeito dos espumantes (BALTAR, 2010).

3. Modificadores: são reagentes fundamentais nos processos de flotação, pois provocam a modificação da ação do coletor sobre a superfície dos minerais, seja suprimindo o seu efeito ou intensificando sua capacidade de adsorção e hidrofobização. Portanto, os modificadores aumentam a seletividade de adsorção dos coletores. Além disso, os modificadores propiciam a modulação do pH da polpa e a dispersão ou agregação das partículas (BALTAR, 2010; BULATOVIC, 2015). A classificação dos reagentes deste

grupo de acordo com a função desempenhada na flotação está esquematizada na Figura 3.11.

- a. **Depressores:** alguns coletores em sistemas com dois ou mais minerais tendem a ser pouco seletivos, ou seja, adsorvem na superfície de todos os minerais promovendo a coleta de ambos. Com o objetivo de suprimir este efeito prejudicial à eficiência da flotação são utilizados reagentes denominados de depressores. Eles são responsáveis por deprimir (inibir) a adsorção dos coletores nas partículas minerais indesejadas, reforçando sua hidrofilicidade e, conseqüentemente, aumentando a seletividade da flotação (NAGARAJ e RAVISHANKAR, 2007). Os depressores sempre devem, portanto, ser adicionados antes dos coletores na etapa de condicionamento da polpa de minério. Além do mais, são reagentes imprescindíveis no processamento econômico de uma gama considerável de minérios e, por isso, se tornou o grande tema de estudo deste trabalho de doutorado.

Os mecanismos de adsorção dos depressores são muitas vezes complexos e de difícil interpretação, podendo ocorrer de forma isolada ou em combinação de dois ou mais mecanismos, como por exemplo: adsorção de espécies hidrofílicas; inibição dos sítios presentes na superfície mineral em que ocorre a adsorção dos coletores; dessorção de espécies ativas na superfície e; remoção de sítios hidrofóbicos através da eliminação de espécies coletoras previamente adsorvidas. Assim como para os coletores, o pH e o potencial da polpa influenciam significativamente a eficiência de adsorção dos depressores (NAGARAJ e RAVISHANKAR, 2007).

Os depressores podem ser compostos inorgânicos ou orgânicos. Na flotação de sulfetos (chumbo, zinco e cobre) são geralmente empregados depressores inorgânicos como cianeto de sódio, cromato e dicromato de sódio, sulfato de zinco, dióxido de enxofre, sulfetos e fosfatos. O silicato de sódio é um dos principais representantes dos reagentes inorgânicos e sua utilização ocorre principalmente na depressão de ganga silicática em processos que empregam ácidos carboxílicos como coletores.

Já os depressores orgânicos, em geral, são polissacarídeos (polímeros naturais ou modificados) caracterizados por apresentarem macromoléculas e grupos polares altamente hidratados como amido, dextrina, carboximetilcelulose, goma guar e polifenóis como os oriundos do ácido tânico (quebracho). O interesse crescente pelos reagentes orgânicos se deve

à sua baixa toxicidade, reduzido custo e alta disponibilidade de fornecedores (ARAÚJO, 1988). Polímeros sintéticos derivados da poliácridamida também vêm adquirindo maior interesse e aceitação (WILLS e FINCH, 2015). O amido, principal depressor utilizado na flotação de minério de ferro, será descrito detalhadamente no subcapítulo 3.8.

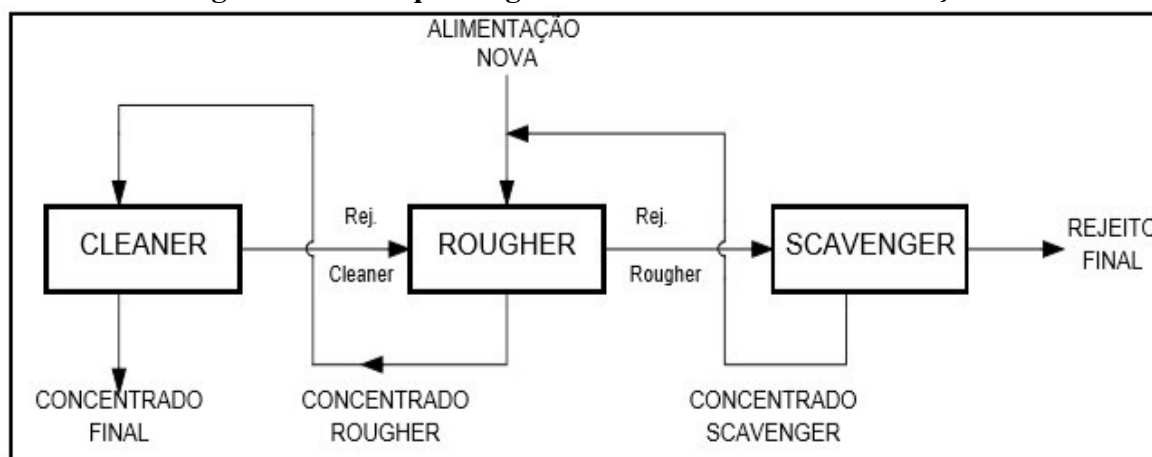
- b. *Ativadores*:** são substâncias que “ativam” a superfície do mineral ou minerais pretendidos pela alteração da natureza química da superfície favorecendo, desta forma, a adsorção dos coletores. Os ativadores, em geral, se apresentam na forma de sais inorgânicos solúveis que se ionizam na água e os íons produzidos interagem com a superfície do mineral promovendo a ativação. O sulfato de cobre (CuSO_4) é o ativador mais utilizado na flotação de uma variedade de sulfetos, como por exemplo, para a ativação da esfalerita (ZnS) (FUERSTENAU *et al.*, 2007). Como será visto com mais detalhe no subcapítulo 3.6.2, a cal virgem (CaO) é empregada na ativação do quartzo na flotação aniônica reversa de minério de ferro com o uso de ácidos graxos (ARAÚJO *et al.*, 2005).
- c. *Dispersantes*:** uma flotação mais seletiva ocorre em sistemas que apresentam partículas minerais bem dispersas e com baixa formação de agregados, principalmente no caso de minerais de diferentes espécies (heteroagregação). Os dispersantes possuem a função de promover a dispersão das partículas, sendo que muitos depressores também desempenham esse papel, como ocorre com o silicato de sódio (NAGARAJ e RAVISHANKAR, 2007). Este reagente gera uma carga altamente negativa na superfície das partículas, o que acarreta na intensificação da repulsão eletrostática, além de causar a adsorção do ânion silicato (SiO_3^{2-}) e a remoção dos cátions metálicos da superfície.
- d. *Reguladores de pH*:** o pH desempenha um papel importantíssimo na flotação, pois controla a carga superficial (potencial zeta) dos minerais não-sulfetados interferindo, portanto, na adsorção e especiação dos demais reagentes adicionados ao processo. Já no caso de minerais sulfetados, o aumento do pH posterga a adsorção dos coletores, causando assim a depressão de diferentes sulfetos para diferentes valores de pH, ou seja, a seletividade de adsorção ocorre se aproveitando dessa diferenciação (janela de seletividade). Na maior parte dos casos, a flotação é realizada em meio alcalino, já que a maioria dos coletores são

estáveis nessa faixa de pH. A flotação em meio ácido contribui para o aumento de processos corrosivos em todos os dispositivos que fazem parte dos equipamentos de flotação e transporte de polpa. Por isso, os principais reguladores ou moduladores de pH utilizados na prática industrial são alcalinos, como a cal (CaO), carbonato de sódio (NaCO₃) e o hidróxido de sódio (NaOH) ou amônia (NH₃) (WILLS e FINCH, 2015).

3.5.2 Circuitos de flotação

De acordo com Chaves *et al.* (2010), os circuitos industriais de flotação dimensionados para se atingir os teores e as recuperações almejadas consistem, de forma genérica, em três etapas (Figura 3.14): *rougher* (desbaste), *cleaner* (limpeza) e *scavenger* (recuperação).

Figura 3.14 – Esquema genérico de um circuito de flotação.



Fonte: Chaves *et al.* (2010).

O circuito inicia-se na flotação *rougher* que objetiva produzir um concentrado de baixo teor, mas com alta recuperação e um rejeito que ainda pode apresentar teor considerável do mineral ou minerais de interesse. O concentrado desta etapa é encaminhado para a flotação *cleaner* que é responsável por enriquecer o concentrado até o teor estipulado para se obter o produto final. A polpa é diluída nesta etapa para se amenizar o efeito do arraste hidrodinâmico das partículas hidrofílicas à camada de espuma. O rejeito da flotação *cleaner*, ainda contendo proporção relevante do mineral de interesse, retorna à etapa *rougher* para recuperação deste material. O rejeito da flotação *rougher* é direcionado para a etapa *scavenger* a fim de recuperar o mineral de interesse ainda presente, sendo que o concentrado retorna para a flotação *rougher*. O rejeito da *scavenger*, já extremamente empobrecido, é considerado o rejeito final do circuito.

e, por isso, é encaminhado para a barragem de rejeitos. Existem diversas possibilidades de combinação entre estas etapas observadas na prática industrial e, em muitos casos, são empregadas etapas de *releaner*, inclusive intercaladas com processos de remoagem (aumentar a liberação), para se alcançar os teores dos minerais de interesse e de ganga pretendidos no concentrado final.

3.5.3 Ensaios laboratoriais de flotação

Os projetos de implantação, modificação e aprimoramento de sistemas industriais de flotação de minérios devem ser implementados com base em ensaios preliminares em escala laboratorial e piloto. Os ensaios laboratoriais mais consolidados em ordem crescente de escala são os realizados em tubos de ensaios (microflotação) e em células de bancada.

3.5.3.1 Microflotação

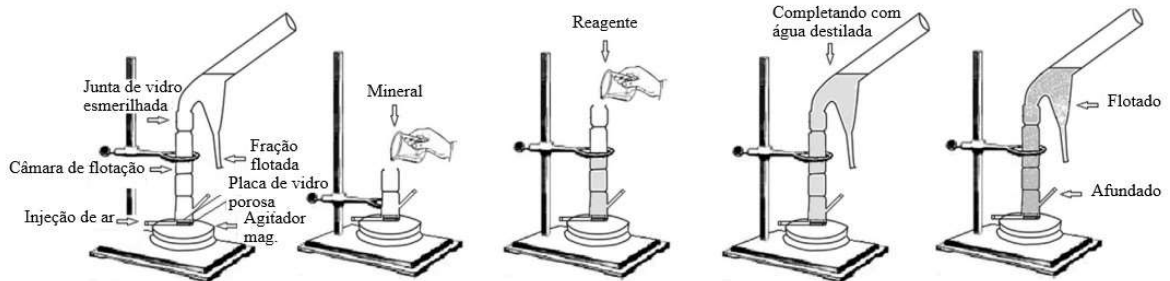
A microflotação, por ser uma técnica de simples concepção, se tornou uma ferramenta poderosa na compreensão dos mecanismos de interação entre minerais e os reagentes de flotação. Este tipo de ensaio tem como vantagens a utilização de uma massa reduzida de amostra, permitir a execução de vários testes em um curto período de tempo e possibilitar uma variação apreciável das condições químicas da flotação de forma simples e com baixo gasto de reagentes. Entretanto, a extrapolação dos parâmetros de ensaio estabelecidos na microflotação para escalas maiores, como de bancada, piloto e industrial deve ser realizada com cautela, pois o processo, em geral, ocorre utilizando amostras de minerais purificados, água destilada, reagentes purificados, alta diluição da polpa e dispensa o uso de espumantes, condições muito divergentes das encontradas na realidade industrial (LUZ, 2015).

O principal dispositivo utilizado nos ensaios de microflotação é o tubo de Hallimond. Tipicamente são empregadas de 1,0 a 2,0 g de amostra de minerais puros, o que é uma grande vantagem deste tipo de ensaio, pois dispensa a necessidade de posterior análise química dos produtos da flotação para avaliação da recuperação e seletividade. Esta avaliação é realizada pela simples mensuração das massas de alimentação, flotado e não-flotado. Além do mais, a configuração física do equipamento dispensa o uso de espumante e a porcentagem de sólidos na polpa é baixíssima (entre 1 e 3%) (SILVA *et al.*, 2019). Um diagrama esquemático elaborado por Neitzke *et al.* (2019) apresentando a montagem dos componentes constituintes do tubo de

Hallimond modificado com a indicação da adição dos insumos e reagentes está representado na Figura 3.15.

A célula de Fuerstenau (Figura 3.16) é outro dispositivo de microflotação que ainda tem pouco espaço nos ensaios laboratoriais, mas se mostra extremamente promissor como técnica exploratória, uma vez que apresenta uma melhor correlação entre os resultados da microflotação e os de escala de bancada em comparação ao tubo de Hallimond. Isto se deve ao fato de tal equipamento permitir o uso de uma quantidade maior de amostra por teste, usualmente de 15 a 20 g, e ter maior similaridade com as condições hidrodinâmicas das células de bancada, além de possibilitar a adição de espumante (SILVA *et al.*, 2019).

Figura 3.15 - Representação esquemática do tubo de Hallimond modificado.



Fonte: adaptado de Neitzke *et al.* (2019).

Figura 3.16 – Célula de Fuerstenau.



Fonte: Silva *et al.* (2019).

3.5.3.2 Escala de bancada (célula de flotação)

As células de flotação de bancada são equipamentos que reproduzem em escala reduzida e com suas devidas adaptações as condições de uma célula mecânica convencional. Deve-se salientar que o processo em laboratório ocorre em batelada, uma vez que se utiliza uma amostra de minério para cada teste, enquanto nas células industriais o minério é alimentado de forma contínua. Por outro lado, Luz (2015) relata que alguns consideram tal teste laboratorial como semicontínuo, uma vez que o ar é inserido de forma contínua durante o experimento. Geralmente os testes são realizados com 0,5 até 2,0 kg de amostra. As células possuem agitação mecânica que permitem o ajuste da rotação do impelidor e em alguns casos dispõe de um sistema automático de coleta da espuma. Já os mecanismos de aeração (formação de bolhas) consistem em sucção do ar atmosférico para o interior da polpa induzido pela pressão negativa gerada pela rotação do impelidor (célula auto-aerada do tipo Denver) ou por injeção de ar comprimido. Este último mecanismo tem seu uso mais abrangente nos ensaios de flotação, por possibilitar o controle da variação da pressão e vazão de ar no interior da célula. Um exemplo de célula de flotação por injeção de ar comprimido pode ser visualizado na Figura 3.17.

Figura 3.17 – Célula de flotação em bancada com injeção de ar comprimido.



Fonte: CDC (2023).

Segundo Runge (2010), durante os testes, a agitação da polpa provocada pela rotação do impelidor deve ser suficiente para manter as partículas sólidas em suspensão sem desestabilizar a camada de espuma mineralizada. Esta camada deve ter entre 2 e 5 cm de altura

para amenizar o efeito de arraste e transbordo de polpa ao compartimento de coleta do concentrado. A densidade da polpa pode ter influência significativa no desempenho do processo. Diante disso, recomenda-se a adição de uma polpa com baixa porcentagem de sólidos (<10%) para se evitar o fenômeno de saturação da superfície das bolhas com partículas sólidas e consequente perda da capacidade de flotabilidade das partículas hidrofobizadas, o que pode ocorrer em situações com baixa vazão de ar no interior da cuba. Entretanto, os testes de flotação *rougher* devem reproduzir o que ocorre na prática industrial, ou seja, processos que utilizam polpas com porcentagem de sólidos mais elevadas (25 a 40% de sólidos), enquanto nos testes de flotação *cleaner* a polpa deve estar mais diluída para favorecer a seletividade. Contudo, ao longo do teste a densidade da polpa, a concentração dos reagentes e as características da espuma variam continuamente, uma vez que as partículas sólidas são removidas continuamente durante todo o processo e água é adicionada para se manter o nível constante no interior da cuba.

Recomenda-se que a água utilizada nos ensaios seja a mesma ou possua características similares à utilizada no processo industrial, pois as propriedades químicas da água como oxigênio, moléculas e íons dissolvidos, pH e Eh influenciam nos mecanismos de adsorção dos reagentes nas partículas minerais alvo e, conseqüentemente, na cinética de flotação, recuperação e seletividade (RUNGE, 2010). Incluir ensaios com água destilada ou deionizada seria uma abordagem valiosa para avaliar os efeitos da qualidade da água no processo de flotação, uma vez que se observaria o desempenho dos reagentes sem a interferência dos íons dissolvidos na água. Como a sua qualidade pode variar ao longo do tempo devido a fatores ambientais e operacionais, entender como diferentes tipos de água afetam a flotação pode fornecer informações importantes para garantir a consistência e eficácia do processo em condições variáveis.

Apesar da versatilidade e efetividade da realização de testes isolados de flotação de bancada, os testes em si não possibilitam a análise do efeito da carga circulante de material em um circuito de múltiplos estágios, o que é a realidade na prática industrial. Por este fato, foi desenvolvido o *locked cycle test*, que é um sistema de flotação de bancada configurado na forma de circuito com múltiplos estágios, ou seja, simula com mais representatividade o desempenho de um circuito de flotação industrial em que há a recirculação de material entre os estágios do processo.

Os ensaios são realizados em múltiplos ciclos, com a alimentação do produto do ciclo anterior no ciclo subsequente juntamente com a alimentação nova, até que o circuito entre em regime (equilíbrio), ou seja, que as massas da alimentação e dos produtos gerados no sistema

permaneçam constantes. Geralmente o circuito entra em equilíbrio entre 6 e 8 ciclos, mas Wills e Finch (2015) reportaram que há certa dificuldade em se alcançar este estado de equilíbrio nos ensaios laboratoriais. Além disso, Runge (2010) menciona que este tipo de teste tem a desvantagem de consumir um tempo muito grande para ser realizado.

3.6 Sistemas de reagentes empregados na flotação de minério de ferro

Ao longo da evolução das técnicas de flotação de minério de ferro, três possíveis rotas foram desenvolvidas (ARAUJO *et al.*, 2005). A seguir serão discutidos os principais aspectos relacionados a cada rota e os respectivos reagentes utilizados, com maior ênfase à flotação catiônica reversa dos silicatos.

3.6.1 Flotação aniônica direta dos óxidos de ferro

A flotação aniônica direta foi a primeira a ser desenvolvida, sendo muito difundida a partir dos anos 50 nos EUA por grandes mineradoras, como Republic mine, H Humboldt mine e Groveland mine (PATTANAIK e VENUGOPAL, 2018). O termo “aniônica direta” refere-se ao fato de que os óxidos de ferro, como hematita, goethita e magnetita são hidrofobizados por coletores de caráter aniônico e encaminhados ao produto flotado nos equipamentos de flotação, enquanto os minerais de ganga prosseguem para o afundado.

O intervalo de pH utilizado nesse sistema é, em geral, inferior à rota catiônica reversa. Costa (2009) comparou as janelas de seletividade para as duas rotas, através de testes de flotação em célula de Fuerstenau. Foi verificado que a maior recuperação de hematita no flotado, utilizando oleato de sódio como coletor (rota direta), ocorreu entre pH 7,5 e 9,0, ao mesmo tempo que não promoveu flotação significativa do quartzo em toda faixa de pH. Na segunda bateria de testes utilizando aminas como coletores (rota reversa), ocorreu as maiores recuperações de hematita e melhor seletividade no intervalo de pH ente 8,0 e 10,0.

Os coletores mais amplamente empregados neste sistema são os ácidos graxos. O principal exemplo de aplicação industrial dos ácidos graxos é o *tall oil*, um reagente composto por aproximadamente 91% de ácidos oleico e linoleico, 6% de ácidos de resina e 3% de matéria insaponificável, com dosagens típicas entre 450 e 670 g/t em circuitos de flotação de minério de ferro. Estes compostos são constituídos pelo grupo funcional carbonila (C=O) e uma cadeia hidrocarbônica (R), definidos pela fórmula química geral R-COOH. Os ácidos graxos

comerciais mais comuns são os de cadeia hidrocarbônica composta por 12 a 18 carbonos. A presença ou não da dupla ligação entre átomos de carbono na cadeia é uma das características marcantes dos ácidos graxos, pois influencia nas suas propriedades como coletor. Podem ser saturados, quando não há dupla ligação, ou insaturados, quando há uma ou mais duplas ligações (BULATOVIC, 2007; RAO, 2004).

Ademais, coletores como sulfonatos de petróleo, hidroxamatos, compostos anfotéricos (sarcosinatos e sulfossuccinamatos) e biocoletores (bactérias como *M. phlei*, *Bacillus polymyxa*, *Paenibacillus polymyxa* e *Rhodococcus opacus*) tiveram sua eficácia comprovada na flotação de hematita (PATTANAIK e VENUGOPAL, 2018). Entretanto, o alto custo destes compostos e a dificuldade em se manter condições físico-químicas altamente rígidas no processo, em se tratando do uso de biocoletores, inviabilizam a aplicação industrial destes reagentes. Outro fator a se considerar, de acordo com Araujo *et al.* (2005), Vieira (1995) e Luz (1996) é que a flotação direta dos óxidos de ferro com coletores aniônicos tende a gerar um concentrado altamente contaminado com SiO₂. Por isso, o grande desafio para este tipo de rota é o desenvolvimento de depressores que promovam uma adequada seletividade entre os óxidos de ferro e minerais silicáticos (principalmente quartzo), uma vez que depressores tradicionais como silicatos de sódio não são eficientes neste tipo de sistema.

3.6.2 Flotação aniônica reversa do quartzo ativado

Nos sistemas de flotação reversa, os minerais de ferro são sujeitos a ação dos depressores e permanecem nos equipamentos como produto afundado, enquanto os minerais de ganga, como quartzo, caulinita, gibbsita e apatita são removidos até a camada de espuma pela ação de coletores (catiônicos ou aniônicos).

Apesar de a rota catiônica ser a única empregada nas usinas de processamento (como será melhor explanado na seção subsequente), alguns inconvenientes técnicos, econômicos e ambientais são verificados na prática industrial para este tipo de sistema (perdas expressivas de ferro na etapa de deslamagem, alto custo e considerável nível de toxicidade dos coletores do grupo das aminas). Portanto, muitos estudos foram desenvolvidos a fim de propor uma rota reversa alternativa com o uso de coletores aniônicos.

Para tal fim, se faz necessário a prévia ativação da superfície do quartzo através da adição de cal (CaO) ou íons polivalentes que atuam como agentes ativadores. O CaO solubilizado em uma polpa com minério de ferro libera íons de Ca²⁺, formando assim hidroxí-

complexos como CaOH^+ que são responsáveis por ativar a superfície do quartzo, aumentando desta forma a afinidade superficial deste mineral perante as espécies de coletores aniônicos presentes no sistema em meio alcalino. Logo, a faixa de pH mais efetiva neste tipo de sistema é ligeiramente superior (11-12) em comparação aos valores praticados na rota catiônica. Além do mais, a repulsão eletrostática entre as superfícies carregadas negativamente das partículas de hematita e quartzo são supostamente mais significantes, o que leva à redução da heterocoagulação (agregação por forças de van der Waals de partículas de diferentes espécies minerais) das partículas finas, aumentando assim a seletividade do processo.

Autores como Wasson *et al.* (1963) e Houot (1983) postularam que a rota aniônica é menos sensível à presença de lamas e também pode ser menos onerosa, pois em países de clima temperado o coletor mais utilizado é o *tall oil*, um resíduo da indústria de papel de baixo custo. Contudo, Pattanaik e Venugopal (2018) salientaram que a afirmação de Houot (1983) não pode ser corroborada, pois não houve evidências experimentais suficientes para tal. Xinghua *et al.* (2012) também observaram um melhor desempenho da flotação aniônica em comparação à catiônica, atribuído ao fato de os coletores aniônicos adsorverem na superfície do quartzo ativado através de fortes interações químicas (específica), enquanto os catiônicos interagem primordialmente por adsorção física (não-específica), de caráter mais fraco.

Além dos tradicionais ácidos graxos, coletores como brometos de amônio e éter aminas (EDA C e EDA3C) também tiveram sua eficácia atestada em ensaios laboratoriais. Assim como na flotação catiônica, os amidos são os principais depressores utilizados para esta rota (PATTANAIAK e VENUGOPAL, 2018).

3.6.3 Flotação catiônica reversa do quartzo

A flotação catiônica reversa é a técnica mais consolidada e amplamente empregada nos circuitos industriais de flotação de minério de ferro. A rota foi desenvolvida, a princípio, nos EUA na década de 50, sendo difundida mundo afora desde então e chegando ao Brasil na década de 70. Atualmente, o país contém o maior número de usinas operando através desta rota (em especial no quadrilátero ferrífero em Minas Gerais) dentre todos os produtores mundiais de concentrado de ferro (ARAUJO *et al.*, 2012).

O circuito tradicional da flotação catiônica reversa opera em pH alcalino (usualmente entre 9,5 e 10,5), com o uso de aminas e seus derivados atuando como coletores do quartzo e amido de milho e seus derivados como depressores da hematita e demais óxidos de ferro. A

faixa granulométrica usual de trabalho se encontra entre 150 e 10 μm para a produção de *pellet feed*, sendo necessário etapas de deslamagem em hidrociclones para retirada da lama menor que 10 μm antes do processo de flotação. O cenário atual contempla empresas que utilizam apenas células mecânicas convencionais, outras que já consolidaram a aplicação de colunas de flotação e novas plantas com circuitos mistos em que a coluna preferencialmente trabalha em etapas *cleaner e recleaner* (ARAUJO *et al.*, 2012).

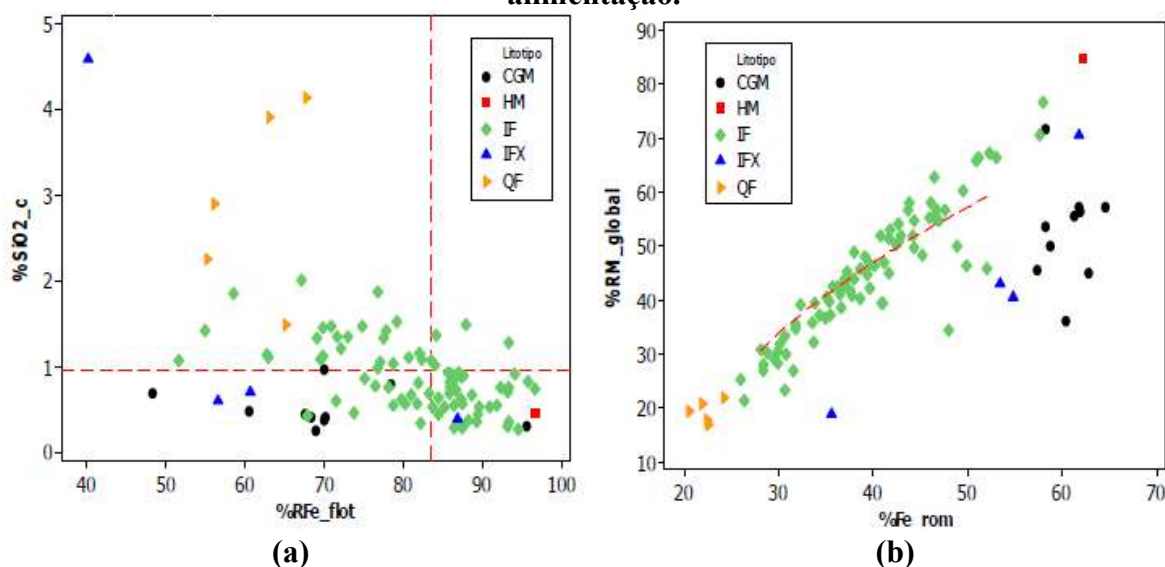
Além dos tipos/dosagens de reagentes e parâmetros operacionais dos processos de flotação, propriedades como a distribuição granulométrica, grau de liberação, assembleia mineralógica e a blendagem de diferentes litotipos influenciam na qualidade do concentrado final produzido (ARAUJO *et al.*, 2005).

Turrer *et al.* (2014) efetuaram testes de flotação em bancada com amostras do minério de ferro da jazida da Serra do Sapo (Conceição do Mato Dentro/MG). As amostras em questão correspondem a diferentes litotipos classificados de acordo com os teores de ferro, fósforo e alumina, além das características visuais dos testemunhos de sondagem. A maioria foi categorizada como itabirito friável (IF), com menores proporções de cangas mineralizadas (CGM) obtidas nas zonas superficiais dos furos, seguido por quartzito ferruginoso (QF), itabirito friável com alta alumina (IFX) e hematita (HM). As amostras foram submetidas a uma etapa prévia de moagem, resultando em 90% das partículas menores que 150 μm e, posteriormente deslamadas em ciclone piloto com diâmetro de 2". As porcentagens de sólidos utilizadas durante o condicionamento e na flotação foram de 60 e 40% respectivamente. Amina EDA-C a 1% em três níveis de dosagem foi usada como reagente coletor e amido de milho gelatinizado com solução de NaOH em uma razão de 5:1 (amido:NaOH) com apenas um nível de dosagem foi usado como reagente depressor. Os testes ocorreram em pH 10,5, sendo o condicionamento com amido ocorrido por cinco minutos e a amina por um minuto. A rotação do impelidor foi padronizada em 1300 rpm no condicionamento e 1500 rpm na flotação. O tempo de flotação estipulado foi de seis minutos.

Na Figura 3.18 são demonstrados os resultados do desempenho da flotação nos ensaios efetuados por Turrer *et al.* (2014). Os autores relataram que a maior parte das amostras exibiram desempenho acima do esperado, com resultados concentrados na porção inferior da linha tracejada. Foi observado que os litotipos com alto teor de alumina (CGM e IFX) resultaram em baixos teores de SiO_2 no concentrado e baixa recuperação metalúrgica. O concentrado do QF, caracterizado pelo baixo teor de ferro, exibiu alto teor de SiO_2 até na maior dosagem de amina empregada. Na Figura 3.18b verificou-se que as amostras IFX e CGM exibiram recuperação

mássica global bem abaixo da meta estipulada pela linha pontilhada em vermelho. Mais que 80% das amostras tiveram baixo teor de alumina no concentrado ($< 0,5\%$), enquanto 8% apenas (CGM e IFX) apresentaram teor acima de 1%. Além disso, excetuando-se uma amostra de IFX, todas as demais com alta recuperação de alumina no concentrado também exibiram alto teor de fósforo, ou seja, houve uma correlação significativa entre o teor de fósforo no minério e no concentrado.

Figura 3.18 – Resultados da flotação em termos: (a) do teor de SiO_2 no concentrado em função da recuperação de ferro e (b) recuperação global em função do teor de ferro na alimentação.



Legenda: IF – Itabirito friável; CGM – Canga mineralizada; QF – Quartzito ferruginoso; IFX – Itabirito friável com alta alumina; HM – Hematita.

Fonte: Turrer *et al.* (2014).

Lima e Valadão (2008) realizaram testes de flotação em bancada com um minério de ferro itabirítico deslamado, em três diferentes faixas de tamanho: $-150 \mu\text{m}$ global, $-150 \mu\text{m} +45 \mu\text{m}$ e $-45 \mu\text{m}$. Foram utilizados amina (EDAB) como coletor e amido de mandioca como depressor. Foi observado que cada faixa granulométrica apresentou diferentes comportamentos no processo de flotação, e que, portanto, a qualidade do concentrado final em termos de % de recuperação mássica e teor de SiO_2 foi otimizada quando as faixas granulométricas eram flotadas separadamente em comparação à flotação com a alimentação global ($-150 \mu\text{m}$).

Algumas hipóteses foram levantadas por Lange *et al.* (1997) *apud* Rocha (2017) e Trahar (1981) para esta divergência de desempenho em diferentes faixas granulométricas: a adsorção do coletor em partículas grossas pode ser prejudicada na presença de partículas finas e lamas, uma vez que considerável parcela deste reagente seria consumida pelos finos,

reduzindo conseqüentemente a quantidade de reagente disponível para reação com as partículas grossas. Desta forma, a dosagem de reagente deve ser aumentada para que haja uma recuperação mássica adequada de minério, o que acarreta em elevação de custos e contaminação do concentrado. Além disso, os finos, por possuírem pequena massa e diâmetro, exibem probabilidades mais reduzidas de colisão com as bolhas e estão mais sujeitos ao movimento browniano da polpa. Como resultado, sofrem maior arraste hidrodinâmico até a camada de espuma do que flotação propriamente dito.

Outro fenômeno associado ao conteúdo de lamas é o chamado *slime coating*, ou seja, forças de atração intermoleculares responsáveis por criar uma película de revestimento de partículas coloidais e ultrafinas na superfície das partículas grossas. O inconveniente ocorre quando lamas recobrem minerais de diferentes espécies, o que reduz a seletividade do processo (YU *et al.*, 2017).

A respeito da mineralogia, minérios goethíticos tendem a produzir um concentrado final de ferro de baixa qualidade, uma vez que os teores de contaminantes como Al_2O_3 , P, S, Mn e PPC são mais elevados neste tipo de mineral (LIPPER e PERES, 2014). Os óxidos de ferro hidratados, como a goethita e limonita, possuem um teor de ferro menor do que a hematita (8% a menos na goethita em comparação à hematita), gerando assim um produto mais empobrecido em conteúdo metálico, além de apresentarem maior porosidade, o que impacta no consumo final de reagentes. Os minérios goethíticos também são mais propensos a contribuir para a produção de finos durante operações de cominuição, pois são mais friáveis devido ao seu avançado estado de alteração e menor rigidez (RESENDE, 2009).

Lipper e Peres (2014) propuseram uma rota de flotação de minério goethítico com o intuito de diminuir o teor de goethita no concentrado final de ferro. Uma segunda etapa de flotação executada em pH 7 e em alta temperatura (85 °C), com o uso de sulfato de sódio como ativador da hematita, foi adicionada após a flotação convencional para retirada dos silicatos. Foi verificado que houve uma diminuição do PPC e dos cristais de goethita no concentrado hematítico após a segunda etapa.

A magnetita é um mineral que possui alta entalpia de oxidação, o que favorece o processo de pelletização durante a etapa de endurecimento, mas pode ser prejudicial no processo de redução nos altos fornos. Já os silicatos e minerais de ganga alcalinos influenciam na basicidade da carga no interior do forno e conseqüentemente na basicidade resultante do ferro-gusa gerado, além de alterar as rampas de temperatura ideais para as reações de redução (LUZ, 2016).

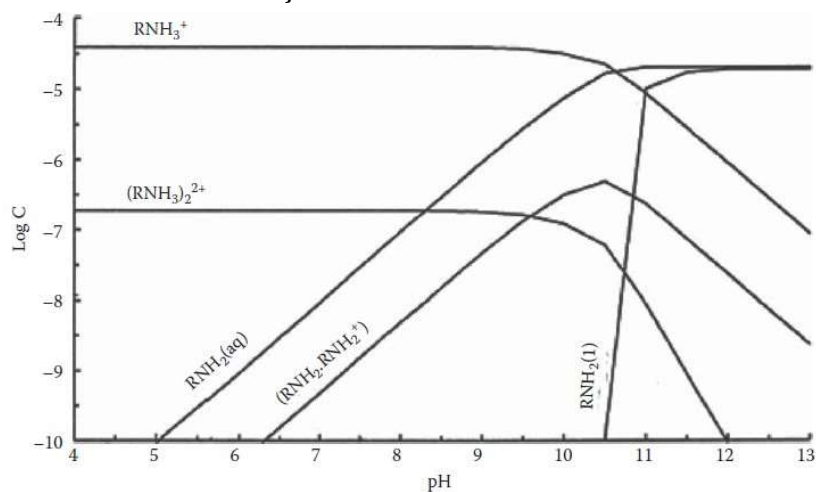
3.7 Coletores catiônicos (aminas)

As aminas são surfactantes catiônicos formados pela substituição dos átomos de hidrogênio ligados, por ligação covalente dativa, ao nitrogênio com elétrons desemparelhados da amônia (NH_3) por radicais hidrocarbônicos e/ou grupos funcionais orgânicos. Dependendo do número de substituições por radicais hidrocarbônicos, as aminas são classificadas como primárias (RNH_2), secundárias (R_2NH) e terciárias (R_3N), podendo também ser produzido um sal quaternário ($\text{R}_4\text{N.Cl}$). Usualmente, o número de átomos de carbonos na cadeia, que pode ser linear, cíclica ou um misto das duas, varia de 8 (octilamina) a 12 (dodecilamina). O poder de hidrofobização do coletor é diretamente proporcional ao tamanho da cadeia, enquanto a solubilidade e a CMC reduzem com o aumento da cadeia (BALTAR, 2010; BULATOVIC, 2015). A atividade na interface líquido/gás das aminas também é reduzida com o aumento da cadeia, carecendo assim do uso de espumantes com cadeias acima de 15 carbonos durante a flotação para formação de uma espuma mais consistente e estável (DUCKER, *et al.* 1989).

A capacidade de ionização por protonação das aminas primárias, secundárias e terciárias (excetuando-se o sal quaternário que se ioniza totalmente em solução) dependem do pH do meio, uma vez que são bases fracas. A Figura 3.19 retrata o diagrama de especiação do cloreto de dodecilamina à uma concentração total de 4×10^{-5} M, em que pode ser observado a formação, depreciação e coexistência das espécies resultantes da ionização (molecular, aniônica, dímero e o complexo ionomolecular).

No meio ácido prevalecem as espécies iônicas RNH_3^+ e $(\text{RNH}_3)_2^{2+}$, enquanto a proporção da espécie molecular RNH_2 aumenta de acordo com o acréscimo de pH, sendo mais estável em solução fortemente alcalina. A espécie molecular tem ação espumante, pois reforça a elasticidade da película formada entre as lamelas na espuma e, por isso, a flotação catiônica reversa de minério de ferro dispensa o uso de espumante. Além do mais, esta espécie quando adsorvida na superfície do mineral reduz a repulsão eletrostática entre os ânions previamente adsorvidos, reforçando assim a hidrofobicidade da superfície. A coexistência entre as espécies iônicas e moleculares se equilibram próximo ao pH 10. O complexo ionomolecular atua como um coletor auxiliar e sua atividade é mais intensa por volta do pH 10,5.

Figura 3.19 – Distribuição das espécies de dodecilamina em função do pH do meio a uma concentração total de 4×10^{-5} M.



Fonte: Luz (2016).

Devido a sua baixa solubilidade, a amina primária, outrora empregada nas primeiras plantas de flotação de minério de ferro, não é mais utilizada como coletor. A fim de intensificar a solubilidade de tal reagente, foi inserido em sua composição um grupo hidrofílico adicional (O-CH₂)₃ entre o grupo funcional NH₂ e a cadeia hidrocarbônica R, dando origem a chamada eteramina (R-O-(CH₂)₃.NH₂). Além disso, a eteramina quando adsorvida na interface líquido/gás melhora a elasticidade do filme líquido formado ao redor das bolhas e ao mesmo tempo reduz o período para reorientação dos dipolos da cabeça polar, o que aprimora a sua habilidade de atuação como espumante (ARAÚJO *et al.*, 2005).

As aminas também são classificadas de acordo com o número de grupos funcionais em monoaminas com um grupo e diaminas com dois grupos (RNH(CH₂)₃.NH₂). No Brasil, o coletor mais utilizado é a eteramina, porém em alguns casos se faz um mistura entre este coletor e a eterdiamina (R-O-(CH₂)₃.NH(CH₂)₃.NH₂) numa proporção de 25 a 50% do último. Tanto a diamina quanto a eterdiamina são produzidas através da reação com acrilonitrilas. Na flotação de minérios magnéticos, caracterizados por gerarem uma quantidade relevante de finos durante a moagem, se torna mais vantajoso a aplicação da eterdiamina de cadeia linear, pois produz uma espuma menos persistente (LUZ, 2016).

Testes de flotação em escala de bancada com o uso de monoaminas, diaminas, aminas condensadas, eteramina e eterdiamina foram efetuadas por Papini *et al.* (2001) com um minério de ferro do quadrilátero ferrífero. Foi verificado que a eteramina teve um melhor desempenho comparado a eterdiamina em termos de teor de SiO₂ no concentrado. Já as aminas graxas e condensadas não demonstraram resultados satisfatórios como coletores da ganga silicática.

Um coletor apropriado deve apresentar boa solubilidade em água para ser utilizado de forma efetiva. As aminas possuem solubilidade restrita e, por isso, devem passar por um processo de neutralização parcial com ácido acético (RCOOH) ou clorídrico (HCl) a fim de torná-las um sal solúvel. Entretanto, elas são utilizadas com grau de neutralização variando comumente entre 25 e 30%, pois mesmo que a solubilidade aumente com o incremento do grau de neutralização, o desempenho da flotação pode ser prejudicado. Os ânions liberados pela reação com o ácido acético ou clorídrico tem atividade praticamente nula na interface mineral/solução e, por este motivo, são os mais empregados na prática industrial (ARAÚJO *et al.*, 2005; BALTAR, 2010).

A adsorção das espécies coletoras de amina na superfície do mineral é de natureza física, uma vez que o fenômeno ocorre por atração eletrostática. Devido a este fato, as aminas podem se adsorver em qualquer mineral com carga superficial negativa, como ocorre com a hematita e o quartzo em pH alcalino e, por isso, possui baixa seletividade. Entretanto, como o potencial zeta do quartzo é mais negativo do que a hematita em toda faixa de pH, como verificado por Nogueira (2019) e Valdivieso *et al.* (2004), as aminas possuem maior afinidade pelo quartzo e se adsorvem preferencialmente na superfície do mesmo, já que a componente eletrostática é mais favorável no quartzo em comparação à hematita. Este fato foi observado por Turrer (2007) em medidas de potencial zeta de quartzo e hematita condicionados com 10 mg/L de amina, onde foi verificado uma elevação mais acentuada do potencial zeta do quartzo em comparação ao da hematita que não apresentou alteração significativa.

Por ser uma adsorção não-específica, as aminas adsorvem somente no plano externo de Helmholtz (camada de Gouy) e conseqüentemente são desorvidos com facilidade pela reversão do pH devido ao baixo calor de adsorção. Outrossim, Baltar e Oliveira (1998) observaram que o potencial zeta da superfície do quartzo na presença de uma dodecilamina aumentou de -50 para -0,6 mV em apenas oito segundos, ou seja, a adsorção deste tipo de reagente na superfície do mineral é instantânea e o condicionamento se faz necessário tão somente para promover a homogeneização da distribuição do coletor na polpa.

3.8 Amido

O amido é um polímero natural não-iônico (polissacarídeo) de origem botânica, encontrado, sobretudo, em cereais (40 a 90% do peso seco), tubérculos (65 a 85% do peso seco), raízes e leguminosas (30 a 50% do peso seco), sendo produzido pelo processo de fotossíntese

nas folhas das plantas (cloroplastos). Possui como principal função biológica fornecer estoque de energia aos vegetais, porém é um composto estrutural importantíssimo na dieta dos seres humanos. Durante a noite, as moléculas de amido no interior das células vegetais são hidrolisadas, transportadas e armazenadas como carboidratos mais simples nos órgãos responsáveis pelo estoque energético. O amido é armazenado nos amiloplastos (leucoplastos) destes órgãos como pequenos grânulos (agregados) insolúveis em água que eventualmente são utilizados como fonte de energia durante o processo de germinação.

3.8.1 Estrutura e composição dos amidos

Os grânulos de amido podem apresentar diferentes características morfológicas (estrutura, forma e tamanho) de acordo com a fonte botânica genetriz, como exemplificado pelos dados compilados por Joye (2019) na Tabela 3.5. Em relação ao tamanho, o diâmetro dos grânulos pode variar de 0,1 a 200 μm , porém a faixa de tamanho mais comum está compreendida entre 2 e 100 μm . Quando observado ao microscópio de luz polarizada, o grânulo apresenta na sua porção central uma notória estrutura conhecida como *hilum* (Figura 3.20). Esta estrutura concentra uma maior quantidade de água do que o restante do grânulo e a partir dela, com a formação de camadas (anéis concêntricos) sobrepostas de amido crescendo radialmente, ocorre a biossíntese do grânulo.

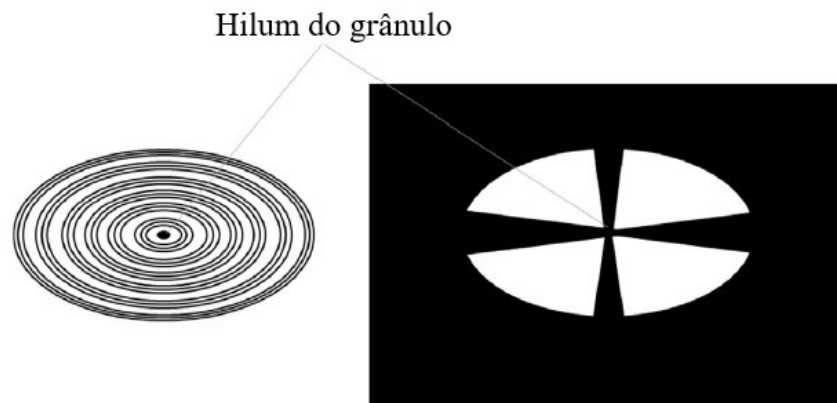
Na Figura 3.21, produzida por Silva *et al.* (2018a), se observa microfotografias geradas por um MEV (elétrons secundários) da morfologia de grânulos de farinha e amido de sorgo respectivamente. Os grânulos da farinha apresentam uma morfologia predominantemente poliedral e irregular, com a presença de fragmentos da casca do sorgo. Já no amido predominam grânulos com formato oval a esférico. Sousa (2019) verificou que o amido de milho (Figura 3.22) é caracterizado por possuir grânulos menores e mais homogêneos, com formato mais fortemente poliédrico.

Tabela 3.5 – Características dos grânulos de amido para diferentes fontes.

Fonte botânica	Diâmetro do grânulo (µm)	Morfologia	Teor de amido (%)
Milho	5 - 30	Poliedral a esférico	80
Arroz	3 - 6 (grânulos isolados)	Poliedral (amido composto)	76
Trigo	15 - 40	Lenticular	72
	1 - 10	Esférico	
Cevada	20 - 40	Lenticular	74
	2 - 10	Esférico	
Sorgo	4 - 25	Esférico	65
Aveia	2 - 10 (grânulos isolados)	Poliedral (amido composto)	56
Mandioca	3 - 43	Oval a arredondado	25 - 30
Batata	10 - 110	Lenticular	10 - 25

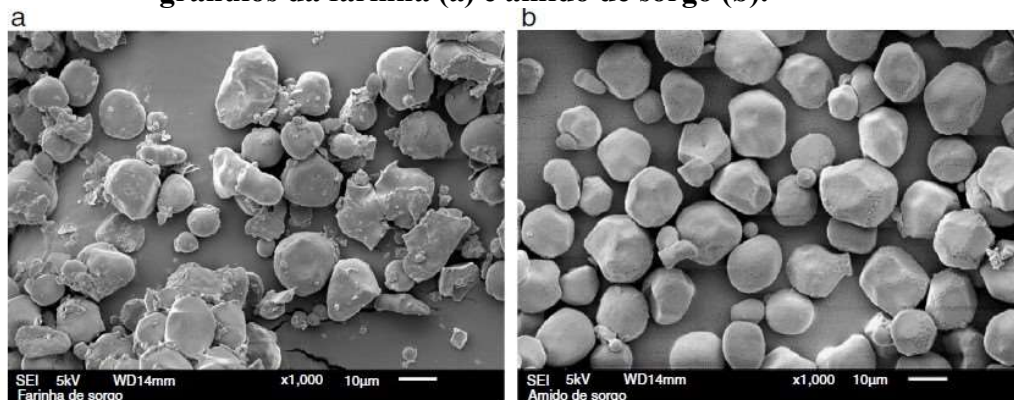
Fonte: adaptado de Joye (2019).

Figura 3.20 – Representação esquemática de um grânulo nativo de amido e sua respectiva imagem observada em microscópio óptico de luz polarizada. O hilum está posicionado no cruzamento da “cruz de Malta”.



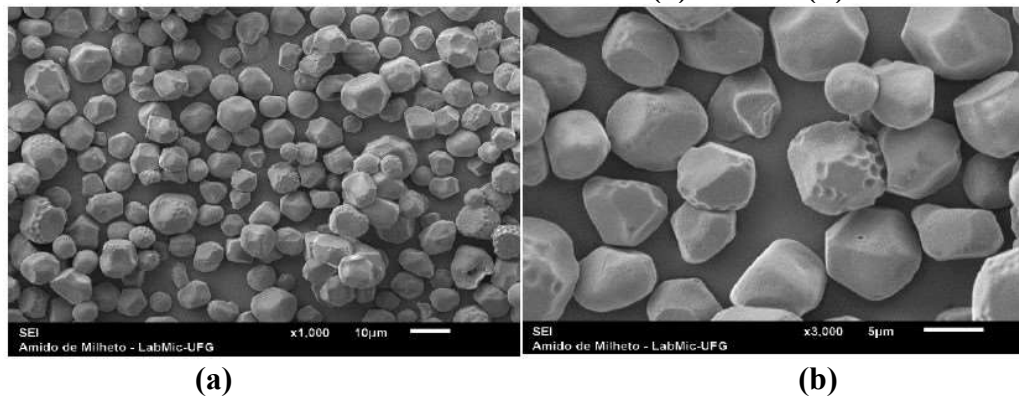
Fonte: adaptado de Joye (2019)

Figura 3.21 – Imagens de elétrons secundários (aumento de 1000x) geradas no MEV dos grânulos da farinha (a) e amido de sorgo (b).



Fonte: Silva *et al.* (2018a).

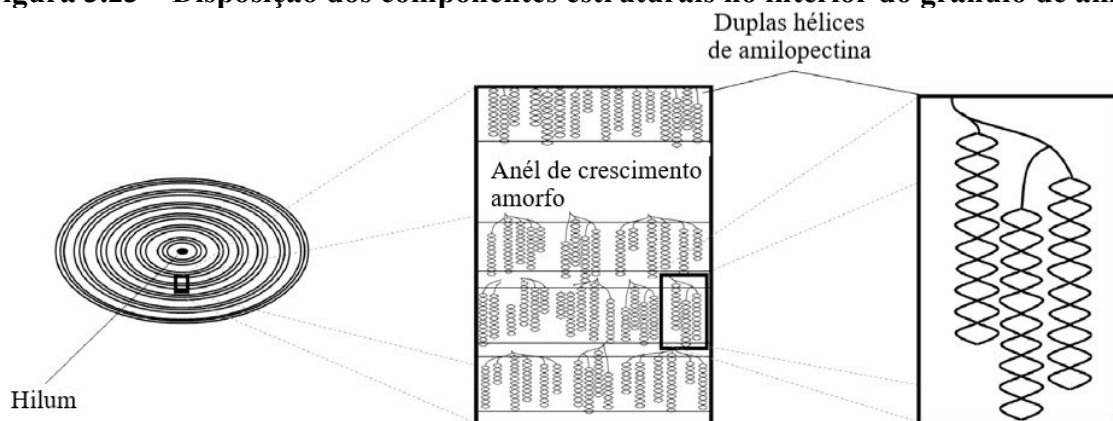
Figura 3.22 – Imagens de elétrons secundários geradas no MEV dos grânulos do amido de milho com aumento de 1000x (a) e 2000x (b).



Fonte: Sousa (2019).

Segundo Tester *et al.* (2004) os anéis de crescimento que constituem cada camada do grânulo de amido podem possuir um caráter mais amorfo ou cristalino, dependendo de sua composição. Os anéis amorfos são menos densos e mais enriquecidos em amilose, apresentando uma espessura que varia de 120 a 400 nm, enquanto lamelas amorfas e cristalinas de cerca de 9 a 10 nm dispostas alternadamente formam os anéis semicristalinos. As lamelas cristalinas são constituídas pelas duplas hélices de amilopectina firmemente empacotadas de forma paralela, como pode ser observado na representação da Figura 3.23. Já as lamelas amorfas são constituídas pelas regiões de ramificação das moléculas de amilopectina.

Figura 3.23 – Disposição dos componentes estruturais no interior do grânulo de amido.

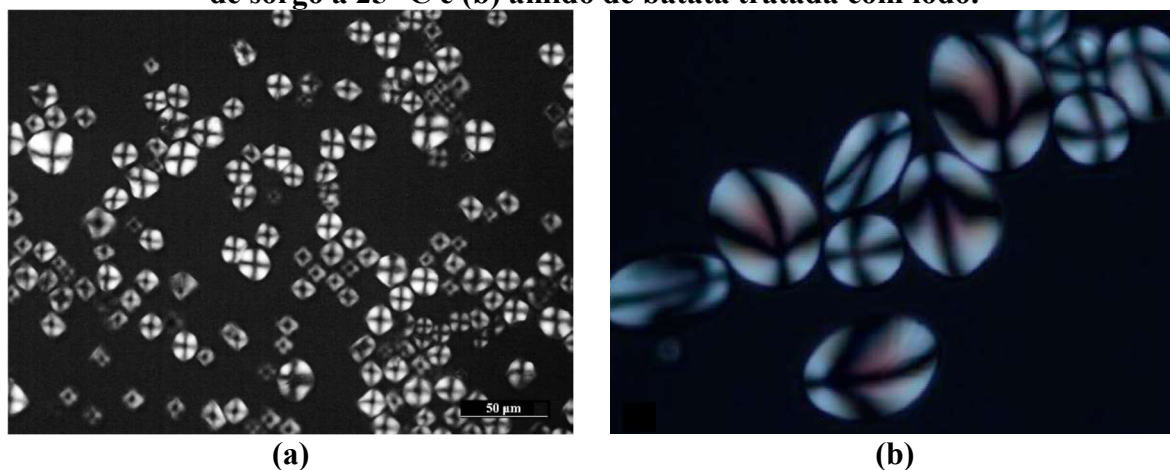


Fonte: adaptado de Joye (2019).

Devido à cristalinidade parcial inerente aos grãos de amido, há a ocorrência do fenômeno de birrefringência quando submetido à um feixe de luz polarizada e observado por um microscópio óptico. Uma estrutura típica em forma de “cruz de Malta” é gerada nos grãos nativos a partir do *hilum* (origem do cruzamento entre os dois seguimentos da cruz) seguindo a orientação radial das macromoléculas no interior do mesmo. A característica de

semicristalinidade do amido se deve às duplas hélices de amilopectina organizadas perpendicularmente à superfície do grânulo (TESTER *et al.*, 2004). Na Figura 3.24 pode ser observado imagens geradas em microscópio ótico de luz polarizada das cruces de malta em grânulos nativos de amido de sorgo (SILVA *et al.*, 2018) e batata tratada com iodo (VAMAVEDAN e LIU, 2016).

Figura 3.24 – Imagens de microscópio ótico de luz polarizada de grânulos (a) de amido de sorgo a 25 °C e (b) amido de batata tratada com iodo.



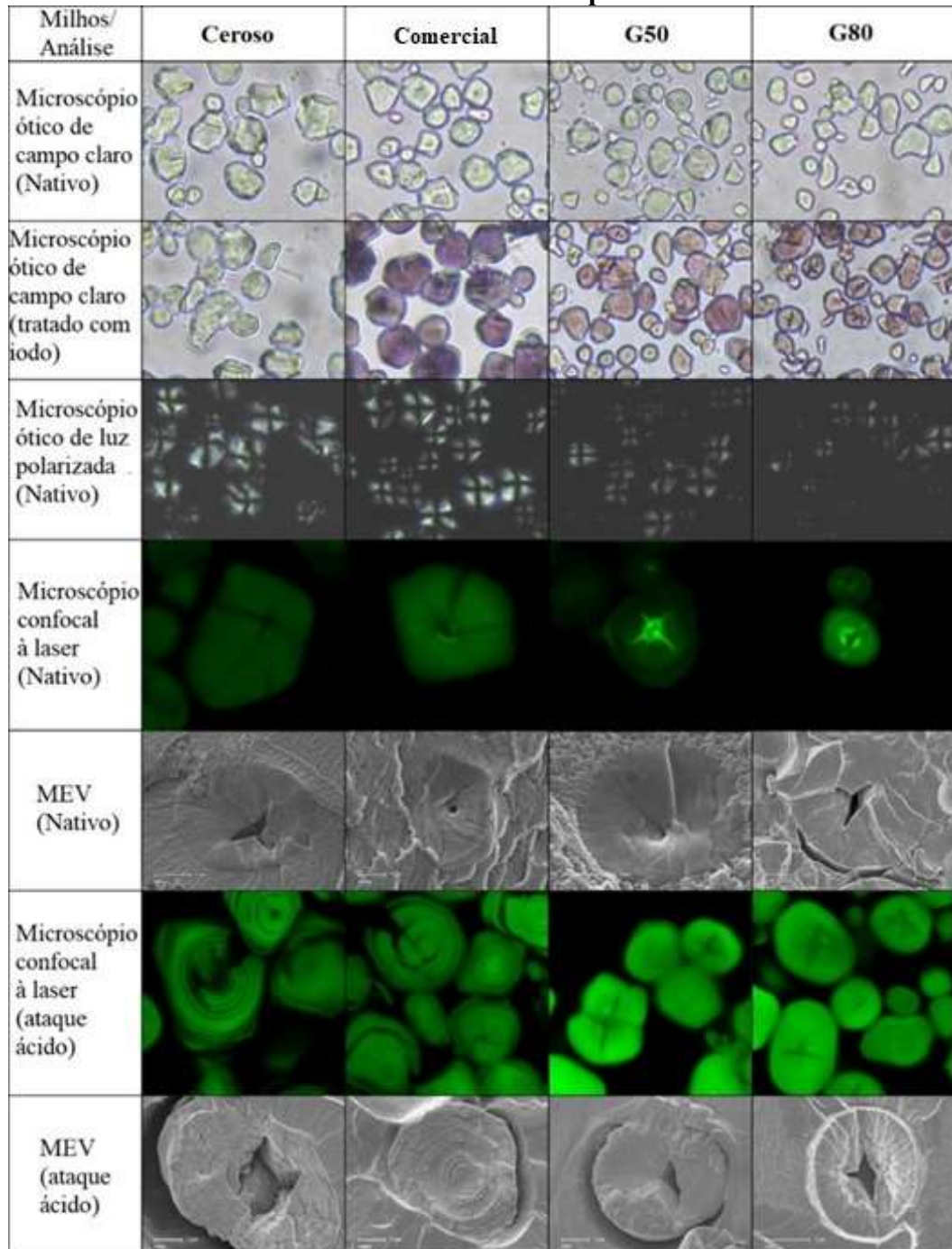
Fonte: Silva *et al.* (2018a) e Vamadevan e Liu (2016).

Chen *et al.* (2011) estudaram a estrutura interna e a morfologia de grânulos de amidos de milho, com distintas proporções de amilose, utilizando diferentes técnicas de microscopia. Foram analisados através de microscópio ótico de campo claro e de luz polarizada, microscópio eletrônico de varredura – MEV (elétrons secundários) com e sem tratamento superficial (hidrólise ácida) e pela técnica de microscopia confocal de varredura a laser - CLMS (também uma das amostras sendo submetidas à hidrólise ácida). As imagens obtidas pelas referidas técnicas para a análise do amido de milho ceroso (100% de amilopectina), milho comercial (77% de amilopectina) e os amidos com alto teor de amilose G50 e G80 com 50 e 80% de amilose respectivamente, estão representadas na Figura 3.25.

Dentre as técnicas utilizadas, a microscopia confocal a laser se mostrou bastante eficaz na análise da estrutura interna e morfologia dos grânulos. Tal análise permitiu a visualização de forma clara da distribuição radial da estrutura anelar delgada dos amidos com baixo teor de amilose, quando submetidos à hidrólise ácida. O tratamento com ácido clorídrico (HCl) diluído permite o discernimento entre os anéis concêntricos amorfos (camadas escuras da Figura 3.25 e semicristalinos (camadas claras) devido à suscetibilidade diferencial de cada região perante o processo de hidrólise. Chen *et al.* (2011) levantaram a hipótese de que a reação de hidrólise

ocorre primeiramente na região amorfa, ocasionando assim na sua completa remoção, enquanto a região semicristalina é afetada com menor intensidade, o que gera o contraste entre as duas regiões. Por outro lado, os anéis de crescimento não foram identificados nas espécies enriquecidas em amilose (G50 e G80), mesmo passando pelo procedimento da hidrólise ácida.

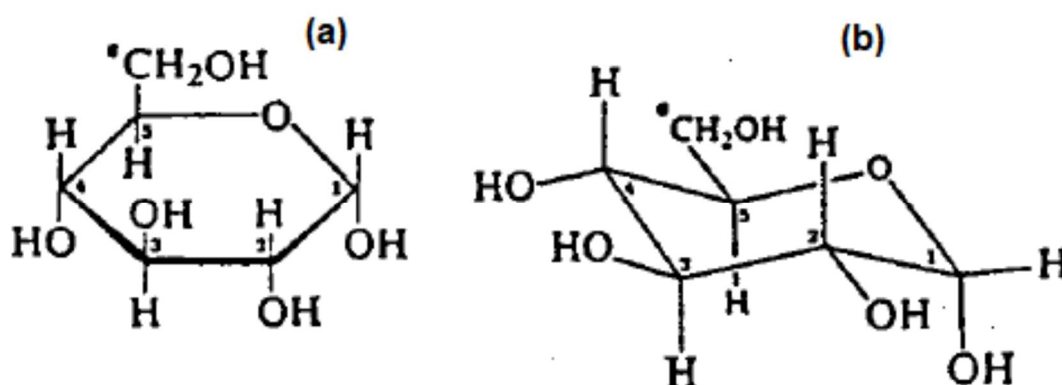
Figura 3.25 – Estrutura interna de diferentes espécies de amido analisadas por distintas técnicas de microscopia.



Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2011).

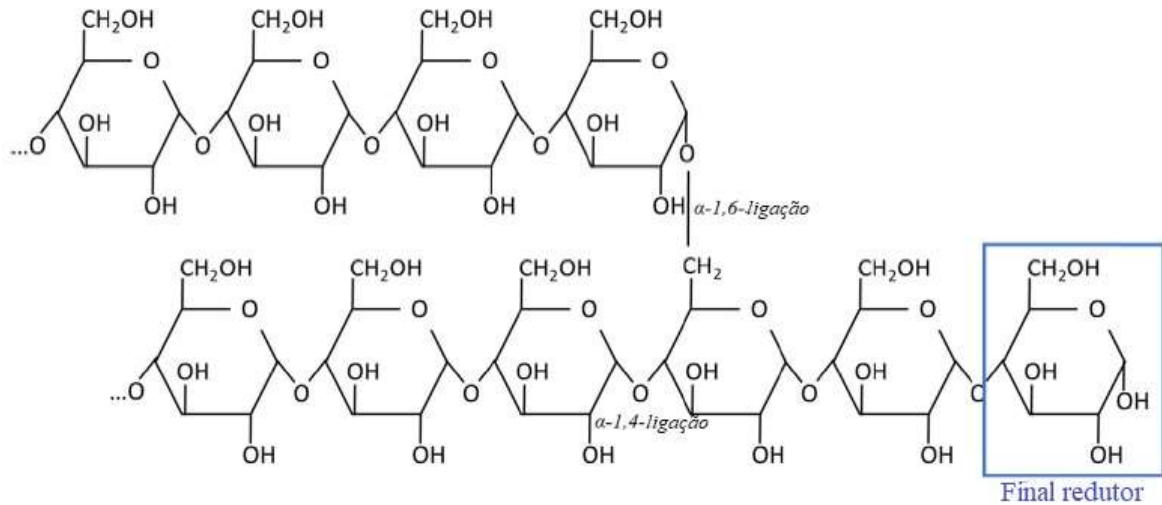
No tocante a composição, os amidos são formados por cerca de 98% de carboidratos constituídos por monômeros de glicose do tipo α -D-glicopiranosose ligados entre si (unidade estrutural básica). Todas as moléculas de amido possuem somente um grupo hemiacetal (final redutor), o que acarreta em um baixo poder de redução. Além disso, dois tipos de ligações glicosídicas α -1,4 e α -1,6 são encontradas entre as unidades de glicopiranosose no amido. Em relação à sua constituição estrutural, os amidos são compostos por dois componentes básicos: uma fração polimérica linear chamada amilose, da qual é composta por monômeros D-glicopiranosose unidos em quase sua totalidade por ligações α -1,4, e uma fração de cadeias ramificadas de amilose chamada amilopectina, em que tais ramificações formam ligações entre os carbonos 1 e 6 nos monômeros de D-glicopiranosose (PAVLOVIC e BRANDÃO, 2003; RAO, 2004). As unidades estruturais α -D-glicopiranosose, amilose e amilopectina estão representadas pelas projeções e modelos conformacionais das Figuras 3.26, 3.27 e 3.28 respectivamente. Em média, a maioria dos amidos possuem de 18 a 33% (em massa) de amilose em sua constituição. Entretanto, existem espécies mutantes que podem apresentar teor acima de 70% de amilose ou a ausência deste (< 1%), conhecidos como cerosos.

Figura 3.26 – Unidade estrutural do monômero α -D-glicopiranosose: (a) projeção e (b) modelo conformacional.



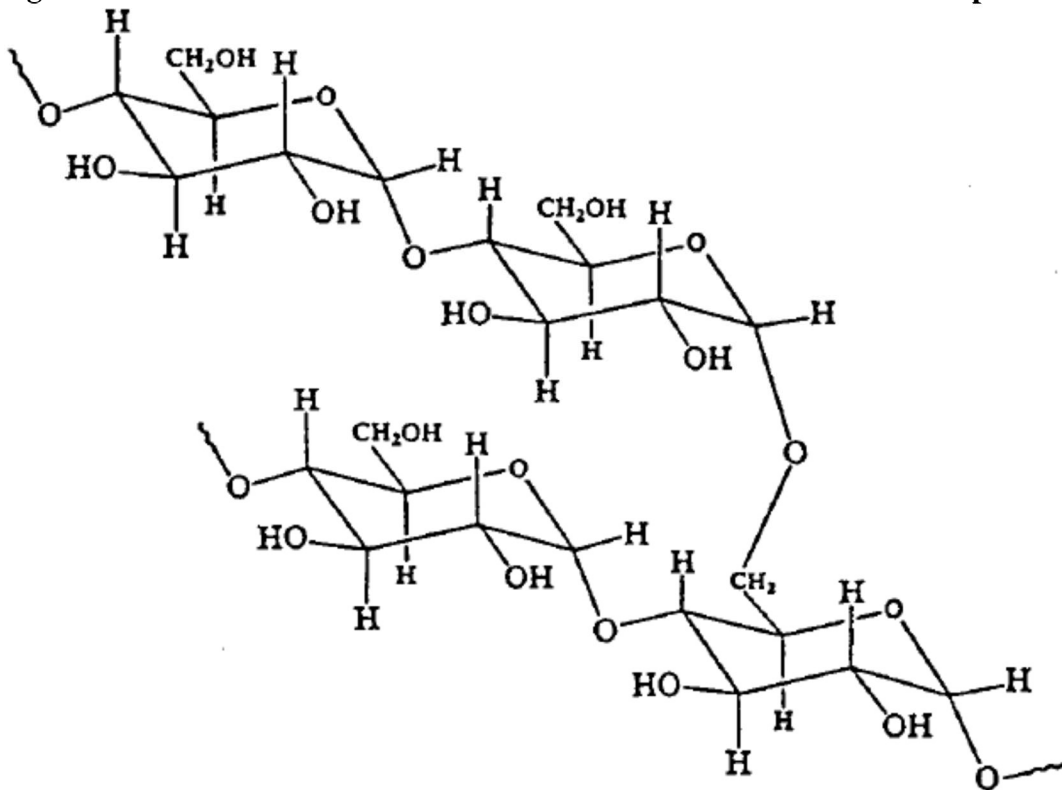
Fonte: Araujo (1988).

Figura 3.27 – Cadeias lineares de amilose (projeção) conectadas por ligações α -1,6 para formação das cadeias ramificadas de amilopectina.



Fonte: adaptado de Joye (2019).

Figura 3.28 – Modelo conformacional da estrutura ramificada da amilopectina.



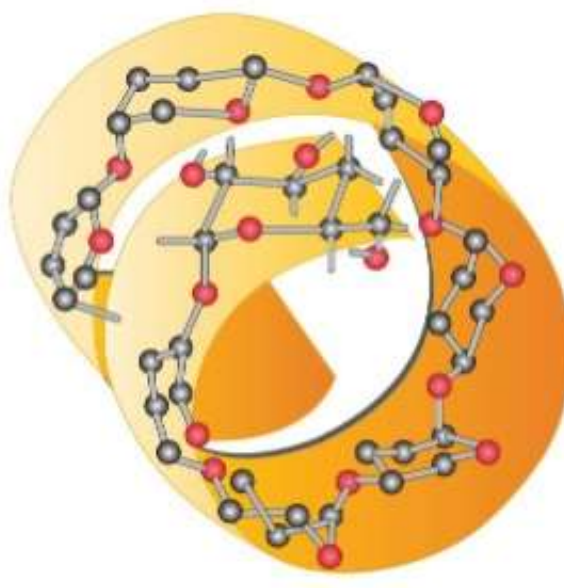
Fonte: Araujo (1988)

A massa molecular da amilose varia consideravelmente (80.000 – 1.000.000 u) entre diferentes espécies botânicas, além do grau de maturidade da fonte de amido também influenciar neste quesito. Apesar da amilose ser considerada um polímero linear, pequenas proporções de ramificações de 5 a 17 cadeias conectadas por ligações α -1,6 (menor que 1%)

geralmente estão presentes (IMBERTY *et al.*, 1988; JOYE, 2019). Além disso, a amilose tende a adotar uma conformação helicoidal em solução aquosa (Figura 3.29), em que cada volta da hélice acomoda seis moléculas de glicose conectadas por ligações de hidrogênio entre as cadeias (BALL *et al.*, 2011; SILVA, 2018). A estrutura com uma única hélice, referida como amilose do tipo V, se torna mais estável quando compostos como o iodo, ácidos graxos, álcoois orgânicos e dimetilsulfóxido, são capazes de interagir com as moléculas de amilose como uma inclusão no interior da estrutura helicoidal, formando assim um complexo. A interação com o iodo causa a mudança de coloração do complexo, sendo esta propriedade utilizada para se estimar a proporção de amilose no amido por métodos colorimétricos (espectrofotometria) em um comprimento de onda de absorção de 620 nm. Já o composto formado pela enclausuramento de uma molécula de ácido graxo é referido como complexo amilose-lipídico.

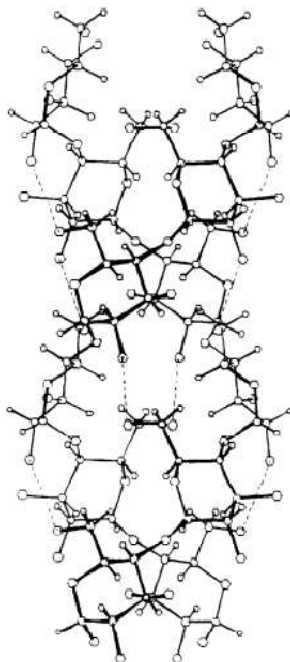
As moléculas de amilose também podem assumir uma disposição em duplas hélices com cadeias adjacentes, que são mais estáveis na ausência de agentes complexantes, sendo que o pico (2θ) localizado em 20° no padrão difratométrico da amilose geralmente indica a presença da estrutura de hélice simples, assim como picos em $7,5^\circ$ e 13° . O desenho esquemático da Figura 3.30 representa a estrutura da dupla hélice de amilose, sendo que o dobramento das hélices se repete a cada 138 nm e todos os radicais hidroxila primários são fixados em uma conformação do tipo *gauche-gauche* (IMBERTY *et al.*, 1988).

Figura 3.29 – Disposição helicoidal da molécula de amilose.



Fonte: Ball *et al.* (2011).

Figura 3.30 – Desenho esquemático da estrutura de dupla hélice da amilose. As linhas tracejadas representam as ligações de hidrogênio.



Fonte: Imberty *et al.* (1988).

Além do método tradicional de Colorimetria, outras técnicas podem ser utilizadas para as medidas da razão amilose/amilopectina em amostras de amidos, sendo que cada uma possui certas vantagens e desvantagens. Gibson *et al.* (1997) relatam que os métodos colorimétricos, apesar de serem práticos e rápidos, estão sujeitos a incertezas nas medições do teor de amilose devido a alguns fatores, como por exemplo, a formação de complexos entre o iodo e a amilopectina que absorvem o mesmo comprimento de onda do complexo amilose-iodo e, por este fato, os teores de amilose obtidos podem estar superestimados. Outro fator que pode acarretar em incertezas está relacionado à necessidade de uma curva de calibração gerada com amostras puras de amilose, uma vez que tais curvas não consideram a formação do complexo amilopectina-iodo e também pelo fato das amostras puras de amilose obtidas comercialmente possuírem distintas capacidades de ligação com o iodo. Além do mais, o comprimento de onda de máxima absorbância do complexo amilose-iodo aumenta com o incremento do grau de polimerização da molécula, o que pode ser prejudicial para análise de algumas fontes botânicas de amidos.

Portanto, Gibson *et al.* (1997) desenvolveram um método simplificado para a determinação da proporção de amilose, tanto em amidos puros como em farinhas de cereais, baseado na formação do complexo entre a lectina do tipo concanavalina A e a amilopectina. Verificou-se que o procedimento experimental desenvolvido permite uma análise multi-

amostral (cerca de 20 amostras analisadas diariamente), além de possibilitar a análise diretamente em farinhas, sem a necessidade de prévia purificação do amido contido na mesma. Por conseguinte, o teor de amido na farinha pode ser estimado simultaneamente ao teor de amilose, dispensando a necessidade de uma curva de calibração. Basicamente, o método consiste na precipitação de um complexo gerado pela reação entre a concanavalina A e a amilopectina em uma solução de amido com prévia remoção dos lipídeos. O precipitado é removido através de centrifugação. A amilose contida no sobrenadante da solução deve ser determinada após a hidrólise amilolítica do amido para glicose, sendo o resultado expresso como a proporção (%) de glicose originado a partir da hidrólise em relação a quantidade total de amido separado da amostra antes do tratamento com a lectina.

Outra técnica empregada para se avaliar o conteúdo de amilose presente no amido é a cromatografia de exclusão por tamanho (SEC) realizada em um cromatógrafo líquido de alta eficiência (HPLC). De acordo com Koakuzu *et al.* (2015) este método se baseia na partição entre moléculas de diferentes tamanhos a partir do seu volume hidrodinâmico em colunas de gel. A cinética de elutriação das moléculas com maiores dimensões é mais intensa se comparada as menores que ficam retidas de forma temporária no interior das cavidades da coluna de gel. A SEC permite a análise de moléculas integras de amidos e as cadeias desramificadas (α -glicanos) nas ligações α -1,6 por processos enzimáticos para determinação da distribuição de volume hidrodinâmico. Este dado, em conjunto com a distribuição do peso molecular das cadeias desramificadas, permitem a determinação da razão amilose:amilopectina que constituem o amido em estudo. Uma metodologia para análise via cromatografia foi proposta por Batey e Curtin (1996).

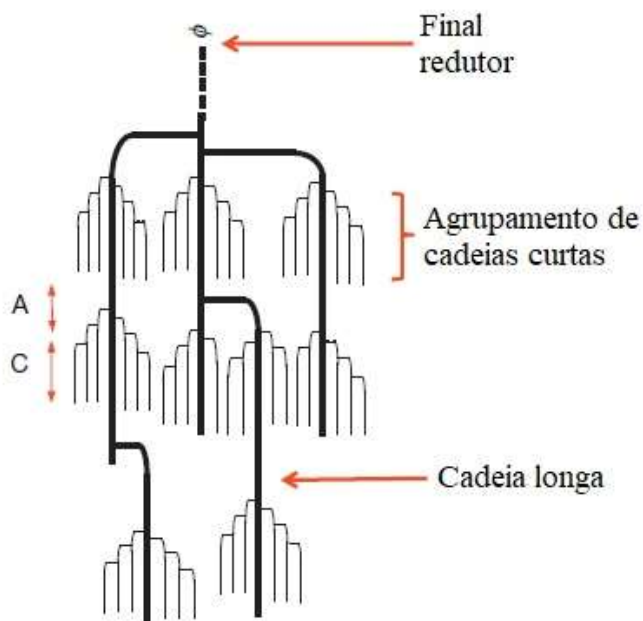
Esta técnica possui como desvantagens o alto custo operacional e o prolongado tempo de análise em comparação ao método colorimétrico. Entretanto, o conteúdo de amilose pode ser obtido diretamente do cromatograma, dispensando desse modo a obrigatoriedade de um padrão de amilose comercialmente aceitável para elaboração da curva de calibração e, por outro lado, suprimir as interferências causadas pela presença de lipídeos. Na metodologia proposta por Koakuzu *et al.* (2015) para análise de diferentes genótipos de arroz foi verificado que as determinações de amilose via SEC/HPLC resultaram em um coeficiente de correlação de Pearson em relação ao método colorimétrico convencional de $r = 0,9770$, ou seja, houve uma correlação bastante expressiva entre os dois métodos.

Segundo Vamadevan e Liu (2016), no caso da amilopectina, apesar de os blocos construtores serem os mesmos da amilose (unidades α -D-glicopiranoses), uma parcela

significativa das ligações glicosídicas é do tipo α -1,6 (em torno de 5%), o que acarreta na sua estrutura ramificada de alto peso molecular (10^8 u). A disposição estrutural das cadeias de amilopectina é descrita por vários modelos, sendo o modelo de agrupamento (*cluster*) o mais consolidado. Neste modelo, cadeias lineares curtas adjacentes de amilopectina são dispostas como hélices duplas firmemente alinhadas em paralelo, resultando em agrupamentos que são interconectados através de cadeias longas (Figura 3.31). Parte destas cadeias longas se encontram na lamela cristalina e parte na amorfa.

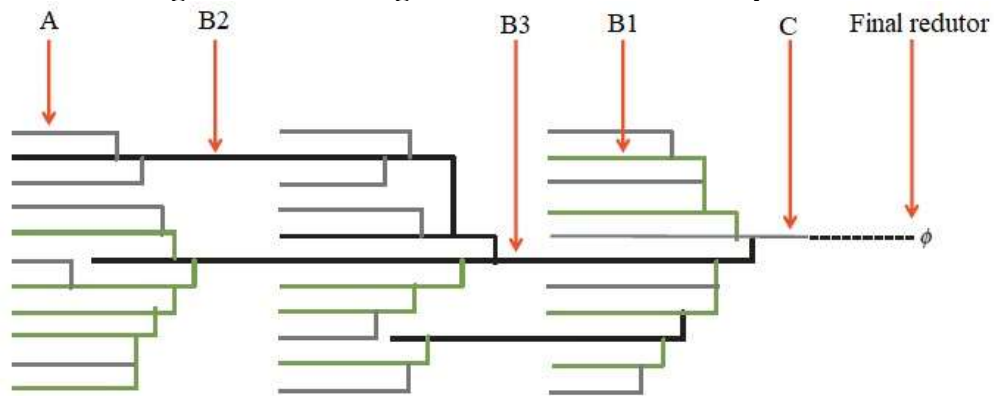
Além disso, as cadeias no interior da molécula de amilopectina são categorizadas de acordo com suas posições em três grandes grupos (perfil de cadeia unitária): A, B e C. As cadeias do tipo A não carregam outras cadeias e se conectam com o restante da molécula via ligações α -1,6, enquanto as cadeias do tipo B podem carregar mais de uma cadeia. Já a do tipo C possui o único final redutor de cada molécula de amilopectina. O padrão de distribuição polimodal da amilopectina foi descrita pela observação da periodicidade do comprimento da cadeia e, portanto, as cadeias do grupo B foram subdivididas em B1, B2, B3 e B4 (Figura 3.32). Além dos diferentes comprimentos, estas cadeias também se diferem pela quantidade de agrupamentos que abrangem, tanto que o número associado a letra B indica a quantidade de agrupamentos abrangidos pela cadeia.

Figura 3.31 – Representação esquemática do modelo de agrupamento da amilopectina.



Fonte: adaptado de Vamadevan e Liu (2016).

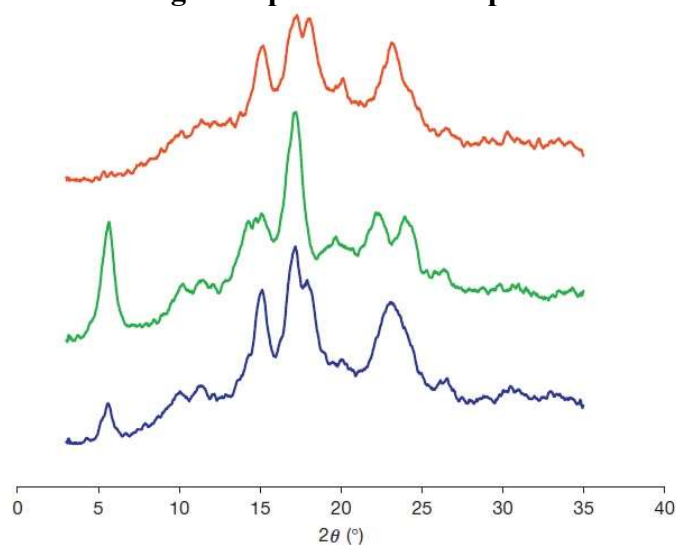
Figura 3.32 – Categoria das cadeias de amilopectina.



Fonte: adaptado de Vamadevan e Liu (2016).

A disposição das duplas hélices de amilopectina na lamela cristalina pode assumir três tipos de estruturas (polimorfismo): A, B ou C. O que distingue tais estruturas é o tipo de empacotamento e o grau de hidratação das mesmas. Enquanto o polimorfo do tipo A possui uma célula unitária monoclinica com quatro moléculas de H₂O por célula, o do tipo B apresenta um arranjo hexagonal com trinta e seis moléculas de H₂O por célula. Já o polimorfo do tipo C é uma mistura entre a estrutura de A e B. A maioria dos amidos oriundos de cereais possuem estrutura do tipo A, enquanto os tubérculos e amidos retrogradados em geral exibem estrutura do tipo B. Já os amidos de leguminosas, raízes e de algumas frutas tendem a apresentar perfil estrutural do tipo C. Acredita-se que o empacotamento estrutural assumido pela amilopectina está relacionado ao comprimento da cadeia, sendo a do tipo A de cadeias mais curtas. A Figura 3.33 representa o padrão difratométrico de raios X dos diferentes polimorfos da amilopectina.

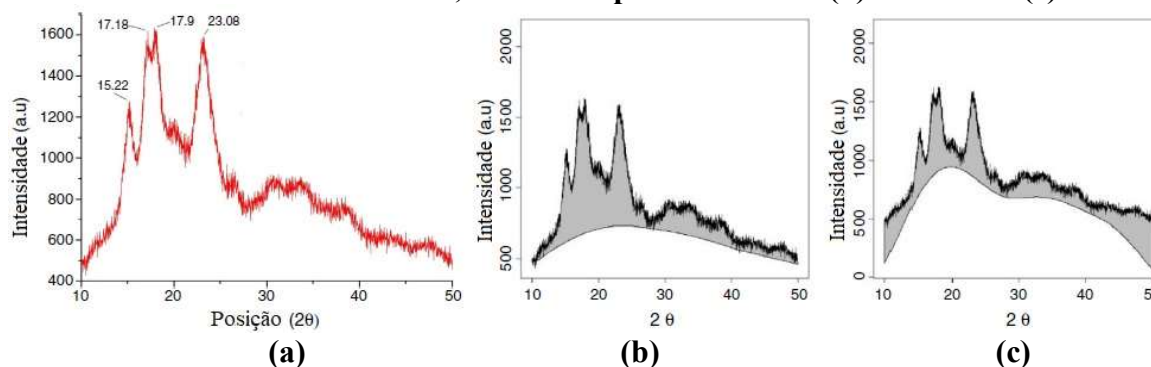
Figura 3.33 – Difratograma padrão dos três polimorfos da amilopectina.



Fonte: Vamadevan e Liu (2016).

Os principais picos do polimorfo A estão localizados em 15° e 23° do ângulo 2θ , além de dois picos virtualmente sobrepostos em 17° e 18°. Já o polimorfo B possui picos em 5,5°, 14 a 15° e em 17°, além do duplo pico em 22° e 24°. Silva *et al.* (2018a) analisaram o perfil difratométrico de uma amostra de amido de sorgo (Figura 3.34) e concluíram ser um polimorfo do tipo A, o que concorda com o perfil do sorgo analisado por Claver *et al.* (2010). Além disso, o grau de cristalinidade identificado por Silva *et al.* (2018a) para o sorgo foi de 26,07% pela metodologia de Brükner (2000) e de 26,92% pelo método de Frost *et al.* (2009). Diversos tipos de amidos apresentam cristalinidade no intervalo de 15 a 45%, enquanto o polimorfo A varia na faixa de 33 a 45% em relação à esta propriedade.

Figura 3.34 – (a) Difratograma de raios X do amido de sorgo e as áreas da porção cristalina destacadas em cinza, estimadas pelo método de (b) Brükner e (c) Frost.



Fonte: Silva *et al.* (2018a).

3.8.2 Amido de milho

Dentre as diversas fontes botânicas de amido disponíveis, o milho é a mais utilizada como depressor na flotação de minérios. A planta do milho pertence à família Gramineae/Poaceae e os grãos, de coloração variando entre o amarelo palha, o dourado e o avermelhado possuem em média de 250 a 300 mg. Em relação à composição, o grão de milho é constituído em média (base seca) de 72% de amido, 9,5% de proteínas, 9% de fibra e 4% de óleo. Estruturalmente o grão é dividido em pericarpo (casca), endosperma e gérmen (Figura 3.35), cada qual com sua composição química e organização no interior do milho (MAGALHÃES *et al.*, 2003; PAES, 2006).

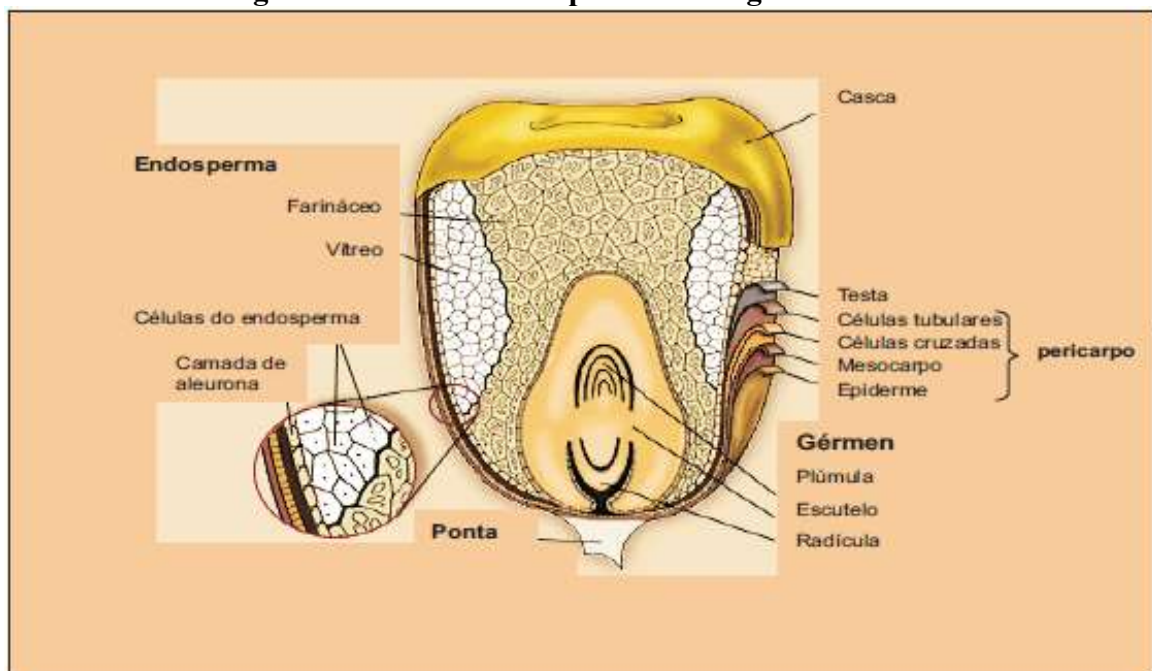
O endosperma é a maior das estruturas e corresponde a “polpa” do milho, perfazendo cerca de 83% da composição do grão em peso seco. O amido distribuído na forma de grânulos representa 88% do endosperma, enquanto 8% é constituído por proteínas do tipo prolaminas (zeínas). Os grânulos de amido são envolvidos pela matriz protéica composta pelas zeínas e,

dependendo da distribuição dessa matriz, o endosperma pode ser classificado em farináceo ou vítreo. No primeiro caso, a ausência de uma matriz protéica envolvendo os grânulos de amidos ocasiona a formação de lacunas após a secagem do grão, pois este espaço era preenchido por moléculas de água. Já o do tipo vítreo apresenta uma matriz protéica densamente distribuída e estruturada, contornando os grânulos de modo a formar uma estrutura poligonal. Por isso, este último tipo de endosperma apresenta um brilho vítreo quando submetido à uma fonte de luz, enquanto o farináceo exibe um caráter mais opaco. No Brasil, o milho mais predominante é o do tipo “duro” que possui uma maior razão endosperma vítreo:farináceo do que os milhos do tipo “dentado” mais comuns em países de clima temperado (PAES, 2006).

O gérmen, que corresponde a 11% do peso seco do grão, possui a maior partição de lipídeos como óleo e vitamina E (83%) e de minerais (78%) de todo o grão. Sua proporção de ácidos graxos polinsaturados é similar aos de soja e girassol, principalmente na forma de ácido linoleico (PAES, 2006).

O restante do grão é composto pelo pericarpo (5%) e a ponta (2%). O pericarpo é um material formado pelos polissacarídeos hemicelulose e celulose e tem como função proteger as demais estruturas do grão contra a degradação causada pela umidade e por insetos e microrganismos. A Ponta é a estrutura que faz a ponte entre o grão e o sabugo, sendo constituído basicamente por material lignocelulósico.

Figura 3.35 – Estruturas presentes no grão de milho.



Fonte: Paes (2006).

3.8.3 Amido de sorgo

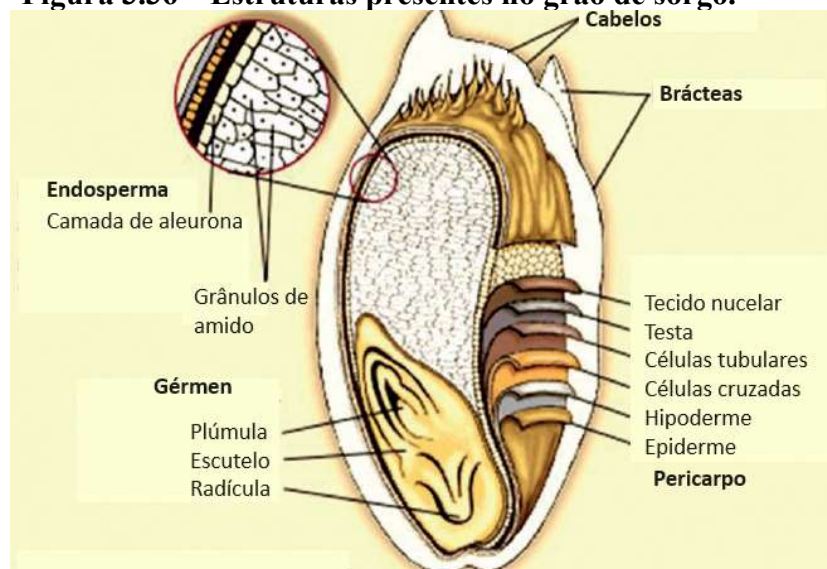
O sorgo granífero, cientificamente nomeado como *Sorghum bicolor* (L.) Moench, é uma cultura agrícola de ampla disseminação em todo o mundo. A origem da domesticação do sorgo tem suas raízes no norte da África a cerca de 1000 a.C. Em termos quantitativos, ocupa a quinta posição entre os cereais mais cultivados, seguindo o trigo, o milho, o arroz e a cevada. Sua importância é particularmente marcante nos continentes asiático e africano, onde é diretamente incorporado à alimentação humana. Nos países ocidentais, como nos casos dos Estados Unidos e do Brasil, seu principal uso se concentra na alimentação animal (MOHAMED *et al.*, 2022; SILVA, 2018).

Uma das vantagens notáveis do cultivo de sorgo é sua capacidade de prosperar em regiões caracterizadas por condições ambientais extremamente áridas e quentes. Nessas áreas, onde a produtividade de outros cereais se torna economicamente inviável, o sorgo demonstra seu potencial. Além disso, apresenta um ciclo vegetativo relativamente curto, variando de 90 a 130 dias. Essa característica o torna ideal para a produção em safras fora de época, possibilitando a associação com outras culturas, como cana-de-açúcar, milho ou soja (VIEIRA *et al.*, 2020)

A planta de sorgo guarda semelhanças com a do milho, mas tende a ser mais baixa, geralmente com uma altura que varia entre 75 a 127 cm. Em relação a sua morfologia, os grãos exibem dimensões na faixa entre 2 a 5 mm de comprimento e de 2 a 3 mm de diâmetro na extremidade mais larga. Sua massa pode variar entre 20 e 30 mg, e a forma geralmente é esférica (CORREIA, 2010 *apud* SILVA, 2018).

A composição estrutural do grão de sorgo assemelha-se a do milho, tendo como principais componentes o pericarpo, o endosperma e o gérmen. A proporção relativa desses componentes varia dependendo da espécie de sorgo, sendo que, em média, o pericarpo compõe cerca de 7,9% do peso total do grão, o endosperma representa aproximadamente 82,3%, e o gérmen constitui cerca de 9,8% do grão. Em relação à composição, o sorgo apresenta aproximadamente (em base seca) 11% de proteína, 3,3% de lipídios e 74% de carboidratos. O teor de amido nos grãos de sorgo integral varia de 65% a 70%, dos quais aproximadamente 22,0% a 27,8% correspondem à fração de amilose (CORREIA, 2010 *apud* SILVA, 2018). A divisão estrutural do grão de sorgo está representada na Figura 3.36.

Figura 3.36 – Estruturas presentes no grão de sorgo.



Fonte: adaptado de Mohamed *et al.* (2022).

As proteínas do sorgo são classificadas em prolaminas e não-prolaminas. A mais importante representante das prolaminas no cereal é a kafirina, uma proteína que apresenta elevada proporção dos aminoácidos prolina e glutamina, além de serem solúveis em solventes não-polares como álcoois. Em relação ao total de proteínas no endosperma do grão, a kafirina representa de 77 a 82% da composição, enquanto o restante é composto pelas não-prolaminas (albuminas, globulinas e glutelinas) (MESA-STONESTREET *et al.*, 2010).

3.8.4 Propriedades físico-químicas dos processos de gelatinização e retrogradação

A gelatinização do amido é um fenômeno importantíssimo sob o ponto de vista de sua aplicabilidade na indústria alimentícia e da mineração. Em temperatura ambiente, o amido de qualquer origem é considerado insolúvel em água e, portanto, não se pode extrair suas propriedades desejáveis em certos processos sem que haja um adequado tratamento térmico ou químico. Mesmo na ausência de aquecimento, o amido apresenta certa interação com a água, porém o que ocorre de fato é apenas um inchamento parcial dos grânulos (10 a 20%) pela difusão e absorção da água nas regiões amorfas, o que não é suficiente para formação de uma solução, apenas uma suspensão. Além disso, este é um processo reversível, já que um simples procedimento de secagem é o suficiente para retornar os grânulos ao seu estado original. De acordo com Denardin e Silva (2009) o processo de perda da organização estrutural e fusão dos cristais de amido, possibilitando sua solubilização em água é conhecido como gelatinização,

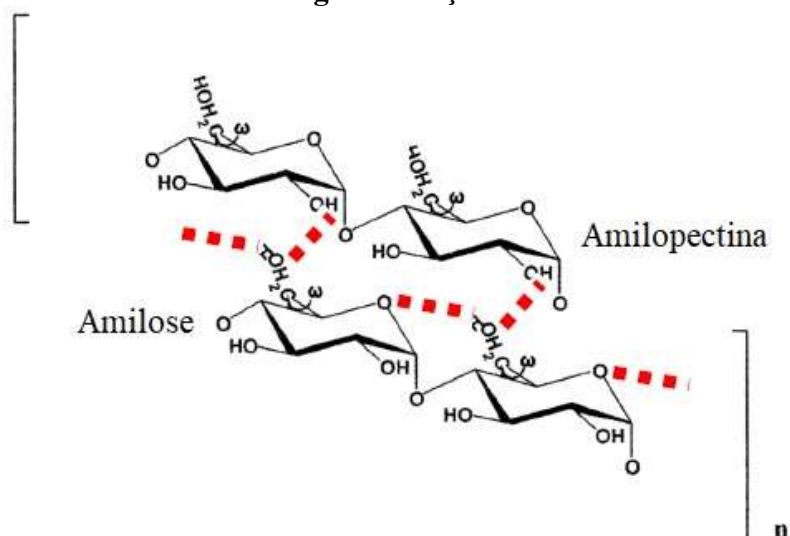
podendo ocorrer de duas maneiras: por aquecimento ou com o uso de um reagente alcalino (processo químico).

Segundo Glicksman (1969) *apud* Olkkut e Rha (1978), as moléculas que compõem o grânulo de amido são unidas por ligações de hidrogênio. Quando a suspensão de amido em água é submetida ao aquecimento, ao se alcançar uma determinada temperatura as ligações de hidrogênio são enfraquecidas a um ponto em que os grânulos são capazes de absorver a água. Nesta temperatura inicial de gelatinização (60 a 80 °C), os grânulos sofrem inchamento acelerado, o que causa a perda da birrefringência e conseqüente desaparecimento das “cruzes de Malta” observadas sob luz polarizada. O processo progride a partir do *hilum* até a periferia do grânulo, sendo que a quebra da estrutura tem início nas regiões intercelulares (amorfas) onde as ligações de hidrogênio são mais fracas, enquanto as regiões cristalinas oferecem maior resistência. Com o progresso do inchamento dos grânulos, as moléculas de amilose são lixiviadas para a fase aquosa, o que causa uma perceptível mudança reológica na solução com o aumento da viscosidade (aspecto gelatinoso).

Singh *et al.* (2003) relatam que as estruturas cristalinas das moléculas de amido são desfeitas em um sistema submetido à aquecimento e excesso de água, o que causa a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e os polímeros de amilose e amilopectina (amido-OH-solvente). Nesse processo, os grupos hidroxilas são expostos de tal forma que provocam a expansão do fenômeno de inchamento e conseqüente solubilidade do grânulo. A origem do amido tem influência no poder de inchamento e solubilidade, o que evidencia a existência de uma interação entre as cadeias de amido no interior das regiões amorfas e cristalinas. A dinâmica destas interações é controlada até certo grau pela composição do amido (razão amilose:amilopectina), estrutura molecular da amilopectina (peso molecular e comprimento das ramificações) e pela arquitetura do grânulo (distribuição das zonas amorfas e cristalinas).

Um mecanismo de gelatinização foi sugerido por Tako *et al.* (2014) para os amidos de arroz, batata e trigo. Segundo esses autores, a associação intermolecular pode ocorrer entre as ligações O-6 da amilose e OH-2 da amilopectina por ligações de hidrogênio que são termicamente estáveis, conforme pode ser observado na Figura 3.37. Além disso, as cadeias curtas de amilopectina, especificamente do tipo A e B1, também participam das associações intermoleculares.

Figura 3.37 – Mecanismo de interação entre as moléculas de amilose e amilopectina com as respectivas ligações de hidrogênio (linha vermelha tracejada) no processo de gelatinização.



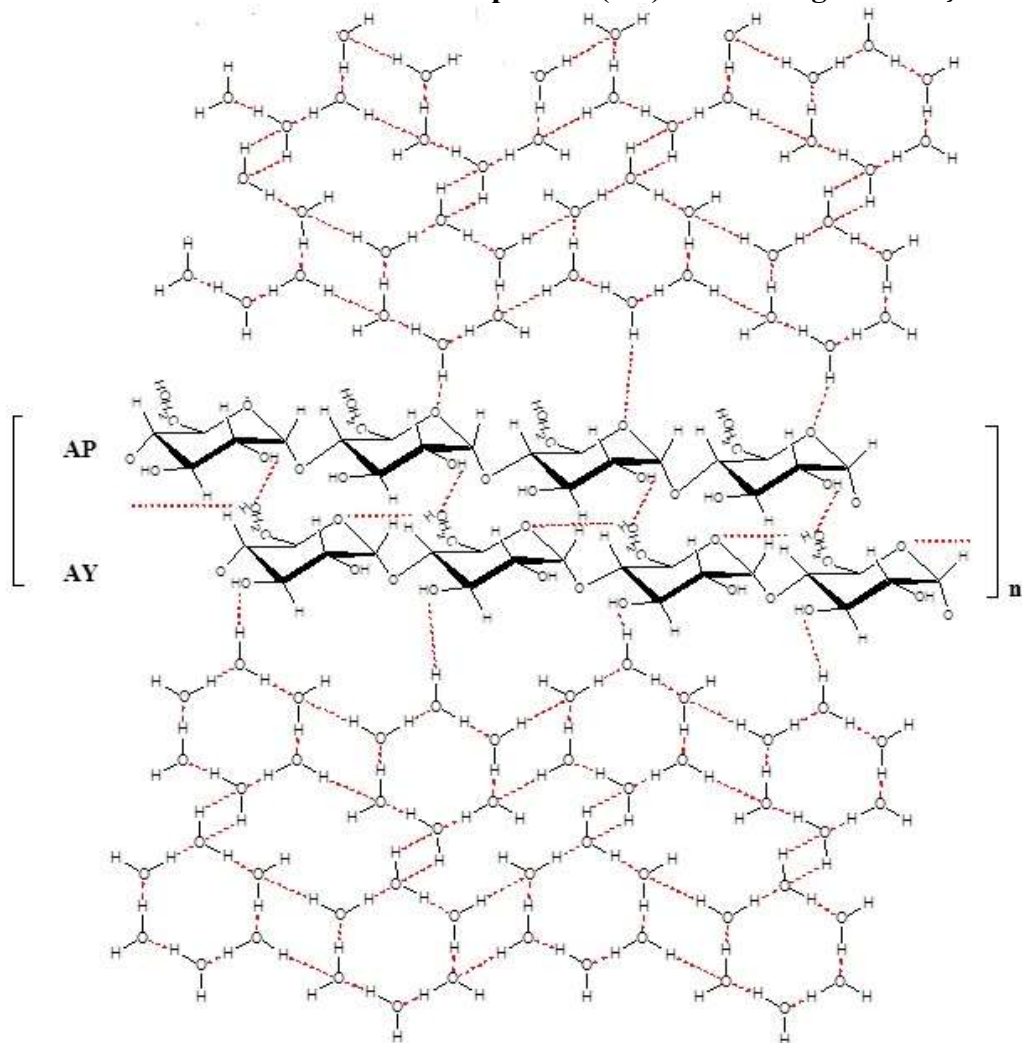
Fonte: adaptado de Tako *et al.* (2014).

A Figura 3.38 exibe a representação esquemática do possível mecanismo de interação proposto por Tako *et al.* (2014) entre as moléculas de amilose, amilopectina e água durante a gelatinização. As moléculas de água fazem quatro ligações de hidrogênio entre si, sendo duas nos dois átomos de hidrogênio e no par de elétrons do oxigênio e os hidrogênios das duas moléculas vizinhas. Todavia, esta configuração tetraédrica assumida pelas moléculas de água é parcialmente associada as soluções de amido gelatinizado devido à alta energia cinética das cadeias laterais curtas A e B1 das moléculas de amilopectina. As moléculas de amido que adotam uma conformação hexagonal envolvendo ligações de hidrogênio intra/inter moleculares são responsáveis por modificar um número considerável de redes tetraédricas de moléculas de água, mesmo estando em temperatura ambiente, o que acarreta na gelatinização. Esta distribuição geométrica assumida durante a gelatinização é atribuída ao oxigênio hemiacetal e aos grupos hidroxilas das moléculas de amido.

As “rampas” de temperatura para o processo global de gelatinização (inchamento e solubilidade) variam para diferentes fontes botânicas de amido. Bertolini (2010) verificou que os amidos de milho, arroz, batata, e trigo perdem a propriedade de birrefringência sob luz polarizada nas faixas de temperatura entre 62 e 72 °C, 66 e 77 °C, 56 e 66 °C e 52 e 63 °C respectivamente. Segundo Singh *et al.* (2003), grânulos com maior proporção de zonas cristalinas resistem mais ao processo de desorganização estrutural, o que requer maiores temperaturas para a transição. A avaliação das transformações estruturais dos grânulos durante a gelatinização é realizada por várias técnicas analíticas, como por exemplo, análise térmica por

calorimetria diferencial de varredura (DSC), a difratometria de raios X (DRX), a microscopia com luz polarizada e a dispersão de nêutrons de pequeno ângulo. A viscosidade da pasta de amido gerada após o processo também é um parâmetro relevante a ser avaliado. Tal propriedade pode ser medida com a utilização de equipamentos como o viscoamilógrafo Brabender, o visco-analisador rápido (RVA) e os viscosímetros de rotação (DENARDIN e SILVA, 2009).

Figura 3.38 – Representação das interações entre as moléculas de água, amilose (AY) e as cadeias curtas A e B1 da amilopectina (AP) durante a gelatinização.

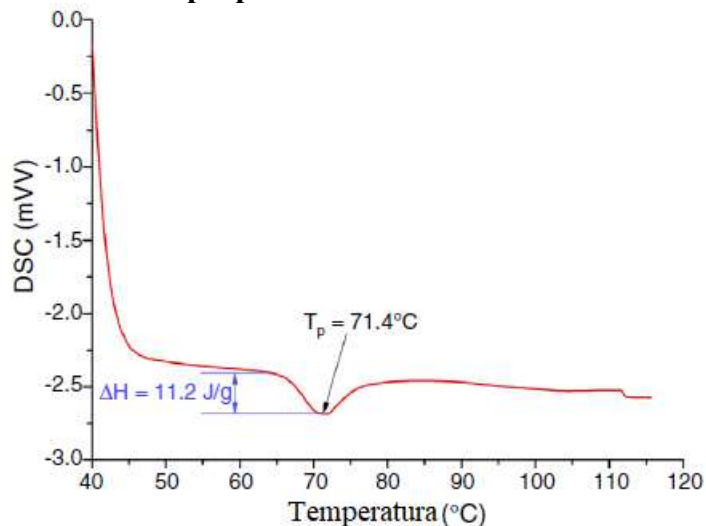


Fonte: Tako *et al.* (2014).

Silva *et al.* (2018a) mediram as propriedades térmicas de gelatinização do amido de sorgo como a entalpia (ΔH), temperatura de inicialização (T_0), temperatura de pico endotérmico (T_p) e a temperatura final do processo de gelatinização (T_c) através da técnica de DSC. Como pode ser observado no gráfico da Figura 3.39. A temperatura de pico endotérmico de gelatinização foi de 71,4 °C, o que concorda com a extinção das cruces de malta visualizadas por volta de 70 °C, ou seja, o pico endotérmico corresponde efetivamente a temperatura de

gelatinização. A entalpia de gelatinização foi de 11,2 J/g, enquanto as temperaturas de inicialização e finalização foram de 66,3 e 82,3 °C respectivamente.

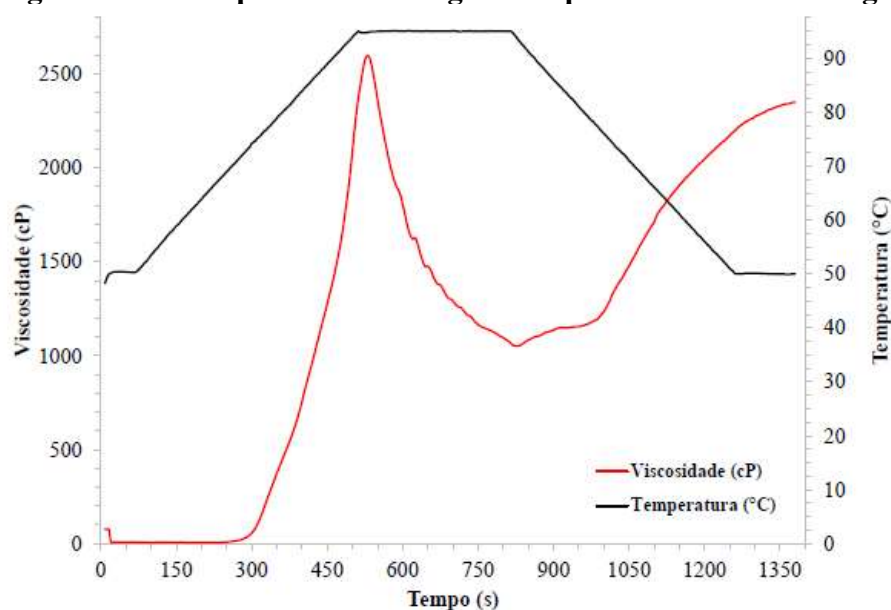
Figura 3.39 – Análise das propriedades térmicas do amido de sorgo via DSC.



Fonte: Silva *et al.* (2018a).

As propriedades reológicas da pasta de amido de sorgo gelatinizada levantadas por Silva *et al.* (2018a) foram mensuradas por um equipamento do tipo RVA (Figura 3.40). Pode ser observado que a temperatura de pasta, ou seja, a temperatura em que ocorre o princípio do inchamento do grânulo ocorre em 67,1 °C, o que está de acordo com a temperatura de inicialização encontrada pelo DSC. Segundo os autores, a temperatura de pasta encontrada para o amido de sorgo é inferior aos mensurados para amido de milho, de mandioca e de batata, (variedade *Michalina*), o que indica uma maior facilidade de expansão dos grânulos e consequente quebra das ligações de hidrogênios intramoleculares no amido de sorgo. O pico de viscosidade foi de 2596 cP (momento de maior retenção de água), passando por uma viscosidade mínima de 1053 cP e a quebra em 1543 cP após certo período de tempo. Essa diminuição na viscosidade ocorre devido a lixiviação da amilose da estrutura do amido, o que causa a redução gradual da coesão presente na estrutura original dos grânulos. A partir de uma viscosidade de 1297 cP teve início a retrogradação do amido e a viscosidade final alcançada foi de 2350 cP. Portanto, o amido de sorgo necessita de uma menor energia para se gelatinizar comparado ao amido de milho, mas por outro lado a sua viscosidade acaba sendo superior, o que pode ser prejudicial em processos que exigem o bombeamento e o escoamento da pasta gerada.

Figura 3.40 – Propriedades reológicas da pasta de amido de sorgo.



Fonte: Silva (2018).

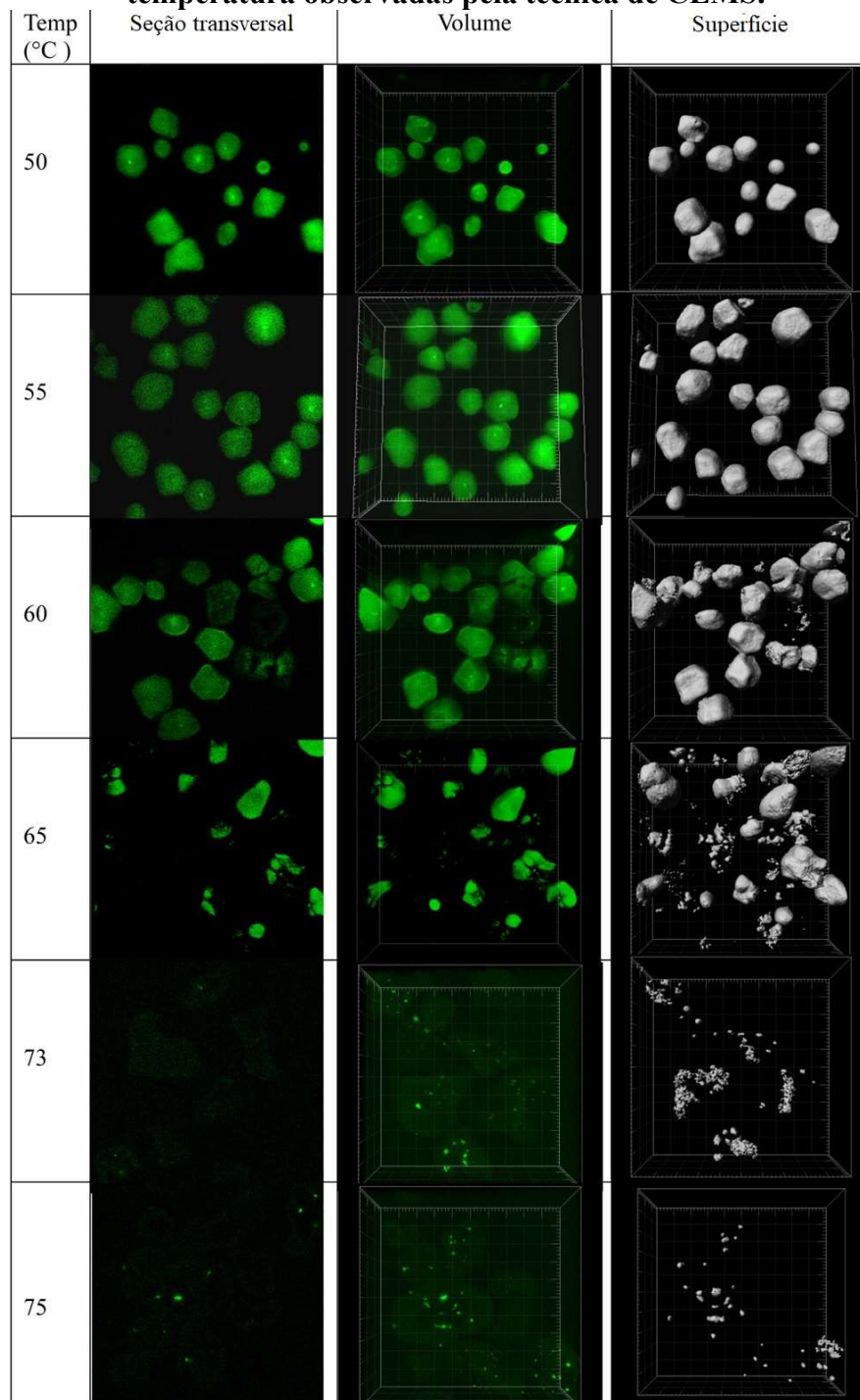
Sousa (2019) também avaliou as propriedades térmicas de gelatinização do amido e farinha de milho via DSC. As temperaturas iniciais e finais de gelatinização para o amido e a farinha foram de 72,70 e 68,60 °C, e 87,40 e 82,70 °C respectivamente. Já a temperatura de pico endotérmico assumiu os valores de 78,20 °C (amido) e 71,80 °C (farinha), enquanto as entalpias foram de 7,20 J/g (amido) e 8,10 J/g (farinha).

Chen *et al.* (2011) observaram as variações morfológicas de diferentes amidos de milho durante o progresso da gelatinização com o aumento da temperatura através da técnica de microscopia confocal à laser - CLMS (Figura 3.41).

A seção transversal dos grânulos está representada na primeira coluna, enquanto a segunda e a terceira coluna mostram modelos tridimensionais do grânulo baseados no volume e na área superficial respectivamente. A grande vantagem desta técnica em relação ao MEV é a possibilidade de se observar a transição de fases do grânulo durante a gelatinização, pois o MEV não permite a visualização de amostras granulares suspensas em água. Observa-se na Figura 3.41 (amido de milho comercial) que o diâmetro dos grânulos aumenta com o incremento da temperatura, enquanto há um decaimento progressivo do brilho no sentido do *hilum* as periferias. Tal fenômeno é esperado, pois a área central ao redor do *hilum* possui maior desorganização estrutural e, tanto a hidrólise ácida como a gelatinização, se iniciam nesta região. Para o amido de milho comercial, o desaparecimento do brilho ocorre em 73 °C, enquanto os amidos altamente ricos em amilose (vide trabalho de Chen *et al.* (2011)) ainda são claramente observáveis em temperaturas até 100 °C, o que concorda com os experimentos feitos

sob luz polarizada em que se visualiza a atenuação e desaparecimento da birrefringência. Além disso, as imagens tridimensionais demonstram que a morfologia original dos grânulos se modifica com o aumento da temperatura, causando a perda da cavidade e dos canais característicos durante o processo de inchamento. A quebra dos grânulos em pedaços menores se inicia por volta de 60 °C e a total extinção ocorre em 75 °C.

Figura 3.41 – Transições de fases do amido de milho comercial com o aumento de temperatura observadas pela técnica de CLMS.



Fonte: adaptado de Chen *et al.* (2011).

O grau de cristalinidade dos grânulos de amido está intimamente associado ao conteúdo de amilopectina e amilose presente na sua constituição, ou seja, quanto maior a proporção de amilopectina, mais cristalino será o amido. Por isso, a aumento no teor de amilose causa a redução do ponto de fusão das zonas cristalinas e conseqüentemente a energia requerida para a inicialização do processo de gelatinização. Sendo assim, pode-se concluir que amidos mais enriquecidos em amilose possuem mais zonas amorfas, o que resulta na redução das temperaturas de gelatinização (DENARDIN e SILVA, 2009). Todavia, existe uma certa divergência sobre este aspecto na literatura. Pinto *et al.* (1992) e Liu *et al.* (2000), por exemplo, afirmam que um maior teor de amilopectina no amido contribui para a diminuição da temperatura de gelatinização. Weber *et al.* (2009) verificaram a necessidade de uma temperatura elevada para gelatinização de um amido de milho rico em amilose (128,05 °C), valor este muito superior aos requeridos para o amido de milho convencional (77,26 °C) e para o amido de milho ceroso (75,13 °C). Maher (1983) realizou a gelatinização química de amidos de diferentes fontes botânicas e também constatou que amidos com alto teor de amilose são mais resistentes ao processo de transformação estrutural comparado aos amidos enriquecidos em amilopectina. Já Vandeputte *et al.* (2003), que estudaram as propriedades do amido de arroz, também encontraram resultados que contrariam a afirmação de que a amilose é responsável por reduzir o ponto de fusão das zonas cristalinas. Os autores sugerem que a amilose pode se apresentar de duas maneiras na constituição do amido: livre (FAM) ou como um complexo amilose-lipídico (LAM). Em uma análise térmica via DSC foi verificado que a LAM possui maior estabilidade ao longo das rampas de temperatura implementadas durante a gelatinização, causando assim um aumento na temperatura de pico endotérmico, enquanto a FAM causa o efeito oposto. Portanto, há um indicativo de que a FAM é capaz de reduzir a temperatura de gelatinização de amidos de diferentes fontes botânicas. Outro aspecto levantado diz respeito à amidos de milho altamente enriquecidos em amilose que resultaram em uma maior temperatura de gelatinização detectada também por DSC. Nesse caso foi sugerido que tal fenômeno foi causado pela cristalização em conjunto das moléculas de amilose e amilopectina.

Como já mencionado, além do processo térmico, a gelatinização pode ocorrer por tratamento químico através da adição de um reagente alcalino em temperatura ambiente. Enquanto na indústria alimentícia, por razões óbvias, o processo térmico é predominante, na indústria da mineração a gelatinização do amido utilizado como depressor na flotação é realizada exclusivamente pela adição de NaOH. A preferência pela gelatinização química é devida ao alto custo e complexidade operacional de implementação de temperaturas elevadas

no tanque de condicionamento do depressor e, no caso da flotação de minério de ferro, em que o processo deve ocorrer em pH alcalino, a adição de hidróxido de sódio (NaOH) possui a dupla função de gelatinizar o amido e aumentar o pH da polpa. Entretanto, os mecanismos responsáveis pela gelatinização química do amido ainda não são plenamente compreendidos.

Ragheb *et al.* (1995) investigaram o efeito da adição de diferentes soluções alcalinas na gelatinização dos amidos de arroz, milho e trigo. Tanto o carbonato (Na_2CO_3 e K_2CO_3), quanto o bicarbonato de sódio e potássio (NaHCO_3 e KHCO_3) não promoveram a gelatinização dos amidos em estudo, mesmo em soluções saturadas. Por outro lado, a gelatinização ocorreu imediatamente com a utilização de soluções com 1,2% de hidróxido de sódio e potássio, e a partir de uma concentração de 4% se obtinha uma pasta gelatinizada de amido altamente translúcida. As propriedades reológicas da pasta gerada também sofriam variação de acordo com o tipo de cátion presente no sal alcalino (Na ou K). O amido preparado com a solução de KOH apresentou um comportamento tixotrópico de fluido não-newtoniano, enquanto o NaOH produziu um amido com comportamento pseudoplástico de fluido não-newtoniano. Esta diferença na reologia pode estar associada a formação dos hidratos de hidróxido de potássio ($\text{KOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{KOH}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Também foi observado que a armazenagem dos amidos gelatinizados por um período de sete dias influenciou significativamente no comportamento reológico dos materiais. Houve uma transformação de um caráter pseudoplástico do amido tratado com NaOH para um caráter tixotrópico, enquanto no caso do amido tratado com KOH ocorreu o fenômeno oposto. Além do mais, houve um maior aumento da viscosidade aparente do amido gelatinizado com KOH do que NaOH, o que pode ser atribuído a formação dos hidratos já mencionados, que como consequência reduzem as moléculas de água livre promovendo assim o aumento da viscosidade.

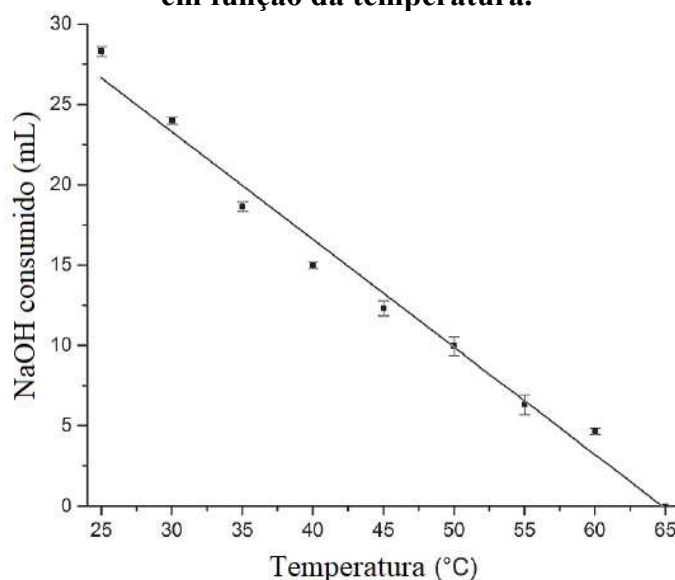
Neste mesmo trabalho de Ragheb *et al.* (1995) foi analisado os efeitos da gelatinização química dos amidos por FTIR, com os espectros de infravermelho gerados antes e após o procedimento. Os autores observaram que o processo de gelatinização resultou em uma mudança físico-química da estrutura do amido. Esta mudança pode ser atribuída tanto a purificação, quanto a oxidação do amido durante a reação com a solução de NaOH.

Maher (1983) avaliou a quantidade de NaOH necessária para gelatinizar 21 amidos naturais e modificados de diferentes fontes botânicas através de observações visuais, extinção da birrefringência dos grânulos em microscópio óptico sob luz polarizada e medidas de viscosidade. No geral, foi observado que a gelatinização dos amidos se inicia em um nível de 0,94 a 1,88 mEq de NaOH/g amido, tendo uma transformação estrutural mais acentuada com

uma razão entre 2,12 a 2,82 mEq NaOH/g. Entretanto, a gelatinização completa ocorre a partir de 2,82 até 3,76 mEq NaOH/g. No caso do sorgo, o autor verificou que a gelatinização de uma solução contendo 15% de amido se iniciava com uma razão de 1,88 mEq NaOH/g e concluía com 2,82 mEq NaOH/g, proporção essa menor do que a necessária para conclusão da gelatinização do sorgo ceroso (100% de amilopectina) de 2,12 mEq NaOH/g. O início da extinção da birrefringência para o amido de sorgo foi observado a partir de 65 °C e a extinção completa foi em 74,5 °C. Já para o sorgo ceroso esse processo ocorreu nas temperaturas de 66,5 e 76,5 °C respectivamente.

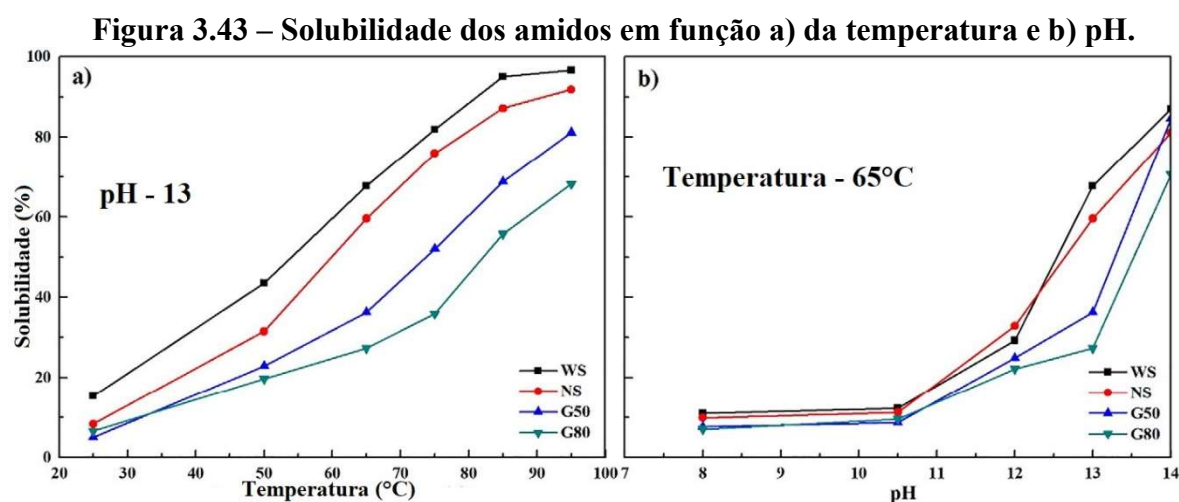
Silva *et al.* (2017) estudaram o efeito do aumento da temperatura na gelatinização de um amido de milho comercial com o uso de NaOH. Para tal fim, foram realizados ensaios de titulação com uma solução de NaOH a 10% p/v sobre a solução de amido em diferentes temperaturas (variando de 25 a 65 °C) até a constatação da mudança de viscosidade e aumento da translucidez (ponto de viragem). Um modelo de correlação linear do consumo de NaOH em função da temperatura foi estabelecido conforme representado na Figura 3.42. Foi verificado que um aumento de 25 para 30 °C resultou em uma diminuição de 496,65 kg de NaOH/t de amido necessário para a gelatinização, o que representa uma redução de 15% no consumo. Já um aumento para 35 °C ocasionou em uma redução de aproximadamente 34% do NaOH consumido.

Figura 3.42 – Consumo da solução de NaOH a 10% p/v para a gelatinização do amido em função da temperatura.



Fonte: Silva *et al.* (2017)

Yang *et al.* (2017) investigaram a solubilidade de quatro diferentes tipos de amidos de milho em função da temperatura e pH das soluções e da razão amilose/amilopectina. Os amidos em questão são o ceroso (*waxi*) com 100% de amilopectina, convencional com 27% de amilose, G50 com 50% de amilose e G80 com 80% de amilose. A solubilidade resultante dos amidos aumenta com o incremento da temperatura, pH e da razão amilopectina/amilose (Figura 3.43), sendo o amido ceroso com 100% de amilopectina o mais solúvel em todas as condições de ensaio e o G80 com 80% de amilose o menos solúvel. A temperatura tem maior impacto na diferença de solubilidades dos amidos com distintos teores de amilose.



Legenda: WS – amido ceroso; NS – amido convencional; G50 – 50% de amilose; G80 – 80% de amilose.
Fonte: adaptado de Yang *et al.* (2017).

Nas imagens visualizadas em microscópio óptico foi verificado que a temperatura crítica para o amido ceroso é de 50 °C e para o G80 de 85°C, ainda podendo ser observado alguns grânulos intactos até 95 °C no G80. Nas observações com variação de pH, foi verificado que os grânulos permanecem intactos até o pH 10,5. Já os valores críticos de pH para início da ruptura dos grânulos é 12 para o amido ceroso e 14 para o G50 e G80 (YANG *et al.*, 2017).

Após certo período de armazenamento, o amido gelatinizado sofre perda gradativa da energia térmica, o que causa a sua recristalização, ou seja, a substância que estava em um estado totalmente desordenado passa a adquirir um caráter de maior ordenamento estrutural (FU *et al.*, 2013). Este fenômeno é conhecido como retrogradação. A estrutura resultante depois deste processo é divergente da estrutura original do amido antes da gelatinização. Este fenômeno é comumente observado em alimentos como pães e doces fabricados a partir da utilização de amido como insumo, pois após certo período em estoque os pães sofrem processo de ressecamento, o famoso “pão duro”, o que prejudica sua digestibilidade e a apreciação sensorial por parte do consumidor.

Durante o armazenamento e conseqüente resfriamento do amido pós-gelatinização, ocorre o fortalecimento das ligações de hidrogênio entre as moléculas constituintes do amido, o que causa a reassociação das cadeias com formação das simples e duplas hélices, resultando no restabelecimento de zonas cristalinas. Há, portanto, o favorecimento de fortes interações entre as cadeias causando assim a expulsão das moléculas de água (sinérese), o que explica o ressecamento dos pães. Visualmente é possível observar ao longo do processo o aumento da opacidade do gel, já que a formação de zonas cristalinas modifica o índice de refração. A viscosidade também é afetada, ou seja, a pasta retrogradada passa a adquirir uma consistência mais viscosa com maior elasticidade (viscosidade de *setback*) (DENARDIN e SILVA, 2009).

A taxa de retrogradação é afetada por uma série de fatores, como temperatura, quantidade de água, razão amilose:amilopectina, teores de lipídios e açúcares, pH, fonte botânica do amido, tempo de estocagem e do processo de gelatinização (FU *et al.*, 2013). Em relação a velocidade de retrogradação, a amilose e a amilopectina apresentam diferentes comportamentos. A amilose tende a se retrogradar mais rapidamente, pois a mesma forma ligações de hidrogênio entre moléculas contíguas resultando em uma estrutura cristalina que se preserva por um considerável período de tempo. Em contrapartida, a cinética de retrogradação da amilopectina é bem inferior.

Weber *et al.* (2009) realizaram estudos sobre as características físico-químicas, morfológicas, térmicas e reológicas de três diferentes amidos de milho: normal (27,8% de amilose), ceroso (1,8% de amilose) e de alto teor de amilose (71% de amilose). Os autores verificaram que a viscosidade máxima alcançada pelo amido ceroso se mostrou superior aos demais, o que demonstra sua menor tendência a retrogradação. O amido de milho normal apresentou uma retrogradação 68,06% superior ao ceroso devido ao maior conteúdo de amilose. Averiguou-se também através de análises DSC que a entalpia (ΔH) do amido com alto teor de amilose foi 86,75% maior que os amidos normal e ceroso, o que corrobora o fato de a amilose ter maior participação no processo de retrogradação. Neste mesmo trabalho, a força gel mensurada para o amido de alto teor de amilose foi significativamente superior ao amido normal e, principalmente, ao ceroso. Este parâmetro está intimamente relacionado à cinética de retrogradação, ou seja, quanto maior a força gel do amido, maior será a retrogradação.

Cooke e Gidley (1992, Apud WEBER *et al.*, 2009) propuseram a teoria de que o ΔH está relacionado numa primeira etapa a desestabilização das duplas hélices e posteriormente a extinção da cristalinidade do amido durante o processo de gelatinização. Uma vez que o amido com alto teor de amilose apresenta como principal constituinte das duplas hélices a molécula

de amilose e esta, por sua vez, requer maior energia para extinguir a sua conformação nativa ao longo da gelatinização, a temperatura e ΔH resultantes deste tipo de amido serão maiores.

Yang *et al.* (2017) resumiram os principais fatores que influenciam na formação e nas características do gel de amido:

- a) **Relação amilose/amilopectina:** ambos os polímeros exibem diferentes comportamentos quando submetidos a gelatinização térmica ou química.
- b) **Temperatura:** os amidos com alto teor de amilose possuem menor probabilidade em se dissolver em água quente. A reassociação da amilopectina durante a retrogradação ocorre de maneira muito lenta, enquanto a amilose retrograda em poucas horas;
- c) **pH:** em pH ácido o amido é hidrolisado, resultando assim na formação de açúcares simples. Já em patamares mais alcalinos o progresso da gelatinização é acelerado;
- d) **Tamanho dos grânulos:** grânulos maiores necessitam de mais tempo para completar a gelatinização, sendo que normalmente 30 minutos já bastam para concluir o processo e;
- e) Compostos presentes na solução (ex.: sais inorgânicos).

3.9 Amido como depressor na flotação de minérios: estado da arte

De acordo com Liu e Laskowski (1989) o amido vem sendo empregado como depressor na mineração desde 1931, após ser patenteado por Lange (1931) *apud* Liu e Laskowski (1989), como um depressor seletivo na separação entre fosfato e quartzo. Desde então, sua aplicação nas plantas industriais de beneficiamento vem ganhando espaço (ex.: minério de ferro, fosfato, carbonatos, minerais solúveis (sais), sulfetos e carvão mineral) devido à fatores como aumento da seletividade, baixo custo, alta disponibilidade e reduzido potencial de dano ambiental.

No Brasil, de acordo com Alves e Chaves (2006), a utilização do amido de milho na indústria de mineração iniciou-se com as pesquisas do professor Paulo Abib Andery. Em 1962 ele desenvolveu e patenteou o processo Serrana que foi responsável por viabilizar a flotação do minério fosfático do complexo alcalino-carbonatítico de Jacupiranga-SP, possibilitando assim a recuperação de minérios de baixos teores e de alta complexidade mineralógica. Atualmente a rota de processamento das maiores jazidas de minérios fosfáticos do Brasil são embasadas no processo Serrana. Tal processo baseia-se na flotação da apatita com o uso de coletores compostos por sais de ácidos graxos e na depressão da ganga carbonática com amido. A seletividade adequada entre os carbonatos e a apatita foi alcançada graças a implementação do amido como depressor, uma vez que ambas as espécies minerais apresentam afinidade

interfacial pelos ácidos graxos, como demonstrado nos estudos de Ofori Amankonah *et al.* (1985), Pugh e Stenius (1985) e Barros *et al.* (2008). Além disso, o amido provou ser mais efetivo como depressor da calcita do que apatita, apesar de ambos serem semisolúveis e possuírem Ca^{2+} em suas estruturas cristalinas.

Este fenômeno pode ser elucidado pelo trabalho de Leal Filho *et al.* (2000) que realizaram um modelamento molecular que compara a compatibilidade estérica entre a superfície da apatita e da calcita com o amido, expresso através de um parâmetro nomeado como *Total Fitting Number* (Ft). O valor resultante deste parâmetro é dependente da distância entre sítios ativos da molécula de polissacarídeo e do espaçamento entre cátions ativos pertencentes a orientação cristalográfica mais comum apresentada pela estrutura dos minerais. O sistema calcita/amido exibiu maiores valores de compatibilidade em relação ao sistema apatita/amido, o que corrobora o fato de o amido possuir um maior efeito depressor sobre a calcita.

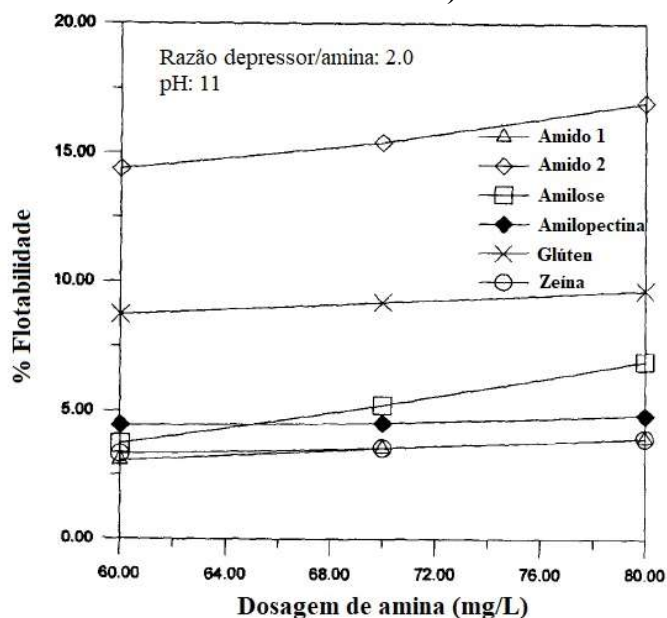
Entretanto, o amido também deprime a apatita, principalmente apatitas secundárias com alto grau de intemperismo, uma vez que exibem impregnações com óxi-hidróxidos de ferro. Este inconveniente se agrava na flotação de minérios dolomíticos, pois o efeito depressor do amido não é tão eficaz na dolomita, exigindo deste modo altas concentrações do reagente, o que torna prejudicial a seletividade em relação a apatita. A dolomita apresenta compatibilidade estérica (Ft) com o amido menor do que a calcita e similar ao da apatita, o que pode explicar a baixa seletividade entre os dois minerais (BARROS *et al.*, 2008). O efeito indesejável supracitado também foi verificado no trabalho de Oliveira e Peres (2010), ou seja, o amido e a carboximetilcelulose (CMC) deprimiram de forma não-seletiva tanto dolomita como apatita na flotação de um minério sílico-carbonatado de Catalão-GO. Por outro lado, dolomitas portadoras de ferro, tipicamente encontradas no minério do depósito de Cajati-SP, são facilmente deprimidas pelo amido devido à forte interação existente entre os sítios catiônicos de ferro e as moléculas do depressor, como reportado por Leal Filho *et al.* (2010).

O uso de amido de milho como depressor de óxidos de ferro na flotação catiônica reversa de minério de ferro teve início no ano de 1978 na planta de beneficiamento da Samarco. O amido utilizado naquela época, denominado comercialmente como Collamil, possuía um alto grau de pureza (98 a 99 % de amilose + amilopectina em base seca). O inconveniente causado pela dependência de um único fornecedor fez com as empresas buscassem fontes alternativas de amido. O *gritz* de milho, um insumo utilizado na indústria cervejeira e na produção de salgadinhos extrudados, foi a solução técnica e econômica encontrada, pois seu custo era

aproximadamente a metade do amido convencional e sua aplicação na planta industrial não trouxe prejuízo ao desempenho do processo (ARAÚJO *et al.*, 2005). O *gritz* é produzido pela moagem do grão de milho previamente brunido e degeminado, compreendendo a faixa de tamanho entre 590 a 1680 μm (GONÇALVES *et al.*, 2003). Posteriormente as empresas começaram a usar o fubá de milho como depressor, um insumo de menor custo e maior disponibilidade de fornecedores se comparado ao *gritz*, porém com maior teor de óleo.

Além do amido, outros nutrientes presentes no grão podem influenciar de forma contundente na flotação, principalmente os lipídios e proteínas, enquanto as fibras e a matéria mineral são consideradas inertes nesse processo. Peres e Correia (1996) demonstraram através de ensaios de microflotação (Figura 3.44) que a zeína, principal proteína contida no endosperma do milho, possui ação depressora na superfície da hematita tão eficiente quanto o amido convencional e a amilopectina. Portanto, essa é uma hipótese que pode justificar a manutenção do consumo de amidos não-convencionais (*gritz* e fubá) contendo aproximadamente 7% de proteínas em sua composição em substituição ao amido convencional nas plantas industriais.

Figura 3.44 – Flotabilidade (%) da hematita em tubo de Hallimond em função da dosagem de eteramina para diferentes depressores (amido 1 = convencional; amido 2 = não convencional).



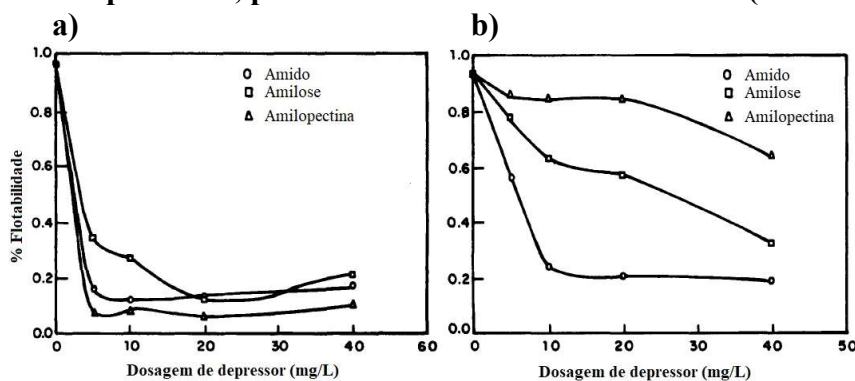
Fonte: adaptado de Peres e Correa (1996).

Observa-se pela Figura 3.44 que todos os reagentes atuaram como depressores da hematita, inclusive o glúten, porém o amido não convencional (amido 2) teve o pior desempenho nesse quesito, provavelmente devido ao seu alto teor de óleo (3%). Araujo *et al.* (2005) afirmam que amidos com teores de óleo acima de 1,8% prejudicam o desempenho da

flotação, pois tal composto inibe a formação de espuma. Este fenômeno começou a ser observado na prática industrial pela introdução do uso de fubá de milho como depressor. O fubá é uma farinha fina, com distribuição granulométrica bem inferior ao do *gritz*. Como a porção do endosperma que circunda o gérmen do grão de milho possui maior concentração de óleo e é mais friável, ela tende a se encaminhar para a fração mais fina como o fubá após a moagem, o que naturalmente acarreta em um maior teor de óleo no fubá em comparação às frações mais grosseiras. Além disso, alguns produtores simplesmente produziam a farinha sem a prévia degerminação do grão, gerando assim depressores com teor de óleo acima de 3%, o que obviamente causou graves problemas de espumação nos equipamentos de flotação.

Apesar de já consolidado o conhecimento do efeito depressor do amido sobre os óxidos de ferro, ainda não era bem compreendido o papel dos seus constituintes, amilose e amilopectina, neste processo. Por isso, Pinto *et al.* (1992) avaliaram através de testes de microflotação o desempenho da amilose e da amilopectina purificadas e de suas misturas em proporções pré-definidas na depressão da hematita e do quartzo em comparação ao amido convencional. Utilizou-se hidrocloreto de dodecilamina como coletor. Foi verificado (Figura 3.45a) que a amilopectina possui um maior efeito depressor do que a amilose sobre a superfície da hematita. Já no caso do quartzo, a amilopectina teve um pior desempenho em comparação à amilose e principalmente em relação ao amido (Figura 3.45b). A mistura dos dois polissacarídeos em diferentes proporções não ocasionou variação significativa na flotabilidade da hematita.

Figura 3.45 – Flotabilidade (%) da hematita a) e quartzo b) em função da dosagem para três tipos de depressores, pH=10 e dodecilamina como coletor (5×10^{-6} mol/L).

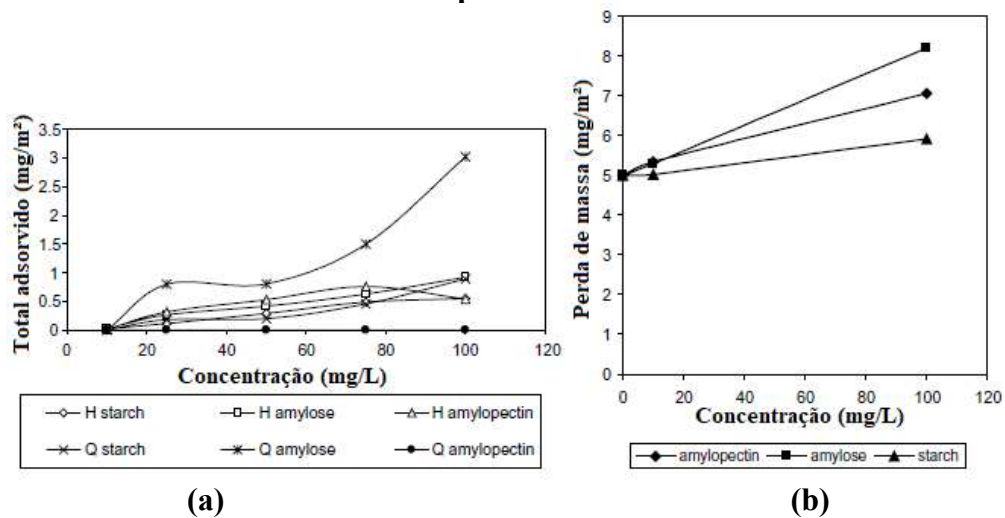


Fonte: adaptado de Pinto *et al.* (1992).

Já Pavlovic e Brandao (2003), além de estudarem a adsorção do amido, amilose e amilopectina nas superfícies da hematita e quartzo, também avaliaram a adsorção dos carboidratos de cadeias mais simples glucose (monômero) e maltose (dímero). Verificou-se,

pelas isotermas de adsorção obtidas que, tanto o amido, como a amilose e amilopectina se adsorveram com intensidades similares na superfície da hematita. Todavia, na superfície do quartzo a amilose se adsorveu mais intensamente, enquanto a amilopectina não apresentou atividade em sua superfície (Figura 3.46). As medidas termogravimétricas corroboraram a constatação de que a adsorção da amilose é mais intensa na superfície do quartzo devido a maior perda de massa com o incremento da temperatura, como pode ser observado na Figura 3.45. De acordo com os autores, a amilose assume uma estrutura helicoidal em soluções aquosas alcalinas, o que favorece maiores taxas de densidade de adsorção.

Figura 3.46 – (a) Taxa de adsorção dos polímeros nas superfícies da hematita (H) e quartzo (Q) e (b) análise termogravimétrica do quartzo condicionado com os depressores.



Fonte: adaptado de Pavlovic e Brandao (2003).

Entretanto, os testes de microflotação efetuados por Pavlovic e Brandão (2003) mostraram que a amilose possui baixa ação depressora na superfície do quartzo, sendo menor do que a amilopectina e o amido, enquanto a ação depressora dos três compostos na superfície da hematita foi similar, sendo em ambos os casos superior ao efeito causado no quartzo. Este resultado pode ser atribuído ao fato de a amilose não ser um floculante, o que vale também no caso da hematita. Mesmo que a amilopectina se adsorva pouco na superfície do quartzo, o fato de tais moléculas serem capazes de formar pontes entre as superfícies das partículas (floculação) pode explicar o efeito depressor observado. Os resultados mostram que a adsorção é apenas um mecanismo que influencia no efeito depressor do composto, ou seja, não necessariamente uma maior adsorção reflete em maior depressão de partículas. Por isso, os autores não puderam estabelecer uma correlação entre a quantidade de polissacarídeo adsorvido e a ação depressora.

Sendo assim, testes de microflotação com o monômero e o dímero foram realizados, uma vez que tais compostos não possuem efeito floculante e, portanto, se considerasse como verdadeira a premissa de que apenas as propriedades superficiais fossem modificadas pelos depressores, os monômeros causariam os mesmos efeitos que os polímeros. Os resultados apontaram que a glucose e a maltose são depressores de hematita, mas não causam efeito nenhum no quartzo, ou seja, o mecanismo de floculação é mais importante para a depressão de quartzo do que a modificação superficial. Por fim, os espectros de infravermelho obtidos mostraram que o mecanismo de interação entre a superfície da hematita e o monômero/dímero é similar aos polímeros que adsorvem no mineral, uma vez que os espectros originais dos reagentes puros eram diferentes e se tornaram quase idênticos após o processo de adsorção.

Somasundaran (1969), através de observações experimentais, verificou que a ação depressora do amido nos minerais não ocorre exclusivamente pela simples competição com outros compostos pela adsorção na interface mineral/solução, mas que pode haver um efeito sinérgico entre os compostos. O autor sugere que em determinadas condições o incremento da dosagem do depressor aumenta a taxa de adsorção do coletor na superfície mineral e vice-versa. Em uma solução contendo calcita condicionada com amido e oleato (coletor) ocorre o fenômeno de co-adsorção dos dois reagentes na interface calcita/solução. Esse efeito pode ser elucidado pela formação do clatrato gerado entre o íon oleato aprisionado no interior da hélice de amido, o que pode explicar o fato de a superfície resultante não ser hidrofóbica. Os clatratos são compostos em que as moléculas de um componente são fisicamente aprisionadas na estrutura de outro.

Lima *et al.* (2013) investigaram o efeito da dosagem de amido e amina, variação do pH e faixa de distribuição de tamanho de partículas (global, grosso e fino) na flotação de um minério de ferro itabirítico através de testes de flotação em bancada, com o intuito de elucidar as possíveis interações entre a amina e o amido (formação de clatratos). Os indícios de interação foram observados somente na fração grossa (-150 + 45 μm), uma vez que a dosagem requerida para partículas grandes a fim de se alcançar um grau mínimo de hidrofobicidade que permita sua adesão as bolhas de ar são maiores. Como as partículas grossas possuem área superficial específica menor, as dosagens necessárias de amido também são menores, por isso conjectura-se que nas dosagens utilizadas nos testes (500 e 1000 g/t) nem todas as moléculas estão adsorvidas na superfície mineral. Portanto, as moléculas remanescentes na solução estão sujeitas a interagir com as moléculas de amina formando clatratos.

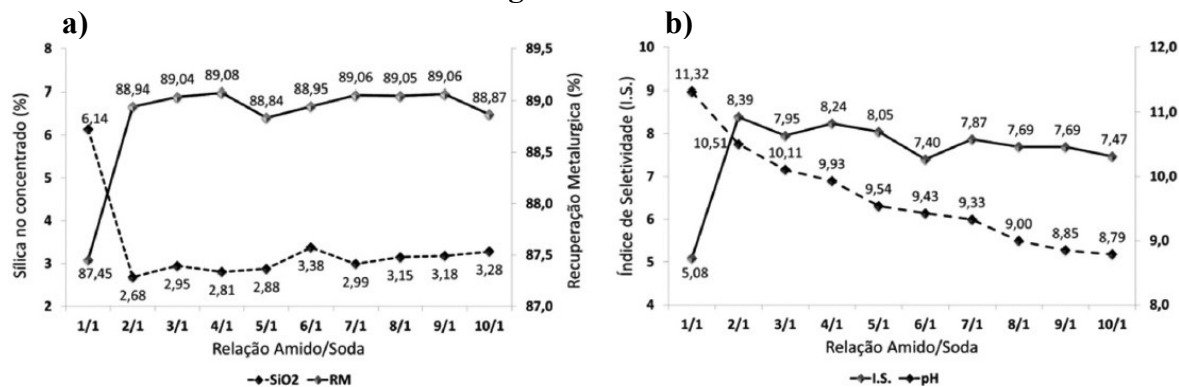
Este composto, principalmente em pH 9,5 onde há maior estabilidade das espécies iônicas de amina, pode ser o responsável pelo aumento do teor de SiO₂ no concentrado devido a sua adsorção e consequente hidrofilição da superfície do quartzo. Foi sugerido para este minério que a dosagem mais adequada de amido deve estar entre 250 e 500 g/t. O aumento da dosagem de amido de 500 para 1000 g/t na fração grossa acarretou em um aumento pouco significativo de teor de SiO₂ no concentrado, enquanto o aumento da dosagem de amina de 150 para 250 g/t_{SiO₂} trouxe um incremento substancial desse contaminante. Tal fato é um indicativo de que o aumento da dosagem de amina é um fator mais relevante na formação dos clatratos do que o aumento do amido (LIMA *et al.*, 2013).

Como já mencionado, a gelatinização do amido com o uso de NaOH é o procedimento empregado na mineração para a preparação do depressor. Peres e Correia (1996) afirmaram que as variáveis mais relevantes no processo de gelatinização do amido são a razão amido:NaOH e o tempo empregado para permitir a reação. Tais variáveis são altamente dependentes da distribuição granulométrica das fontes de amidos utilizadas, uma vez que partículas mais grosseiras são mais resistentes à reação com o álcali. Uma investigação feita por Viana e Souza (1988) *apud* Peres e Correa (1996) demonstrou que a gelatinização de um amido de milho convencional com uma distribuição de tamanhos de partículas 99% menores que 44 µm necessita de três a quatro minutos para completa solubilização (considerando uma razão de amido:NaOH de 4:1). Já um amido não-convencional (*gritz* de milho) que apresenta maiores tamanhos de partículas (98% maior que 300 µm e 100% menor que 1 mm) requer um tempo mínimo de 20 minutos para se alcançar o grau de solubilização desejado. Os autores ainda recomendam um tempo de gelatinização de 30 minutos para o amido não-convencional em escala industrial devido à maior dificuldade em se realizar a mistura dos reagentes em grande escala.

Souza e Magalhães (2016) analisaram a influência da relação amido:NaOH e do tempo de gelatinização no comportamento do amido de milho (utilizado na forma de *gritz*) como depressor na flotação de minério de ferro. Tais variáveis foram avaliadas através de testes de flotação em bancada, análise de fotomicrografias, obtenção da composição química dos produtos da flotação, soda livre e concentração de amido residual nas soluções gelatinizadas. Primeiramente foi avaliado o comportamento da flotação com a variação da relação amido:NaOH nas proporções de 1:1 a 10:1, como pode ser observado na Figura 3.47. O teor de SiO₂ no concentrado tende a apresentar um leve aumento com o incremento da relação amido:NaOH, enquanto a recuperação de Fe teve pouca oscilação, compreendendo um

intervalo entre 88,5 e 89,1%. Os resultados obtidos apontaram que a qualidade do concentrado foi mais satisfatória quando se utilizava uma relação entre 4:1 e 5:1, em comparação à relação adotada industrialmente entre 5:1 e 6:1. Portanto, os autores estabeleceram que a proporção ótima para se alcançar um melhor custo/benefício, seletividade e recuperação de Fe é de 4,5:1.

Figura 3.47 – Resultados da flotação em função do (a) teor de SiO₂ e recuperação de Fe e (b) índice de seletividade de Gaudin com o pH resultante após a adição do amido gelatinizado.



Fonte: Souza e Magalhães (2016).

No segundo estágio dos experimentos de Souza e Magalhães (2016) variou-se o tempo de gelatinização na primeira diluição de 0 a 30 min, mantendo o tempo da segunda diluição (10 min) constante e a proporção ótima de 4,5:1 de amido:NaOH. De acordo com os resultados obtidos em termos de teor de SiO₂ e recuperação de Fe no concentrado, os autores recomendam um tempo padrão de 15 min para a primeira diluição e 10 min para a segunda.

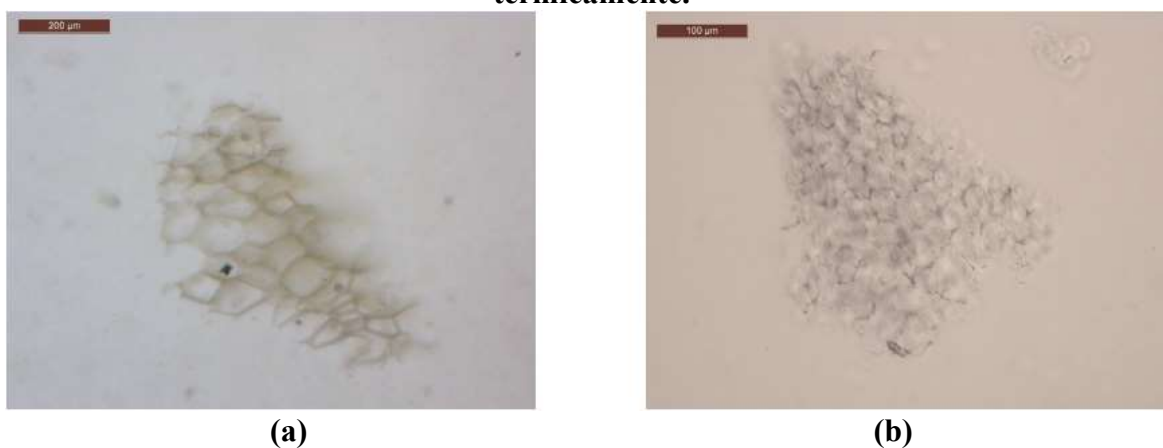
Silveira *et al.* (2013) também estudaram os efeitos da variação da dosagem de NaOH para a gelatinização do amido no processo de flotação de minérios de ferro. Três amostras de diferentes tipologias de minérios itabiríticos foram utilizadas nos testes de flotação em bancada. Enquanto os minérios 1 e 3 são mais ricos em hematitas martíticas, exibindo maiores teores de contaminantes, o minério 2 é mais rico em specularita (hematita compacta) e apresenta maior teor de Fe do que os demais. Para o minério 1 foi empregado o *gritz* de milho como depressor, farelo de mandioca para o minério 2 e um *blend* (50/50 %) de *gritz* e farelo de mandioca para o minério 3. Variou-se a relação de amido/NaOH de 2:1 até 10:1, além de um sexto teste ocorrer com apenas a gelatinização térmica (90 a 95 °C), ou seja, sem a adição de NaOH.

Os resultados para os minérios 1 e 3 (martíticos) em contraposição ao 2 (especularítico), demonstraram que a redução da relação amido/NaOH impacta no aumento do teor de SiO₂ no concentrado, principalmente na proporção de 2:1, ou seja, a flotação de minérios martíticos com maior quantidade de contaminantes resultou em prejuízos na qualidade do concentrado com o

aumento da dosagem de NaOH. Tal fato foi atribuído a menor interação da hematita martítica com a amina, o que ocasiona uma maior disponibilidade de amido para adsorver na superfície do quartzo, que também apresenta certa afinidade pelo composto, porém com menor intensidade em relação a hematita. Já para o concentrado produzido na flotação do minério 2 foi verificado um ganho de 5% de recuperação de Fe quando se diminui a relação amido:NaOH de 10:1 para 2:1, resultando em um pequeno aumento no teor de SiO₂, sendo que essa pequena perda de qualidade pode ser compensada por ajustes operacionais segundo os autores. Outrossim, foi averiguado que nos ensaios realizados com gelatinização química houve uma maior contribuição da recuperação de Fe no concentrado em comparação à gelatinização térmica (SILVEIRA *et al.*, 2013).

Aquino *et al.* (2007) relataram que o amido gelatinizado pela via química possui maior poder depressor na superfície dos óxidos de ferro em comparação ao amido gelatinizado termicamente. Estipulou-se a hipótese de que o amido preparado com NaOH apresenta uma estrutura micelar mais “aberta”, como pode ser observado pela Figura 3.48, o que favorece sua adsorção na superfície dos óxidos de ferro. Marins *et al.* (2020) também observaram em seus testes um maior poder depressor sobre a hematita de diferentes fontes de amidos solubilizados com NaOH em comparação a gelatinização térmica.

Figura 3.48 – Fotomicrografias do amido gelatinizado: (a) quimicamente e (b) termicamente.

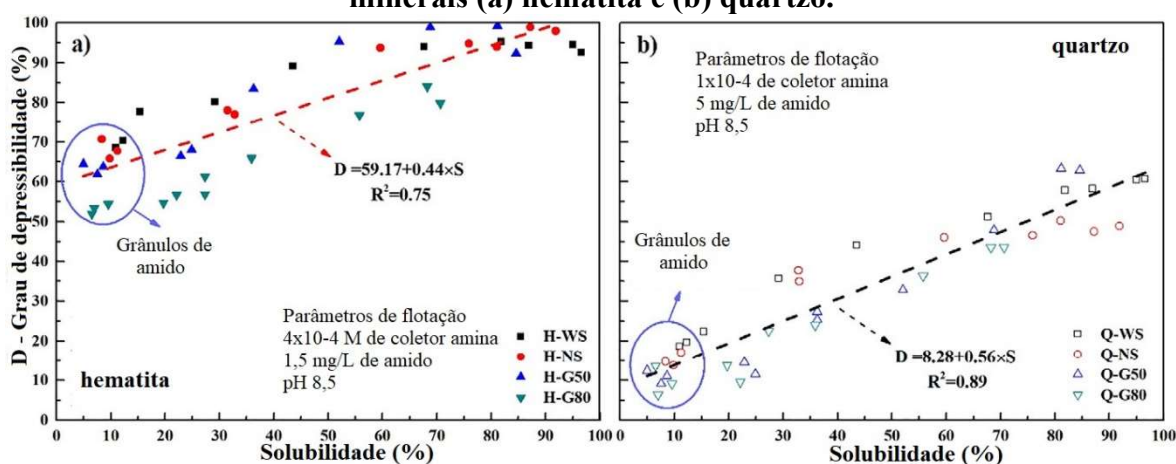


Fonte: Silveira *et al.* (2013).

Nos testes de microflotação de hematita e quartzo realizados por Yang *et al.* (2017), com o uso de quatro amidos de milho com diferentes teores de amilose, foi constatado que a flotabilidade de ambos os minerais diminuiu quando se gelatiniza os amidos em temperaturas e valores de pH mais elevados. Estes resultados demonstram que a habilidade depressora do amido de milho, independentemente de sua composição, é aprimorada com o incremento da solubilidade da

solução (Figura 3.49). Os ensaios utilizando uma mistura de 50/50 % de hematita/quartzo confirmaram que uma adequada preparação do depressor, com alta solubilidade, se faz necessária para se atingir uma alta eficiência de separação. Verificou-se também que as melhores condições para solubilizar o amido ceroso (sem amilose), o amido convencional (27% de amilose) e o G50 (50% de amilose), para se obter melhores resultados na flotação estão na faixa de temperatura entre 65 e 75 °C ou com pH 13. Já o amido G80 (80% de amilose) requer tanto uma temperatura maior (95 °C), quanto um pH mais elevado (14) na sua preparação para se alcançar uma eficiência de flotação aceitável. Portanto, dentre os depressores testados, o amido ceroso e o convencional, ambos possuindo altos teores de amilopectina, são os mais apropriados para serem empregados na flotação de minério de ferro após um adequado processo de gelatinização.

Figura 3.49 – Influência da solubilidade dos amidos no grau de depressibilidade dos minerais (a) hematita e (b) quartzo.



Legenda; WS – amido ceroso; NS – amido convencional; G50 – 50% de amilose e; G80 – 80% de amilose.

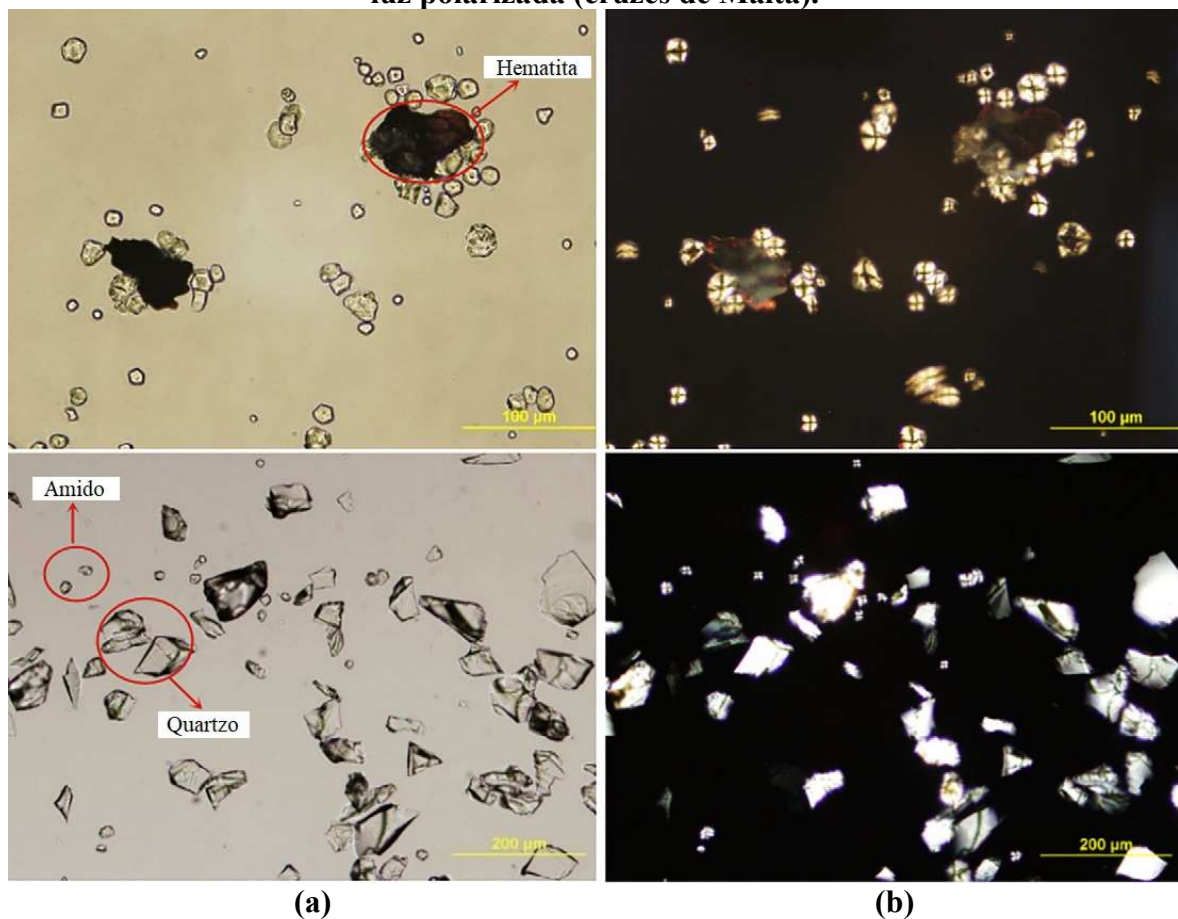
Fonte: adaptado de Yang *et al.* (2017).

Yang *et al.* (2017) ainda relatam que diferentes mecanismos de adsorção do amido na superfície dos minerais foram propostos por diversos autores. A princípio se acreditava que a ação depressora do amido na superfície da hematita se devia pelas ligações de hidrogênio formadas entre o grande número de hidroxilas (OH^-) presentes tanto nas moléculas de amido, como na superfície da hematita. Recentemente, a adsorção foi atribuída a uma forte interação química entre as hidroxilas das moléculas de amido e os sítios metálicos hidroxilados na superfície do mineral.

Apesar da solubilidade ter um papel fundamental no efeito depressor dos amidos, os autores (YANG *et al.*, 2017) observaram que mesmo soluções com baixa solubilidade podem adsorver na superfície da hematita, ou seja, os grânulos intactos de amido também deprimem o

mineral. Ao se analisar a Figura 3.49, a suspensão de grânulos de amido com 10% de solubilidade resultou em um grau de depressibilidade da hematita de 60%, enquanto este mesmo parâmetro para o quartzo foi de apenas 10%. As imagens geradas em microscópio ótico (com luz normal e polarizada) representadas na Figura 3.50 confirmam esta constatação, ou seja, os grânulos de amido recobrem grande parte dos grãos de hematita, enquanto somente alguns grãos de quartzo apresentam esta camada de recobrimento. Por este fato, os autores sugerem que os radicais hidroxila hidrofílicos expostos dos grânulos de amido interagem com a superfície da hematita pelos mesmos mecanismos de adsorção das moléculas totalmente gelatinizadas.

Figura 3.50 – Imagens geradas em microscópio ótico da solução de amido com os grãos minerais (hematita e quartzo) preparado na temperatura de 25 °C: (a) luz normal e (b) luz polarizada (cruzes de Malta).



Fonte: adaptada de Yang *et al.* (2017).

Além do amido proveniente do milho, outras fontes botânicas foram e continuam sendo estudadas como uma alternativa à dependência exclusiva do milho. No Brasil, a mandioca despertou o interesse de empresas de mineração pelo fato de apresentar algumas vantagens em relação ao milho. O custo e a complexidade de produção da mandioca são menores e os teores

de proteínas e óleos são inferiores, o que acaba sendo uma vantagem na prática operacional. Além disso, a maior viscosidade resultante da pasta gelatinizada de amido de mandioca, relacionada a um maior peso molecular, indica uma melhor ação depressora do amido. Todavia, problemas relacionados aos fornecedores de mandioca acabaram por impedir a disseminação em massa deste tipo de amido nas usinas de processamento de minérios, uma vez que não há grandes produtores e cooperativas no mercado brasileiro, o que gera significativas oscilações de oferta e preço (ARAÚJO *et al.*, 2005).

O desempenho do amido de mandioca, fécula de mandioca e fécula de batata na flotabilidade da hematita e quartzo em ensaios de microflotação (tubo de Hallimond) foi avaliado por Sousa (2016). A fécula de mandioca se mostrou mais eficiente em comparação ao amido de milho convencional e, por isso, tanto o amido quanto a fécula de mandioca foram testados na flotação em escala de bancada (etapa *rougher*) com uma mistura de 60% de hematita e 40% de quartzo nas dosagens de 400, 800 e 1600 g/t. Verificou-se que tecnicamente tais depressores podem substituir o amido de milho convencional na flotação catiônica reversa de minério de ferro, além da possibilidade de benefícios ambientais e econômicos pela diminuição do consumo específico de reagente.

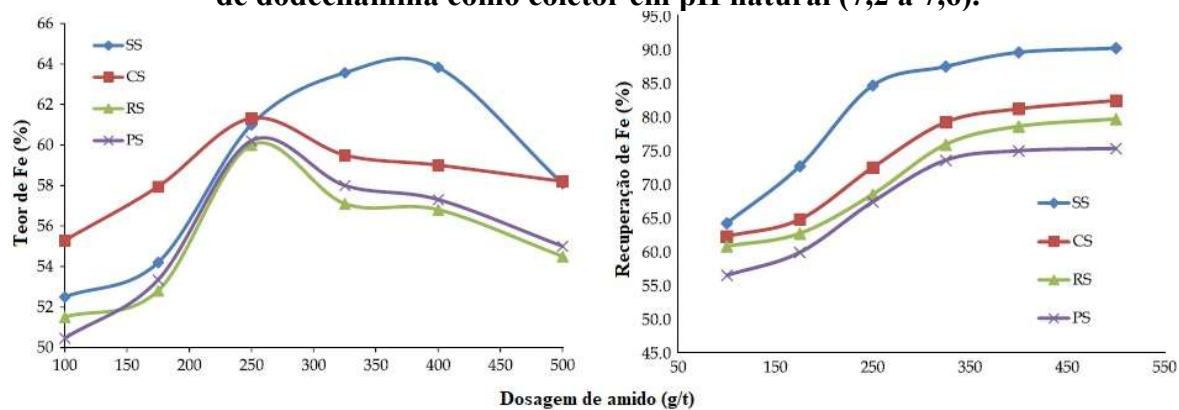
Moreira (2013) estudou a eficiência de fontes alternativas de amido, principalmente tubérculos e raízes tuberosas, na flotação de minério de ferro. As farinhas utilizadas como depressores foram geradas a partir da secagem, desidratação e moagem da batata baroa, coroa da batata baroa (resíduo da produção), cará, inhame, banana verde, araruta, batata doce e raspa de mandioca. A seleção de tais fontes botânicas se deu pelas similaridades físico-químicas de seus respectivos amidos com o proveniente do milho, em termos de tamanho dos grânulos, teor de amilose, temperatura de gelatinização e viscosidade da pasta. Nos testes em escala de bancada, os amidos de inhame e cará tiveram desempenhos inferiores ao amido de milho (fubá), considerando o teor de SiO₂ e recuperação de Fe no concentrado. Por outro lado, o uso dos amidos de araruta, banana verde, batata baroa e a raspa de mandioca resultaram em uma qualidade do concentrado de Fe superior ao dos testes com amido de milho. Outro fenômeno observado foi a geração de uma espuma com qualidade superior nas flotações onde se utilizaram os tubérculos como depressores, contribuindo assim para uma melhor seletividade do processo. Este fato foi atribuído principalmente aos seus baixos teores de óleo em comparação ao milho.

Kar *et al.* (2013) também pesquisaram diferentes fontes de amidos como depressores de hematita na flotação de um minério de ferro proveniente de uma jazida da Índia, sendo eles o amido solúvel, amido de milho, amido de batata e amido de arroz. O amido solúvel possui

naturalmente uma estrutura amorfa e, por isso, é altamente solúvel em água fria, não necessitando do processo de gelatinização térmica e nem química. Os minérios de ferro indianos explorados atualmente possuem baixos teores de ferro (28 - 40 %), altos teores de SiO₂ (40 - 55 %) e estão situados em formações ferríferas bandadas do tipo BHQ (bandas hematita-quartzito), BHJ (bandas hematita-jaspe) e BMQ (bandas magnetita-quartzito). O minério utilizado nos testes é do tipo BHQ.

Ambos os amidos funcionaram como depressoress nos testes de flotação em escala de bancada tanto para hematita, quanto para o quartzo, sendo o efeito depressor mais proeminente na superfície da hematita. O amido solúvel se mostrou mais eficiente em comparação aos demais como depressor da hematita. Já os amidos de batata e arroz tiveram piores desempenhos neste quesito. Os testes efetuados com o minério corroboraram os resultados com os minerais puros, ou seja, o amido solúvel apresentou o melhor desempenho (Figura 3.51) ao se analisar os teores e recuperações de Fe no concentrado. Entretanto, considerando os aspectos comerciais do mercado indiano, o amido de milho ainda é o mais viável em relação ao custo/benefício, pois possui um custo bem inferior ao amido solúvel (KAR *et al.*, 2013).

Figura 3.51 – Resultados de flotação do minério de ferro do tipo BHQ utilizando 32 g/t de dodecilamina como coletor em pH natural (7,2 a 7,6).



Legenda: SS – amido solúvel; CS – amido de milho; RS – amido de arroz e; OS – amido de batata.

Fonte: adaptado de Kar *et al.* (2013).

A máxima adsorção dos amidos na superfície da hematita observada nas medidas feitas por Kar *et al.* (2013) ocorreu na faixa de pH entre 5 e 9, sendo que a adsorção é prejudicada em valores mais ácidos e mais alcalinos. As maiores taxas de adsorção foram verificadas para os amidos de milho e batata, enquanto o amido solúvel resultou nos menores valores. Os autores atribuem essa menor adsorção ao fato de o amido solúvel ter maior dissociação de suas moléculas em meio aquoso em todos os valores de pH.

Turrer e Peres (2010) investigaram o potencial depressor de polímeros, comumente utilizados em outros sistemas de flotação, na flotação catiônica reversa de minério de ferro itabirítico. Para tal, foram empregados catorze reagentes categorizados como carboximetilcelulose (CMC), lignossulfonato, ácido húmico e goma guar. A CMC é um depressor já estabelecido na indústria mineral, sendo aplicado no processamento de minerais como dolomita, cromita, talco e silicatos de magnésio. Os estudos de Castro *et al.* (2005) e Liu *et al.* (2006) já avaliaram o desempenho da CMC na flotação de minério de ferro. O lignossulfonato é aplicado principalmente na flotação de bastinaesita como depressor de barita. A goma guar tem uso similar à CMC na mineração, atuando principalmente como depressor de argilas na concentração de silvita, de talco na concentração de níquel e na flotação de metais do grupo da platina. O grande empecilho para o uso extensivo da CMC e da goma guar na flotação de minério de ferro é seu alto custo comparado ao amido de milho.

Nos ensaios de flotação em escala de bancada realizados por Turrer e Peres (2010) tanto os ácidos húmicos quanto os lignossulfonatos testados não foram depressores seletivos, resultando desta forma em baixas recuperações de ferro com altos teores de SiO₂ no concentrado. Por outro lado, a goma guar apresentou desempenho similar ao amido de milho. Apenas um dentre os seis tipos de CMCs testados apresentou um desempenho equiparável ao amido e a goma guar. Esta CMC em específico tem como característica possuir o menor grau de substituição dentre as demais e, por isso, pode adsorver sobre a hematita em condições de pH mais elevadas. As outras CMCs com maior grau de substituição possuem excesso de carga negativa ao invés de grupos carboxila que possibilitem a formação de complexos com os sítios de Fe na superfície da hematita. Nos testes efetuados com a mistura dos três depressores foi constatado a viabilidade técnica de seu uso quando se substitui até 1/3 da quantidade total de amido.

O interesse pelo reaproveitamento de resíduos da indústria alimentícia, devido a questões relacionadas à produção sustentável e reduções de custo, vem crescendo por parte das empresas de mineração no que tange a possível aplicação como reagentes de flotação. Marins *et al.* (2020) estudaram o efeito depressor do bagaço de cana de açúcar e do lodo da mandioca (manipueira) na microflotação de hematita. O bagaço da cana é obtido após a extração do licor, que é a matéria-prima para a produção do açúcar, etanol e cachaça. Ele é constituído basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, sendo que sua utilização se restringe a alimentação animal e na produção de energia. Já o lodo de mandioca é produzido no processo de extração do amido contido na raiz tuberosa para a fabricação de farinha e da tapioca.

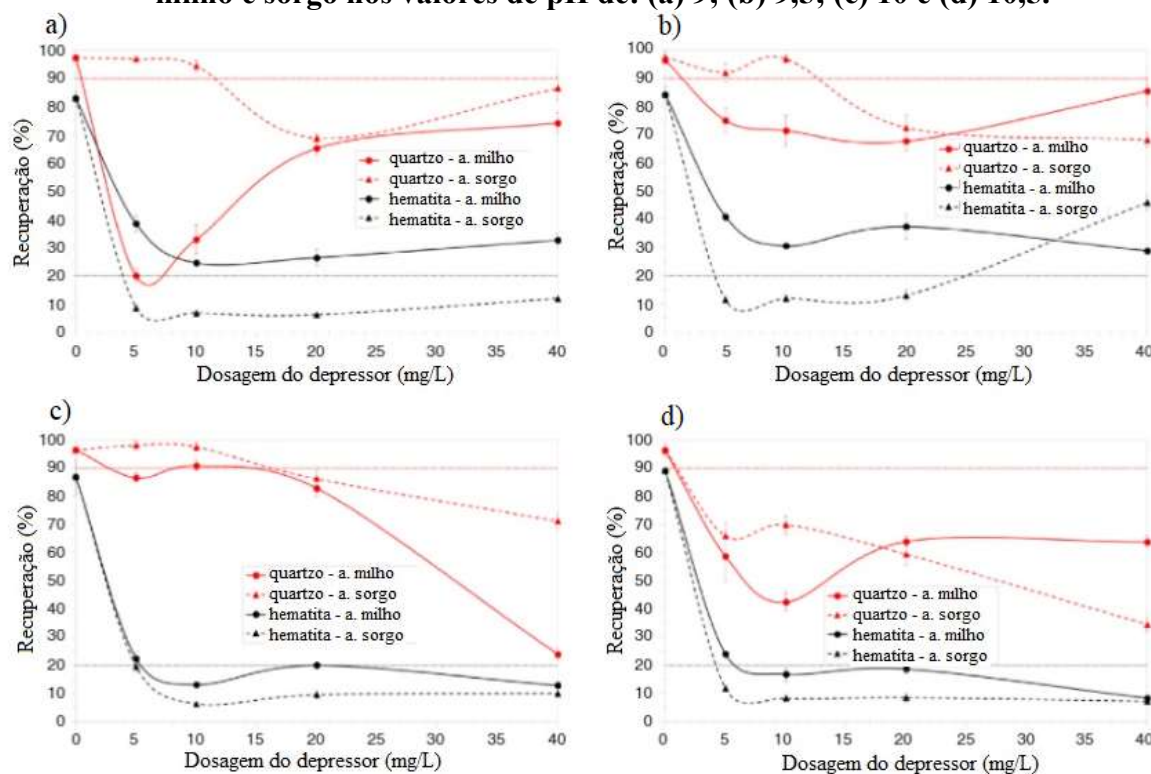
Geralmente, o lodo é tratado para reaproveitamento do amido residual e posteriormente descartado como efluente. Os testes de microflotação indicaram que o lodo de mandioca exibiu resultados satisfatórios quando gelatinizado ambos pela via térmica e química, enquanto a ausência do processo de gelatinização impactou negativamente no poder depressor do lodo sobre a hematita. Já o bagaço de cana gelatinizado com o uso de NaOH se mostrou o mais efetivo como depressor de hematita. Os resultados ainda apontaram que nenhum dos resíduos possui efeito depressor sobre o quartzo, o que demonstra uma boa seletividade na separação via flotação entre hematita e quartzo. Por fim, verificou-se pelas medidas de potencial zeta que a influência da adsorção dos resíduos na superfície da hematita se deu de forma similar ao amido de milho convencional.

O amido de sorgo foi objeto de estudo de Silva *et al.* (2018b) como possível alternativa ao amido de milho na flotação. Os autores executaram testes em tubo de Hallimond com amostras puras de hematita e quartzo provenientes do quadrilátero ferrífero em Minas Gerais, utilizando ambos o amido e a farinha de sorgo como depressores. Os resultados foram comparados com o amido de milho, variando-se as dosagens de depressores e os valores de pH em quatro níveis. O coletor catiônico utilizado foi uma eteramina com dosagem fixa de 20 mg/L para hematita e 5 mg/L para o quartzo. A gelatinização dos depressores foi efetuada pela via química com uma solução de 10% (p/v) de NaOH. Toda a caracterização do amido de sorgo do referido estudo está relatada no trabalho de Silva *et al.* (2018a). Os dados experimentais de flotabilidade da hematita e quartzo nas quatro condições de pH testadas (9; 9,5; 10 e 10,5) estão expressos na Figura 3.52.

Os autores estabeleceram como metas uma flotabilidade mínima de 90% para o quartzo e máxima de 20% para a hematita (Linhas horizontais pontilhadas da Figura 3.52). Quando se utilizou o amido de milho, as metas foram alcançadas apenas em pH 10 com uma dosagem de 10 mg/L, sendo que nestas mesmas condições o amido de sorgo possibilitou uma recuperação de quartzo 7,33% maior e de hematita 47,87% menor. Para valores de pH abaixo de 10,5 e dosagens inferiores a 20 mg/L o amido de sorgo conseguiu atingir os limites estipulados de flotabilidade, sendo os melhores resultados obtidos nos pHs 9 e 10 com 10 mg/L. Nos ensaios realizados com a farinha de sorgo, verificou-se que o efeito depressor sobre ambos os minerais era significativamente menor em comparação aos amidos puros, o que demonstra a necessidade de maiores dosagens para se alcançar valores de flotabilidade equiparáveis aos amidos. Portanto, os resultados apontaram que o amido de sorgo pode ser uma alternativa viável ao amido de milho na flotação catiônica reversa de minério de ferro, porém os autores salientaram

que ensaios de flotação em escala de bancada com amostras de minério de ferro devem ser realizados em futuras pesquisas para corroborarem os dados experimentais obtidos na microflotação.

Figura 3.52 – Resultados da flotação de hematita e quartzo como uso dos amidos de milho e sorgo nos valores de pH de: (a) 9; (b) 9,5; (c) 10 e (d) 10,5.



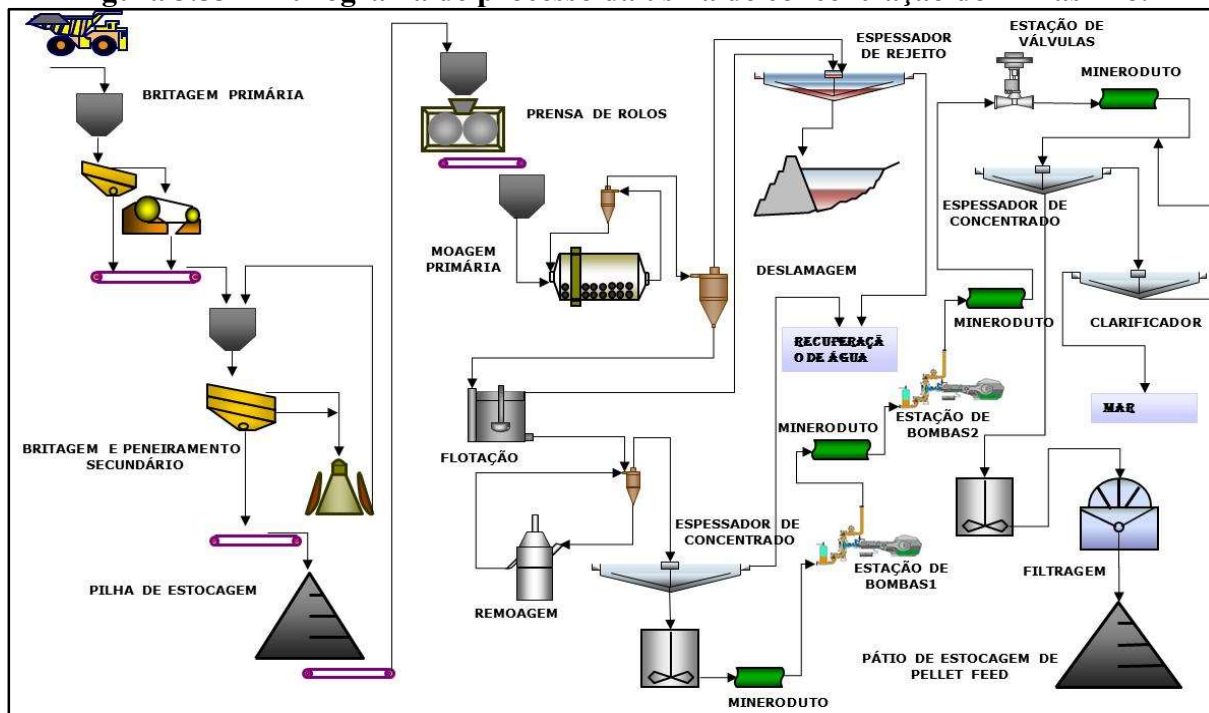
Fonte: adaptado de Silva *et al.* (2018b).

3.10 Descrição do processamento do minério de ferro da jazida da Serra do Sapo

O minério utilizado nos ensaios e análises deste trabalho foi cedido pela empresa Anglo American, que é a detentora dos direitos minerários da jazida de minério de ferro da Serra do Sapo, localizada no município de Conceição do Mato Dentro-MG. O processamento do minério extraído de tal depósito ocorre na usina de concentração do Minas-Rio, que até 2017 tinha capacidade para produzir 26,5 milhões de toneladas anuais de *pellet feed* (MENEZES *et al.*, 2017). O fluxograma que representava o processo até o mês de janeiro de 2022 (Figura 3.53), consiste em estágios de britagem em britadores de mandíbulas e cônicos, moagem em moinho do tipo prensa de rolos e de bolas, deslamagem, flotação catiônica reversa, remoagem em moinhos verticais, espessamento e bombeamento do concentrado final pelo maior mineroduto do mundo (529 km) até o Porto do Açú em São João da Barra (RJ). Por fim, o material é

submetido a operações de espessamento e filtragem visando o reaproveitamento da água no processo e para a estocagem do material filtrado em pátio, que servirá de matéria-prima para a produção de pelotas de minério de ferro.

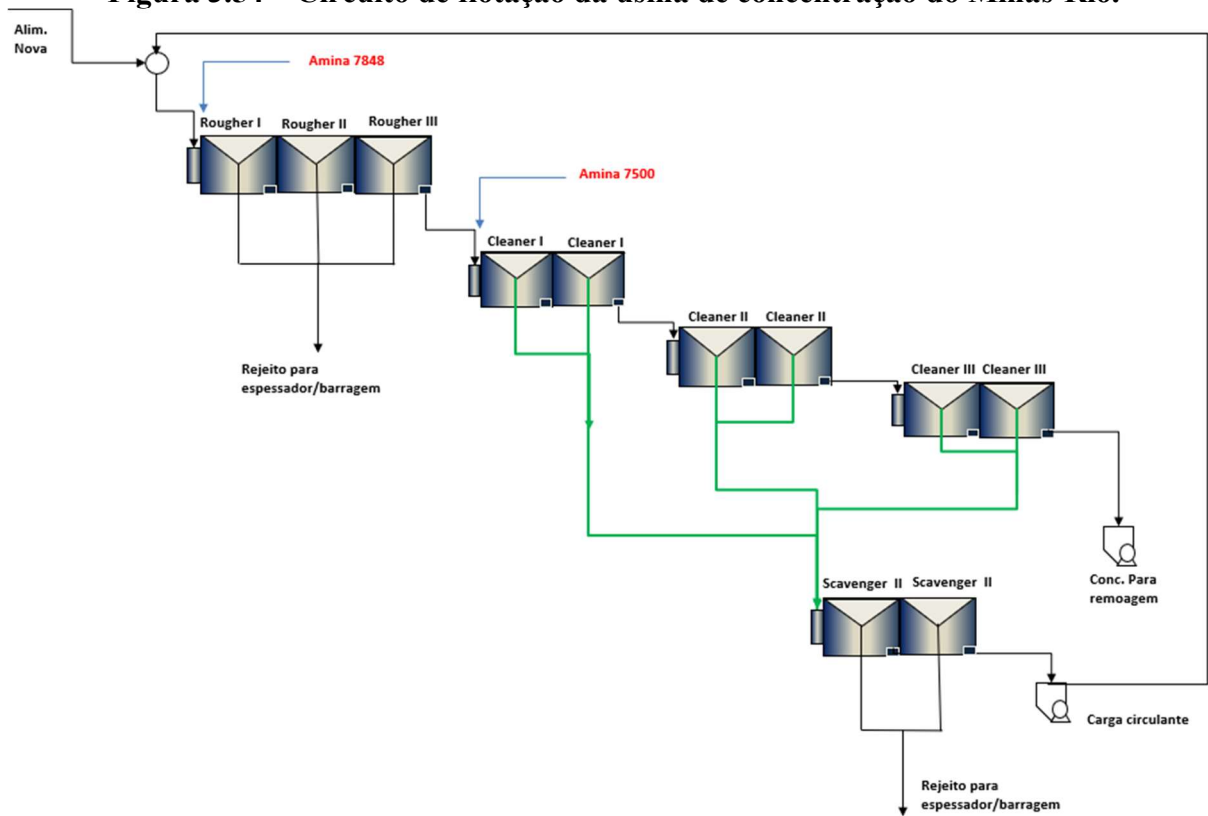
Figura 3.53 – Fluxograma de processo da usina de concentração do Minas-Rio.



Fonte: Arquivo fornecido pela Anglo American

A configuração do circuito de flotação catiônica reversa do Minas Rio, que opera pelo uso do sistema de reagentes amina/amido (coletor/depressor) em células mecânicas de flotação, está expressa na Figura 3.54. O circuito inicia com etapas de flotação *rougher*, empregando como coletor o reagente FLOTIGAM 7848 da Clariant. O concentrado *rougher* é encaminhado a sequência de baterias de flotação *cleaner*, com a adição do coletor FLOTIGAM 7500, gerando ao fim do processo o concentrado final que será encaminhado para a remoagem. Os rejeitos da etapa *rougher* são direcionados para a barragem, enquanto os rejeitos da *cleaner* são direcionados para etapas *scavenger*. O concentrado obtido nas etapas *scavenger* é reintroduzido como carga circulante, sendo alimentado novamente à etapa *rougher*. Simultaneamente, os resíduos gerados nessa etapa são também conduzidos ao depósito de rejeitos.

Figura 3.54 – Circuito de flotação da usina de concentração do Minas-Rio.



Fonte: arquivo fornecido pela Anglo American.

Capítulo 4 - MATERIAIS E MÉTODOS

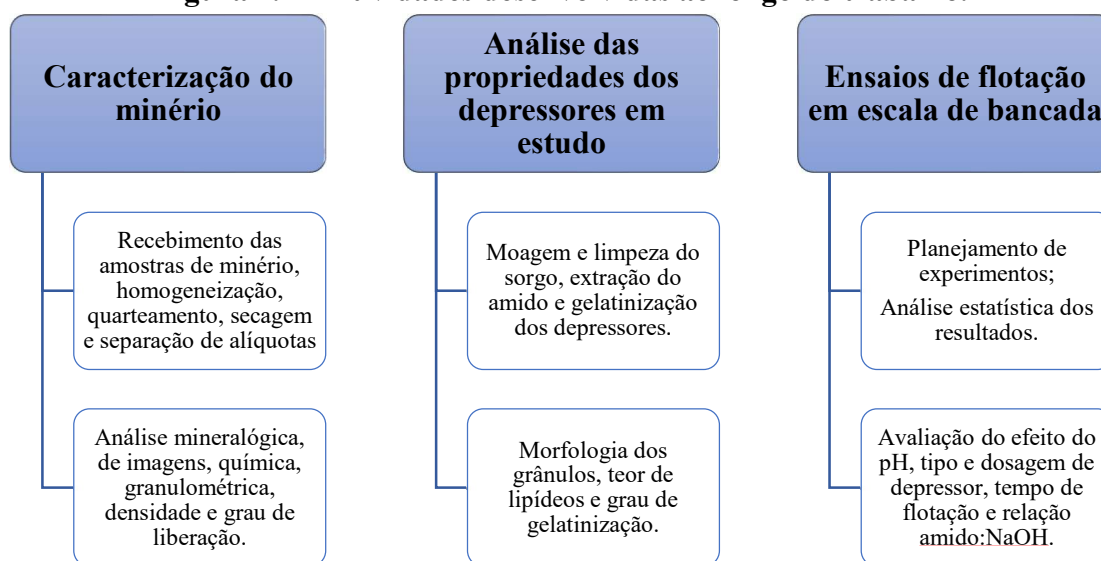
O presente capítulo abordará os procedimentos experimentais planejados para execução do trabalho. A princípio, como forma de apresentar uma perspectiva mais holística sobre o desenvolvimento do trabalho, foi confeccionado um mapa do problema representado pelo modelo *Lean Canvas* na Figura 4.1. A metodologia global proposta para a implementação deste projeto está sumarizada no diagrama da Figura 4.2. O projeto foi dividido em três eixos de trabalho: caracterização do minério, análise das propriedades dos depressores e ensaios de flotação em escala de bancada. Cada eixo é composto por determinadas atividades, conforme Figura 4.2, que serão detalhadas nos subcapítulos subsequentes.

Figura 4.1 – Diagrama produzido pela ferramenta Lean Canvas.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 4.2 – Atividades desenvolvidas ao longo do trabalho.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1 Preparação das amostras de minério

Foram recebidas e alocadas no Laboratório de Modelamento e Pesquisa em Processamento Mineral (LaMPPMin) em julho de 2020, um primeiro lote com cerca de 250 kg de amostras de minério de ferro oriundas da alimentação do circuito de flotação (saída do processo de deslamagem em hidrociclones deslamadores) da usina de concentração do Minas-Rio. Um segundo lote de material, com cerca de 200 kg, foi recebido em setembro de 2022 para finalização dos ensaios de flotação. O uso do segundo lote foi necessário pois a quantidade de material recebida do primeiro lote não foi suficiente para execução de todos os ensaios. As amostras já se encontravam em uma faixa granulométrica adequada aos testes de flotação em bancada (Figura 5.1) e, portanto, não se fez necessário a execução de etapas de cominuição, classificação e deslamagem em laboratório. A preparação consistiu em secagem, homogeneização, quarteamento e separação de alíquotas para os testes de flotação em bancada e caracterização do minério.

Primeiramente as amostras, que apresentavam alto teor de umidade, foram devidamente armazenadas em bandejas metálicas e secadas em estufa a 100 °C durante 24 h para possibilitar seu adequado manuseio. O material seco foi desagregado manualmente com o auxílio de uma pá metálica, pois durante a secagem pode ocorrer a aglomeração das partículas minerais e formação de “torrões”. As amostras secas foram submetidas a procedimentos de homogeneização e quarteamento primários em pilha alongada sobre uma lona e posteriormente as alíquotas resultantes foram novamente homogeneizadas e quarteadas em pilha cônica (Figura

4.3) com o auxílio de uma cruzeta. As alíquotas finais com a massa especificada para os testes de flotação em bancada (1,0 kg) foram obtidas por sucessivos quarteamentos em um divisor do tipo Jones. Todos os procedimentos de preparação do minério foram realizados no LaMPPMin.

Figura 4.3 – Pilhas de homogeneização e quarteamento: (a) alongada e (b) cônica.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.1.1 Separação magnética

Frações magnética e não magnética foram separadas do minério em estudo para as análises de caracterização. Um ímã de neodímio-ferro-boro ($\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$) foi empregado para a purificação manual dos minerais. A separação foi realizada pela passagem do ímã sucessivas vezes sobre uma monocamada de minério sobreposta em uma bandeja metálica a fim de coletar a hematita (paramagnético) e separá-la do quartzo (diamagnético). A limpeza do pré-concentrado magnético foi efetuada por uma nova separação com o uso do ímã para retirada das partículas mistas (Figura 4.4b). Já a limpeza do concentrado não-magnético ocorreu apenas pela sedimentação e lavagem em béquer com água destilada para retirada da lama (Figura 4.4a),

Figura 4.4 – Amostras de hematita e quartzo purificadas: (a) lavagem do quartzo e (b) quartzo à esquerda e hematita à direita.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.2 Caracterização do minério

A caracterização do minério de ferro em estudo consistiu nas seguintes análises: determinação da composição química (FRX/EDX) e mineralógica (DRX), associações minerais (MLA), massa específica (picnometria), distribuição granulométrica (peneiramento) e análise de imagens (MEV/EDS e lupa eletrônica). Todas as análises foram realizadas com amostras de minério do lote 1. Os subcapítulos a seguir descrevem de forma detalhada cada análise.

4.2.1 Análise granulométrica

A determinação da distribuição dos tamanhos de partículas do minério foi realizada por peneiramento a úmido em peneirador suspenso, com a utilização de uma série de peneiras com as seguintes aberturas: 150 μm , 106 μm , 74 μm , 63 μm , 45 μm , 38 μm e 25 μm . O conjunto de peneiras empregado foi estipulado por testes exploratórios para que a escolha da sequência das aberturas de malha fosse a mais adequada, evitando assim a extrapolação da massa máxima permitida em cada uma. A representação para interpretação dos resultados se deu por meio de tabelas de distribuição de frequência e curvas de distribuição acumuladas. Foram testados os modelos de Gates-Gaudin-Schumann e Rosin-Rammler para avaliar qual possui maior aderência à distribuição granulométrica do material em estudo.

4.2.2 Análise mineralógica

A composição e a forma como as espécies minerais estão associadas no minério em estudo foram analisadas pela técnica de difratometria de raios X (DRX). Tanto a amostra global de minério, quanto as frações magnética, não magnética e fina (menor que 25 μm) foram analisadas pelo método do pó total (partículas entre 5 e 20 μm), o que permitiu uma identificação mais precisa dos minerais presentes, a fim de evitar a sobreposição de “picos” de radiação difratada das diferentes espécies no momento das análises. O difratômetro utilizado foi do modelo PW3710 da Philips-PANalytical pertencente ao Laboratório de Caracterização de Minérios e Materiais do DEMIN/UFMG. O equipamento opera com radiação $K\alpha\text{Cu}$ (1,5406 Å) e monocromador. O método de análise se baseia na comparação dos valores das distâncias interplanares e das intensidades dos picos nos difratogramas das amostras analisadas e uma amostra de referência, utilizando o padrão do banco de dados PDF-4 Release 2010 do *International Centre for Diffraction Data* (ICDD). Foi empregado o método Rietveld para refinamento estrutural a fim de obter a proporção semi-quantitativa dos minerais presentes nas amostras.

4.2.3 Análise de imagens

De forma a complementar a caracterização e o conhecimento da assembleia mineralógica presente no minério, foi realizado o imageamento das amostras por microscopia ótica com aumento de resolução em diferentes granulometrias. As imagens foram geradas com o uso de uma lupa eletrônica digital USB.

Micrografias das amostras minerais, com aumento de 200 a 300 vezes, foram geradas pela detecção de elétrons secundários (3 kV) e retroespalhados (15 kV) no microscópio eletrônico de varredura (SEM JSM-6610, da Jeol) acoplado com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) da Thermo Scientific NSS Spectral Imaging pertencente ao LabMic/UFG. As amostras foram fixadas com fita carbono em suportes de alumínio e, posteriormente, metalizadas com uma camada de ouro de 350Å de espessura.

De forma a complementar o estudo de caracterização, quatro amostras do minério nas seguintes faixas granulométricas: +150 μm , -150+74 μm , -74+25 μm e -25 μm , foram estudadas pelo sistema de aquisição e análise de imagens *Mineral Liberation Analyser* (MLA). Este método de caracterização microestrutural baseia-se no uso de Microscopia Eletrônica de

Varredura (MEV) com Espectroscopia de Raios X por Dispersão de Energia (EDS) e possibilita a geração de dados relevantes, tais como composição química e mineralógica, quantificação de minerais, espectro de liberação, associações mineralógicas, distribuição granulométrica das partículas e forma dos grãos.

As amostras foram preparadas na forma de secções polidas, com impregnação em resina epóxi, seguido das etapas de secagem, polimento e recobrimento por película de carbono. As pastilhas foram analisadas no equipamento MEV-FEG FEI Quanta 650F, acoplado com espectrômetro Bruker Quantax com software Esprit, pertencente ao Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (CM – UFMG). O modo de aquisição dos dados utilizado foi o XBSE que se fundamenta na obtenção de um único espectro de raios X via EDS para cada fase distinta, de acordo com o tom de cinza identificado nas imagens de elétrons retroespalhados.

4.2.4 Análise química

As composições químicas e granuloquímicas das amostras globais da alimentação, e produtos dos ensaios de flotação em bancada foram determinadas pela empresa detentora dos direitos minerários do depósito da jazida de Serra do sapo (análise quantitativa). Tais análises foram efetuadas com a utilização de um espectrômetro de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRX/EDX). Foram analisadas quatro amostras de cada Lote (1 e 2) do minério utilizado nos testes.

De forma a possibilitar o acompanhamento dos resultados com mais agilidade e assim orientar a tomada de decisões, os teores de Fe e SiO₂ dos produtos da flotação foram estimados pelo levantamento das massas específicas através da técnica de picnometria (picnômetro de 1000 mL). A correlação entre a massa específica e os teores considera que o minério tem uma composição binária de apenas hematita e quartzo, com massas específicas de 5,3 e 2,65 g/cm³ respectivamente. As equações que correlacionam os referidos parâmetros foram elaboradas pela empresa Anglo American, através da coleta sistemática de dados provenientes do circuito industrial de flotação, o que possibilitou a geração e o refinamento dos modelos matemáticos propostos. Devido a exigência de confidencialidade por parte da empresa, as equações não puderam ser divulgadas. Entretanto, todos os dados de teores apresentados neste trabalho já são provenientes da análise química efetuada via FRX/EDX.

4.2.5 Determinação das massas específicas

As massas específicas das amostras de alimentação e concentrados da flotação, hematita e quartzo purificados foram mensuradas com o auxílio de picnômetros de 100 e 1000 mL. Os de 1000 mL foram reservados para as medidas dos produtos integrais de cada flotação, dispensando assim a obrigatoriedade de quarteamento do material. Já as medidas de amostras que necessitam da redução de massa foram realizadas em triplicatas.

O procedimento de utilização do picnômetro consistiu primeiramente na pesagem do mesmo vazio e, em seguida, a pesagem com a adição da amostra a ser medida no seu interior. Na terceira pesagem a amostra foi empalpada com a inserção de água até preencher todo o volume do equipamento. Por fim, o picnômetro preenchido apenas com água foi pesado novamente. Tomou-se o cuidado de manter as partículas dispersas e evitar o acúmulo de bolhas no seu interior antes de cada pesagem, para que as densidades mensuradas não fossem subestimadas. O cálculo da massa específica (ρ_{amo}) foi feito através da Equação 4.1:

$$\rho_{\text{amo}} = \left(\frac{M2 - M1}{(M4 + M2) - (M1 + M3)} \right) \quad (4.1)$$

Onde:

- ✓ M1 é a massa do picnômetro vazio
- ✓ M2 é a massa do picnômetro com amostra
- ✓ M3 é a massa do picnômetro com amostra e água (polpa)
- ✓ M4 é a massa do picnômetro com água

4.3 Preparação e caracterização dos depressores

Neste capítulo, serão delineados os procedimentos relativos à preparação e à caracterização das fontes de amido que estão sob investigação. O propósito desse esforço é compreender de que forma as propriedades inerentes a esses amidos podem exercer influência no seu desempenho enquanto agentes depressores durante o processo de flotação. Merece destaque o fato de que grande parte da caracterização do amido de sorgo em questão já foi conduzida em um trabalho anterior, documentado por Silva *et al.* (2018a). Portanto, neste estudo, algumas análises adicionais foram conduzidas com o objetivo de complementar as descobertas previamente delineadas por esses autores.

Dessa maneira, o desempenho dos depressores formulados a partir do amido de sorgo foram avaliados à luz de suas propriedades físico-químicas, com base nos dados de ambos os trabalhos. O mesmo princípio é aplicado ao amido de milho empregado nesta pesquisa, pois este foi extensivamente caracterizado por Sousa (2019). Todos os trabalhos fazem parte do grupo de pesquisa do LaMPPMin. Os depressores que foram empregados nos ensaios de flotação (Figura 4.5) estão listados a seguir.

- a) Farinha de sorgo (Agroceres);
- b) Amido de sorgo (Agroceres);
- c) Farinha de milho (Fertigran);
- d) Amido de milho (Fertigran);
- e) *Gritz* de milho (Moinho Régio);

Figura 4.5 – Farinhas utilizadas na produção dos depressores.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.1 Farinha e amido de sorgo

Os grãos de sorgo para silagem da variedade *Sorghum bicolor* (L.) Moench (grão 1G100 Dow AgroSciences) cultivados no município de Ipameri-GO e doados em sacas de 60 kg pela empresa Agroceres, foram utilizados como matéria-prima na produção da farinha e amido. O sorgo em questão não foi submetido à modificação genética e, por isso, é considerado como nativo.

O sorgo previamente recebido e alocado no LaMPPMin foi peneirado em uma peneira manual específica para grãos visando a retirada de detritos como palha e terra (etapa de limpeza)

que podem vir acompanhados do material. Esses detritos devem ser removidos para não prejudicar o processo de flotação. Após a limpeza os grãos foram secos em estufa a 60 °C em um período de 24 h, embalados a vácuo em uma seladora própria para alimentos e armazenados em um freezer. Tais procedimentos são necessários para se preservar os grãos, aumentando seu tempo de vida útil sem a perda de suas propriedades.

Em seguida os grãos foram moídos para a produção da farinha em um moinho para grãos. Cada lote de produção foi submetido a várias etapas de moagem até se alcançar uma distribuição de tamanhos adequada visualmente, de forma que a casca dos grãos (pericarpo) sofra completa trituração e o endosperma contendo o amido seja exposto. Para evitar possível contaminação por ferro durante a moagem, se utilizou um imã de mão de alto campo sobre a farinha para retirada das limalhas de ferro desagregadas do moinho, caso houvesse.

4.3.1.1 Extração do amido

Enquanto uma alíquota da farinha foi reservada para utilização direta nos ensaios de flotação, uma outra alíquota foi disponibilizada para a extração do amido. Este processo foi realizado pela aplicação da metodologia descrita por Rupollo (2011), uma vez que tal metodologia se provou ser mais simples e barata de acordo com os resultados obtidos por Silva *et al.* (2018a) e se tornou o procedimento padrão adotado pelo LaMPPMin.

Em cada ensaio foi empregado 500 g de amostra em uma solução de partida de 2,0 L. A solução é composta por água destilada e bissulfito de sódio a 0,16% (p/v). A amostra de farinha colocada em suspensão no interior de um béquer de vidro com a solução de bissulfito permaneceu em repouso por 24 h em um freezer a temperatura de 4 °C. Após esse período, o amido decantou até o fundo do béquer e o sobrenadante foi drenado com cuidado para se evitar a perda de amostra. O material decantado foi adicionado com 600 mL de água destilada em um liquidificador de cozinha para a homogeneização durante 5 minutos. Em seguida, o material foi peneirado sequencialmente em peneiras com aberturas de 355, 75 e 38 µm. Os retidos nas peneiras foram descartados e o passante enriquecido em amido foi novamente homogeneizado em água e encaminhado para o processo de centrifugação por um período de 5 minutos a uma rotação de 3600 rpm.

O material compactado no fundo do tubete após a centrifugação sofreu segregação em uma camada mais escura na parte superior e uma camada branca na parte inferior. A camada mais escura foi removida com o auxílio de uma espátula e o amido concentrado foi centrifugado sucessivas vezes (de cinco a oito vezes). Por fim, o amido foi seco a 40 °C em um secador

desenvolvido no LaMPPMin e adaptado especialmente para este fim (Figura 4.6). Assim como a farinha, o amido gerado foi armazenado em freezer a 4 °C.

Figura 4.6 – Secador de amido adaptado.



Fonte: elaborado pelo autor.

4.3.2 Farinha e amido de milho

Os grãos de milho *Pennisetum glaucum* (L) R. Br cultivados no município de Pires do Rio-GO e fornecidos em sacas de 60 kg pela empresa Fertigran, foram utilizados como matéria-prima na produção da farinha e amido. O milho em questão não foi submetido à modificação genética e, por isso, é considerado como nativo. Os procedimentos para a produção da farinha foram os mesmos descritos por Sousa (2019), que também produziu depressores derivados de milho nas dependências do LaMPPMin para o desenvolvimento dos seus estudos. A preparação é muito similar aos procedimentos descritos para o sorgo. A extração do amido de milho também seguiu a metodologia proposta por Rupollo (2011) e aplicada por Sousa (2019). O rendimento de extração do amido (REA) para ambas as farinhas foi calculada através da Equação 4.2:

$$\%REA = \frac{(M_{final})}{(M_{inicial})} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde:

- ✓ M_{final} é a massa final de amido após a extração;
- ✓ M_{inicial} é a massa inicial de farinha antes do início do processo de extração.

4.3.3 *Gritz* de milho

O *gritz* de milho produzido pela empresa Moinho Régio® foi fornecido pela Anglo American, pois é o depressor padrão utilizado no processo industrial de flotação de minério de ferro da empresa. O insumo já se encontrava devidamente preparado para o procedimento de gelatinização e não necessitou de etapas de limpeza e moagem. Do mesmo modo que a farinha de sorgo, o *gritz* de milho foi armazenado em freezer a 4 °C.

4.3.4 Gelatinização dos depressores

O processo de transformação do amido em depressor ocorreu via gelatinização química, segundo procedimento adotado pela Anglo American, com a utilização de solução de NaOH a 50% (p/v) em temperatura ambiente. Todos os reagentes foram preparados no dia da realização dos testes, a fim de se evitar o efeito da retrogradação dos mesmos e consequente perda de eficiência na flotação. A gelatinização se iniciou com a adição de 4 g de amido ou farinha juntamente com 40 mL de água destilada em um béquer. A suspensão de amido/farinha permaneceu sob agitação promovida por um conjunto de agitador e barra magnética durante 2 minutos. Em seguida, foi adicionado um volume da solução de NaOH a 50% para se atingir a proporção amido:NaOH desejada. A agitação foi mantida durante 20 minutos e então completou-se com água até 100 mL para diluir a solução, mantendo a agitação por mais 5 minutos. Por fim, o depressor gelatinizado foi transferido para um balão de 200 mL e diluído com água destilada até se alcançar uma concentração de 2% (p/v). Na quarta etapa dos ensaios de flotação (subcapítulo 5.8.5), foi variado a proporção de amido:NaOH durante a gelatinização, o que modificou a dosagem de NaOH utilizada em comparação ao procedimento padrão.

4.4.3 Teor de lipídeos

Os lipídeos são compostos orgânicos naturais insolúveis em água, sendo denominados como gorduras quando se apresentam em estado sólido ou pastoso na temperatura de 25 °C. Já

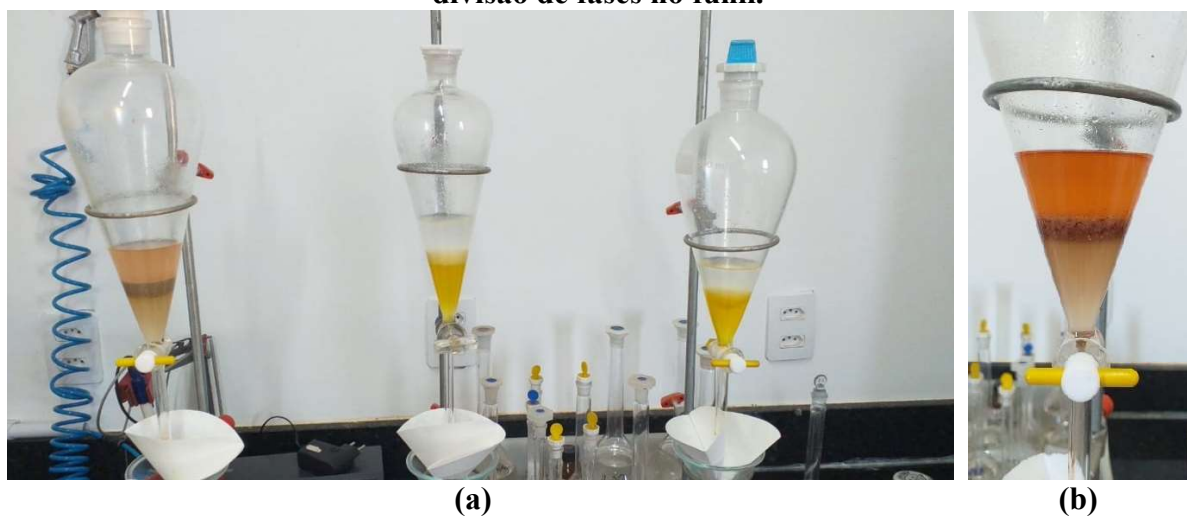
os lipídeos com o aspecto de fluídos viscosos nesta mesma temperatura são denominados como óleos. São constituídos usualmente por mais de 90% em massa de moléculas de triglicerídeos formadas pela associação entre ácidos graxos e gliceróis (álcool) via ligações de éster. Todavia, uma pequena parcela dos ácidos graxos presentes no óleo pode estar na sua forma livre, o que acarreta no aumento da acidez do mesmo. Dependendo do número de ácidos graxos ligados aos gliceróis, podem ser formados os monoglicerídeos, diglicerídeos ou triglicerídeos, normalmente ocorrendo duas ou três ligações. Desta forma os óleos e gorduras são uma mistura de glicerídeos de diversos ácidos graxos (RAMALHO e SUAREZ, 2012).

Como o excesso de óleo no depressor pode ser danoso ao processo de flotação, foi realizada a determinação dos teores de lipídeos das farinhas e amidos de sorgo e milho e do *gritz* de milho no LaMPPMin. Para tal, foi empregado a metodologia proposta por Bligh-Dyer (1959) e utilizada por Silva (2018) e Sousa (2019). O procedimento experimental para cada depressor foi realizado em triplicata, sendo o resultado do teor de lipídeos expresso em função da média e do desvio padrão.

Inicialmente foi misturado 3,5 g de farinha ou amido com 20 mL de metanol, 10,0 mL de clorofórmio e 8,0 mL de água destilada. A solução foi transferida para um funil de separação e agitada periodicamente com movimentos suaves durante 30 minutos. A seguir foi adicionado mais 10 mL de clorofórmio e 10 mL de solução de sulfato de sódio a 1,5% (p/v). Novamente a solução foi agitada suavemente com movimentos circulares por 2 minutos. As diferentes fases foram divididas em camadas horizontais ao longo do funil (Figura 4.7). A camada inferior composta pelo clorofórmio foi filtrada em papel de filtro contendo 1,0 g de Na₂SO₄. Um volume de 5,0 mL de filtrado foi coletado e transferido para uma cápsula de porcelana completamente seca e armazenada em dessecador. A cápsula com o filtrado (Figura 4.8) foi secada em estufa a 100 °C para evaporação do solvente residual e novamente resfriada em dessecador. Em posse das massas da cápsula vazia (p_v), da cápsula com amostra após secagem (P_a) e a massa de amostra (M), o teor de lipídeos (%Lip) foi calculado através da Equação 4.3:

$$\%Lip = \frac{(P_a - P_v) \times 4}{M} \times 100 \quad (4.3)$$

Figura 4.7 – (a) Extração de óleo dos depressores no funil de separação e (b) detalhe da divisão de fases no funil.



(a)
Fonte: elaborado pelo autor.

(b)

Figura 4.8 – Cápsulas com os materiais filtrados após separação.

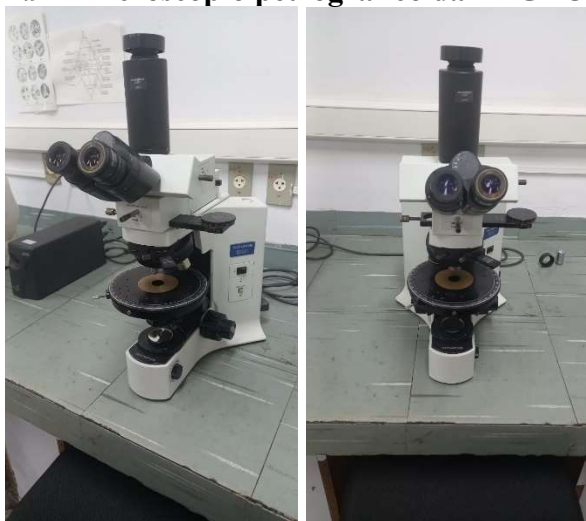


Fonte: elaborado pelo autor.

4.4.4 Morfologia e integridade dos grânulos – gelatinização química

A morfologia e a integridade dos grânulos de amido de sorgo foram examinadas utilizando o microscópio petrográfico Leica DM4 (Figura 4.9), localizado nas instalações do Laboratório de Microscopia da Faculdade de Geociências da Universidade Federal do Mato Grosso (FAGEO/UFMT).

Figura 4.9 – Microscópio petrográfico da FAGEO/UFMT.



Fonte: elaborado pelo autor.

As análises foram conduzidas sob duas condições de iluminação: campo claro (luz transmitida) e luz polarizada (nicóis cruzados). A aplicação da polarização cruzada permitiu a observação das variações na birrefringência dos grânulos de amido, especialmente durante a etapa de gelatinização. Essa mudança se manifesta através de organizações estruturais conhecidas como "cruzes de malta", que indicam a dissolução da organização radial das cadeias de amilose e amilopectina (JOYE, 2019). Além das análises envolvendo suspensões de amido em seu estado não gelatinizado, foram investigadas soluções de amido que passaram por gelatinização química, utilizando as seguintes proporções de amido:NaOH: 2,5:1, 5:1, 7,5:1, 10:1 e 12,5:1. Estas foram as condições selecionadas para análise, uma vez que nos ensaios de flotação da quarta etapa (subcapítulo 5.8.5) foram testadas as mesmas proporções de NaOH na gelatinização do depressor.

Inicialmente foram preparadas as soluções de amido gelatinizado de acordo com o procedimento descrito no subcapítulo 4.3.4. Em seguida, as soluções e a suspensão de amido não gelatinizado foram depositadas entre duas lâminas de vidro e armazenados por cerca de 30 minutos. A lâmina era posicionada sobre a platina e a regulagem da lente objetiva, com aumento de 40x, era efetuada para se ajustar o foco. As amostras eram observadas através das lentes oculares até se alcançar a posição mais adequada para visualização. Por fim, uma das lentes oculares era retirada para instalação de um adaptador específico que possibilitava a obtenção de imagens via câmera do telefone celular.

4.4 Ensaios de flotação em bancada

Nos ensaios de flotação catiônica reversa do minério de ferro em escala de bancada foi avaliado o desempenho dos depressores em estudo no presente trabalho. Uma vez que os testes foram planejados com o propósito de comparar o desempenho entre os reagentes, foram realizadas apenas etapas *rougher* de flotação nas primeiras baterias de testes.

Os ensaios foram efetuados em uma célula mecânica de bancada fabricada pela ENGENDRAR (Figura 4.10), modelo CFB 1000N com controle de rotação por inversor de frequência, aeração por injeção de ar comprimido e um atuador eletromecânico que permite o levantamento do conjunto rotor/estator num curso de 300 mm. O equipamento pertence ao Laboratório de Flotação do LaMPPMin. A cuba utilizada nos testes é fabricada em aço inox e possui volume de 2000 mL. Os parâmetros experimentais fixados (*set point* operacional) para os ensaios estão sumarizados na Tabela 4.1.

Figura 4.10 – Célula de flotação utilizada nos ensaios.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4.1 – Parâmetros experimentais dos ensaios de flotação rougher.

Parâmetros experimentais	Valor
Rotação do impelidor no condicionamento e na flotação (rpm)	1.500 e 1.300
% de sólidos no condicionamento	60
% de sólidos na flotação	40
Volume de polpa (mL)	1750
Massa de minério (g)	1000
Tempo de condicionamento (min)	1 (coletor) e 5 (depressores)
Vazão de ar (L/min)	2,5

O volume útil da cuba, descontando o conjunto impelidor-coluna submerso na polpa, foi determinado por testes exploratórios a fim de se estimar o volume de polpa ideal para alcançar a porcentagem de sólidos requerida, mantendo um nível adequado no interior da cuba. Os demais parâmetros seguem o padrão dos ensaios realizados pela Anglo American para flotação do minério de ferro. Soluções de NaOH e HCl a 10% em p/v e 5% v/v, respectivamente, foram empregadas como moduladores de pH. Tanto nos ensaios laboratoriais realizados pela Anglo American quanto na planta industrial é utilizado CO₂ para reduzir o pH. Devido a indisponibilidade de tal insumo no laboratório de flotação, foi utilizado solução de HCl para este fim.

Os coletores utilizados nos ensaios foram o Flotigam 7500 e Flotigam 7848 da Clariant®, os mesmos adotados na planta industrial da Anglo. O Flotigam 7500 era aplicado nas etapas *rougher*, enquanto que o Flotigam 7848 era empregado nas etapas *cleaner*. Estes coletores são constituídos por éter aminas e/ou éter diaminas parcialmente neutralizadas, e sua preparação consistiu na diluição de 1,0 g em 100 mL de água destilada em um balão volumétrico, mantido sob agitação durante cinco minutos, atingindo a concentração de 1% (p/v). Assim como no caso dos depressores, o coletor utilizado era preparado no dia da execução dos ensaios.

As dosagens de depressor e coletor foram representadas por g/t_{Fe} e g/t_{SiO₂}, respectivamente, pois são as unidades padrão no controle de processo da empresa. Todos os cálculos de dosagem para ambos os lotes foram feitos considerando um teor de 42,43% de Fe e 39,0% de SiO₂, já que foram os valores inicialmente informados. A água utilizada foi fornecida pelo sistema de abastecimento público da cidade de Catalão-GO. O pH da água era mensurado todos os dias da realização dos testes para verificação de possíveis anormalidades

na sua qualidade. Análises complementares da composição da água foram realizadas para avaliar os possíveis impactos no desempenho da flotação, conforme será discutido no subcapítulo 5.8.1.

O procedimento experimental de flotação se iniciava com a inserção da alíquota de minério e da água na cuba, visando alcançar a porcentagem de sólidos estipulada para o condicionamento. Em seguida, o impelidor da célula era acionado e sua rotação ajustada para garantir que a polpa fosse completamente homogeneizada. Neste ponto, o pH da polpa e do depressor preparado era medido, enquanto o pH da água de diluição e da água de controle do nível na cuba eram ajustados para o valor especificado para o ensaio.

A solução de depressor era adicionada à cuba, com o auxílio de uma proveta, para se atingir a concentração desejada e, assim, esperava-se o tempo total de 5 minutos para integralização do condicionamento. Durante esse processo, o pH da polpa era ajustado conforme necessidade com o uso de solução de NaOH ou HCl para manter o valor desejado. A seguir era adicionada a solução de coletor, com o auxílio de uma pipeta, condicionando a polpa por mais um (1,0) minuto.

Após o término do condicionamento era adicionada a água de diluição para se alcançar uma porcentagem de 40% de sólidos na polpa, e a rotação do impelidor era aumentada para 1500 rpm. Em seguida, ligava-se a válvula de aeração para iniciar o processo de flotação até o tempo pré-determinado. A extração da espuma era realizada de forma manual utilizando uma pá devidamente confeccionada para o tamanho da cuba (Figura 4.11), mantendo uma frequência de 33 a 36 raspagens por minuto. Durante a flotação, o nível da polpa também era ajustado manualmente com a adição da água de controle de nível.

Figura 4.11 – Extração da espuma durante a flotação.



Fonte: elaborado pelo autor.

Ao final da flotação, a bandeja com o flotado era pesada e, em seguida, levada a estufa (100 °C) para secagem. O concentrado permanente na cuba era transferido para um balde, que era devidamente lavada com o auxílio de um frasco lavador. Iniciava-se, a partir deste ponto, o processo de floculação do concentrado com o ajuste inicial do pH da polpa e a adição da solução de floculante. Aguardava-se um tempo até o material sedimentar, possibilitando, desta forma, o descarte do excesso de água pelo sifonamento com mangueira. O concentrado desaguado era transferido para uma bandeja metálica (Figura 4.12) e levado para a secagem na estufa. Após secos, o flotado e o afundado eram pesados em uma balança.

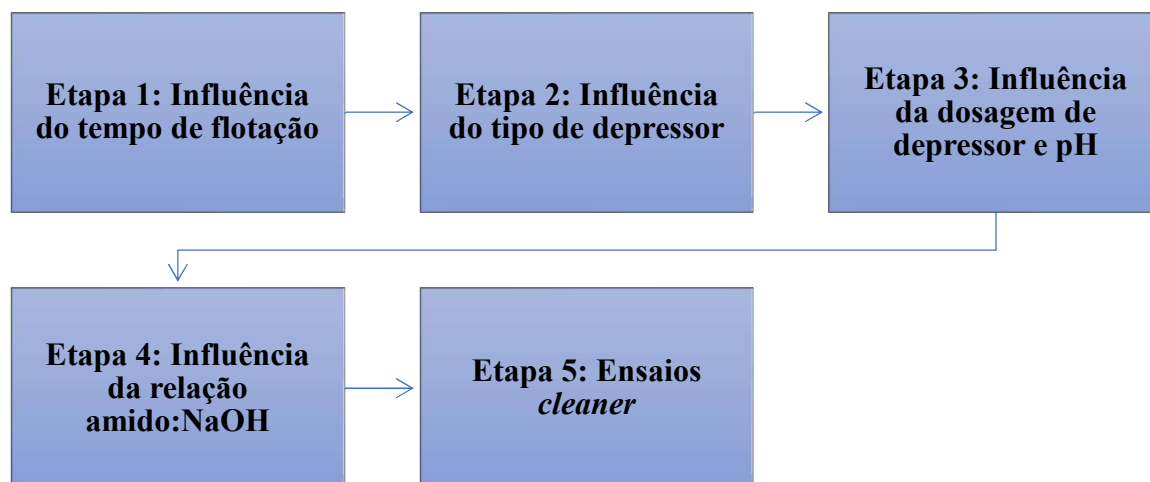
Figura 4.12 – Exemplo dos produtos coletados após a flotação.



Fonte: elaborado pelo autor.

O planejamento experimental foi dividido em cinco etapas, tendo cada uma delas um propósito específico no desenvolvimento do projeto (Figura 4.13). Na primeira etapa buscou-se avaliar o efeito da variação do tempo de flotação nas variáveis respostas de controle de qualidade do concentrado. Foram realizados testes em seis diferentes níveis de tempo, utilizando o *gritz* de milho como depressor e seguindo as condições experimentais padrão da Anglo American. Os parâmetros específicos para a primeira etapa estão detalhados na Tabela 4.2.

Figura 4.13 – Fluxograma contendo as etapas dos testes de flotação e seus respectivos objetivos.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 4.2 – Planejamento experimental da primeira etapa da flotação.

Parâmetros fixos					Variáveis
Tipo de depressor	Dosagem do depressor (g/t _{Fe})	pH	Relação Amido:NaOH	Dosagem do coletor (g/t _{SiO₂})	Tempo de flotação
Gritz de milho	1450	10,5	5:1	150	0,5
					1
					2
					3
					4
					5
Quantidade de testes: 18					

A segunda etapa teve como propósito comparar o desempenho das farinhas e amidos de sorgo e milho com o depressor padrão (*gritz* de milho). As condições experimentais, sumarizadas na Tabela 4.3, foram as mesmas da primeira etapa utilizando o tempo de flotação que resultou nas respostas mais satisfatória.

Na terceira etapa foi avaliado o efeito da variação da dosagem do depressor, do pH, do tipo de depressor e de suas interações na flotação. Os experimentos consistiram em um planejamento fatorial completo em três níveis, utilizando apenas a farinha e o amido de sorgo como depressores, uma vez que são o foco principal deste estudo. O intervalo de pH selecionado para os ensaios corresponde a faixa convencional empregada em escala industrial para este tipo

de processo. Um conjunto de testes adicionais apenas com farinha de sorgo, com uma dosagem maior de depressor (1950 g/t_{Fe}), foi realizado para verificar os impactos deste aumento na qualidade do concentrado. Os parâmetros especificados para esta etapa estão detalhados na Tabela 4.4.

Tabela 4.3 – Planejamento experimental da segunda etapa de flotação.

Parâmetros fixos					Variáveis
Tempo de flotação	Dosagem dos depressores (g/t _{Fe})	pH	Relação Amido:NaOH	Dosagem do coletor (g/t _{SiO2})	Tipo de Depressor
1ª etapa	1450	10,5	5:1	150	Gritz de milho
					Far. de sorgo
					Amido de sorgo
					Far. de milheto
					Amido de milheto
Quantidade de testes: 15					

Tabela 4.4 – Planejamento experimental da terceira etapa de flotação.

Parâmetros fixos			Variáveis		
Relação Amido:NaOH	Tempo de flotação (min)	Dosagem do coletor (g/t _{SiO2})	Dosagem do depressor (g/t _{Fe})	pH	Tipo de depressor
5:1	1ª etapa	150	1200	9,5	Farinha de sorgo
			1450	10,0	Amido de sorgo
			1700	10,5	
Quantidade de testes: 60					

Na quarta etapa, o objetivo foi examinar o impacto do grau de gelatinização do depressor no desempenho da flotação, avaliado através da variação da relação entre amido e NaOH durante o processo de gelatinização química. Esse fator foi testado em cinco níveis, utilizando exclusivamente a farinha de sorgo nos ensaios, como indicado na Tabela 4.5. Os demais parâmetros seguiram o padrão experimental utilizado nas etapas um e dois.

Tabela 4.5 – Planejamento experimental da quarta etapa de flotação.

Parâmetros fixos					Variáveis
Tipo de depressor	Tempo de flotação (min)	Dosagem do depressor (g/t _{fc})	pH	Dosagem do coletor (g/t _{SiO2})	Relação amido:NaOH
Farinha de sorgo	1ª etapa	1450	10,5	150	2,5:1
					5:1
					7,5:1
					10:1
					12,5:1
Quantidade de testes: 15					

Na última etapa, foram conduzidos ensaios de flotação *cleaner* para comparar quatro condições distintas (Tabela 4.6):

- a) Utilização do *gritz* de milho nas condições padrão de ensaio;
- b) Utilização da farinha de sorgo nas mesmas condições padrão;
- c) Utilização da farinha de sorgo nas condições ótimas de pH e dosagem estabelecidas na terceira etapa;
- d) Utilização da farinha de sorgo nas condições ótimas de gelatinização estabelecidas na quarta etapa.

Os ensaios *cleaner* consistiram inicialmente na adição do Flotigam 7848, correspondendo a 70% da dosagem total do coletor, seguido por uma etapa de flotação *rougher* com duração de 1,5 minutos. Posteriormente, os 30% restantes da dosagem de coletor foram adicionados utilizando o Flotigam 7500 no mesmo ensaio, realizando a etapa de flotação *cleaner* até a conclusão do processo de flotação.

Tabela 4.6 – Planejamento experimental da quinta etapa de flotação.

Tipo de depressor	Tempo de flotação (min)	Dosagem do depressor (g/t _{fc})	pH	Dosagem do coletor (g/t _{SiO2})	Relação amido:NaOH
<i>Gritz</i> de milho	1ª etapa	1450	10,5	150	5:1
Farinha de sorgo	1ª etapa	1450	10,5	150	5:1
Farinha de sorgo	1ª etapa	3ª etapa	3ª etapa	150	5:1
Farinha de sorgo	1ª etapa	1450	10,5	150	4ª etapa
Quantidade de testes: 12					

4.4.1 Análise dos resultados de flotação

Todos os testes foram realizados em triplicatas e, nos casos em que o coeficiente de variação (Equação 4.6) dos teores e recuperações de ferro no concentrado ultrapassassem 5%, um novo teste era efetuado. Os resultados foram compilados e analisados estatisticamente com o auxílio do software MINITAB 21®, considerando um intervalo de confiança de 95% e a distribuição normal dos dados conforme critério de Anderson-darling, por meio dos seguintes indicadores de controle de qualidade do concentrado: teor (% Fe), recuperação de ferro (% Rec. Fe) e índice de seletividade de Gaudin modificado (IS_{Gaudin}). A % Rec. Fe e o IS_{Gaudin} foram calculados conforme as equações 4.4 e 4.5, respectivamente:

$$\%Rec.Fe = \left(\frac{M_{con.} \times T_{Fe}}{M_{alm.} \times T_{Fe}} \right) \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

- ✓ $M_{con.}$ = Massa do concentrado (g)
- ✓ $M_{alm.}$ = Massa da alimentação (g)
- ✓ T_{Fe} = Teor de ferro (%)

$$IS_{Gaudin} = \sqrt{\frac{\% Fe concentrado \times \% SiO_2 rejeito}{\% Fe rejeito \times \% SiO_2 concentrado}} \quad (4.5)$$

Onde:

- ✓ % Fe concentrado: teor de Fe no concentrado
- ✓ % SiO_2 rejeito: teor de SiO_2 no rejeito
- ✓ % Fe rejeito: teor de Fe no rejeito
- ✓ % SiO_2 concentrado: teor de SiO_2 no concentrado

$$\%Coef.var = \left(\frac{Desv.pad}{Média} \right) \times 100 \quad (4.6)$$

Onde:

- ✓ %Coef.var: Coeficiente de variação (%);
- ✓ Média: média das réplicas
- ✓ Desv.pad: desvio padrão das réplicas.

A análise estatística dos dados obtidos neste estudo seguiu os seguintes métodos:

- a) **Análise de variância (ANOVA):** foi utilizada para comparar as médias entre os conjuntos de ensaios e verificar a significância dos fatores estudados em cada etapa no desempenho da flotação. O valor-p foi a métrica usada, com um nível de significância de 0,05, o que significa que a probabilidade de rejeição da hipótese nula quando esta é verdadeira é de 5%. Nos casos em que se comparava as médias de apenas dois conjuntos de dados, utilizou-se o teste de hipóteses t de *student*;
- b) **Comparação simultânea de Tukey:** este método possibilitou a comparação das médias de forma múltipla para determinar se há diferença significativa entre elas. Ele foi aplicado apenas nos ensaios em que havia variação de um único fator;
- c) **Geração do modelo de regressão:** foi utilizado para estabelecer um modelo matemático que melhor se ajustasse aos fatores em estudo (tempo de flotação, tipo de depressor, pH, dosagem de depressor e razão amido:NaOH). Isso foi feito com o auxílio da ferramenta *stepwise* do software Minitab 21®, que determinou quais parâmetros e suas interações eram significativos, bem como suas respectivas interações de segunda ordem ou superior para inclusão no modelo. Os coeficientes de determinação R^2 e R^2 ajustado foram obtidos para avaliar o grau de aderência do modelo. Gráficos de Pareto foram criados para visualizar os termos significativos;
- d) **Análise de resíduos:** realizada para validar o modelo proposto e verificar a qualidade dos dados experimentais. Isso envolveu a análise da distribuição dos resíduos padronizados para verificar se seguem uma distribuição normal, bem como a averiguação do não enviesamento e da homogeneidade das variâncias. Testes de normalidade, usando o critério de Anderson-Darling, foram aplicados aos resíduos padronizados, com um nível de significância de 0,05;
- e) **Otimização das respostas:** nos experimentos em que foram gerados modelos estatisticamente significativos, a ferramenta de otimização do Minitab 21® foi utilizada para determinar os níveis dos fatores que otimizavam o desempenho da flotação. O índice de deseabilidade foi a métrica usada, onde valores mais próximos de 1 indicavam resultados mais desejáveis.

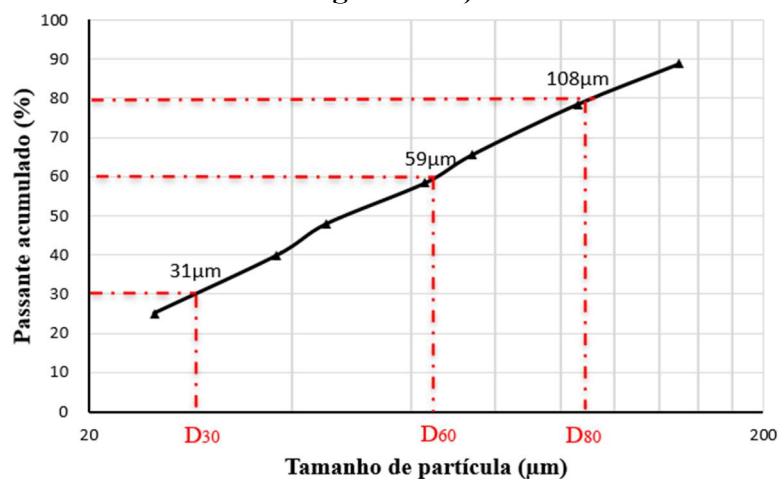
Capítulo 5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir dos procedimentos experimentais realizados neste estudo. Inicialmente, serão descritas as etapas de caracterização do minério de ferro do depósito da Serra do Sapo, seguidas da análise das propriedades dos depressores em estudo. Por fim, serão analisados e discutidos os resultados dos ensaios de flotação em bancada, de acordo com cada etapa proposta.

5.1 Análise granulométrica

A distribuição média de tamanhos de partículas do minério de ferro em estudo (alimentação da flotação) está representada na curva de distribuição acumulada da Figura 5.1. Já os Quadros A1, A2 e A3 com os resultados dos peneiramentos e as distribuições de frequências estão representados no Apêndice A.

Figura 5.1 – Distribuição de tamanho de partículas do minério em estudo (escala monologarítmica).



Fonte: elaboração do autor.

Pode-se observar que 88,9% das partículas do minério são passantes na malha de 150 μm (100 #), o que demonstra que as etapas precedentes de cominuição conduzidas na planta industrial obtiveram êxito na redução granulométrica do material a fim de compatibilizá-lo ao processo de flotação catiônica reversa. Entretanto, cerca de 25% do material está abaixo de 25 μm (500 #), o que pode indicar uma quantidade razoável de finos (<10 μm). Para verificar com mais assertividade a porcentagem de finos no minério é necessário realizar a análise

granulométrica do passante na peneira de 25 µm através de técnicas mais adequadas, uma vez que o peneiramento se torna ineficiente nesta faixa de tamanho.

Vários modelos matemáticos foram desenvolvidos para representar a distribuição de tamanhos de partículas, sendo os de Gates-Gaudin-Schumann (SCHUHMANN JUNIO, 1940) e de Rosin-Rammler os mais conhecidos (ROSIN e RAMMLER, 1934). Ambos são utilizados para determinar as constantes que apresentem a melhor aderência aos dados experimentais. No presente estudo, foram testados os dois modelos para a distribuição granulométrica do minério de ferro que alimenta o circuito de flotação, a fim de encontrar o que possui melhor aderência. O passante acumulado y em função da variável preditora tamanho de partícula x [$y=F(x)$] no modelo de Gates-Gaudin-Schumann é representado pela Equação 5.1, enquanto a Equação 5.2 descreve o modelo de Rosin-Rammler:

$$\%Y = 100 \left(\frac{X}{k} \right)^m \quad (5.1)$$

$$\%Y = 100. e^{-\left(\frac{X}{k}\right)^m} \quad (5.2)$$

Onde:

- ✓ %Y: passante acumulado (%)
- ✓ X: tamanho de partículas (µm)
- ✓ k e m: constantes do material

Os coeficientes m e k da Equação 5.1 são encontrados traçando o gráfico de $\log(Y)$ em função de $\log(X)$. Caso o coeficiente de determinação R^2 da regressão linear exibir um valor elevado, o valor de m será igual ao coeficiente angular da reta, enquanto k será determinado pela intercessão no eixo $\log(y)$ (Equação 5.3). No caso do modelo de Rosin-Rammler, se o gráfico de $\ln(\ln(100/Y))$ em função de $\ln(x)$ também resultar em um R^2 alto, o coeficiente m corresponderá a inclinação da reta e k será determinado pela Equação 5.4:

$$k = 10^{-\left(\frac{b - \log 100}{m}\right)} \quad (5.3)$$

$$k = e^{\left(\frac{b}{-m}\right)} \quad (5.4)$$

Onde:

- ✓ b: intercepto com o eixo y

O melhor ajuste foi observado na aplicação do modelo de Rosin-Rammler (Figura 5.2a), que apresentou um R^2 ajustado de 97,01% contra 94,31% no de Gates-Gaudin-Schumman (Figura 5.2b). O R^2 ajustado é mais preciso do que o R^2 comum, pois neste caso há um ajuste do modelo de acordo com o número de preditores. Na Tabela 5.1 estão sumarizados os dados obtidos para cada modelo e suas respectivas constantes. Os valores-p resultantes da análise de variância dos modelos reforçaram que ambos são representativos dos dados, pois os valores ficaram bem abaixo do nível de significância de 5%. De acordo com Singh *et al.* (2018), o modelo de Rosin-Rammler tem uma aplicação mais abrangente para descrever a distribuição de tamanhos de partículas minerais que já passaram por processos de cominuição e classificação. Além disso, Singh *et al.* (2018) verificaram que este modelo foi o que exibiu a melhor aderência para a distribuição da suspensão de minério de ferro em estudo pelos autores.

A fim de complementar a análise das regressões, as Figuras 5.3a e 5.3b exibem a distribuição dos resíduos padronizados para os dois modelos gerados. Pode ser observado que em ambos os casos os resíduos seguem a distribuição normal, já que os valores-p deram acima de 5%, ou seja, os intervalos de confiança gerados para os dados são confiáveis.

Figura 5.2 – Regressões lineares geradas após aplicação dos modelos de (a) Gates-Gaudin-Schumann e (b) Rosin-Rammler.

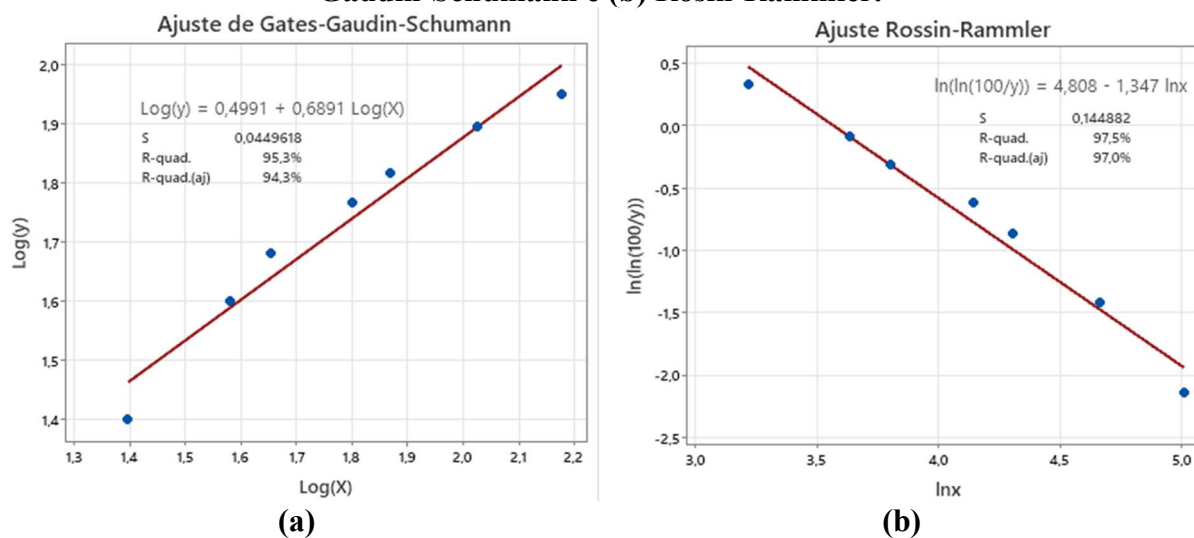


Figura 5.3 – Gráficos de probabilidade normal dos resíduos padronizados para os modelos de (a) Gates-Gaudin-Schumann e (b) Rosin-Rammler.

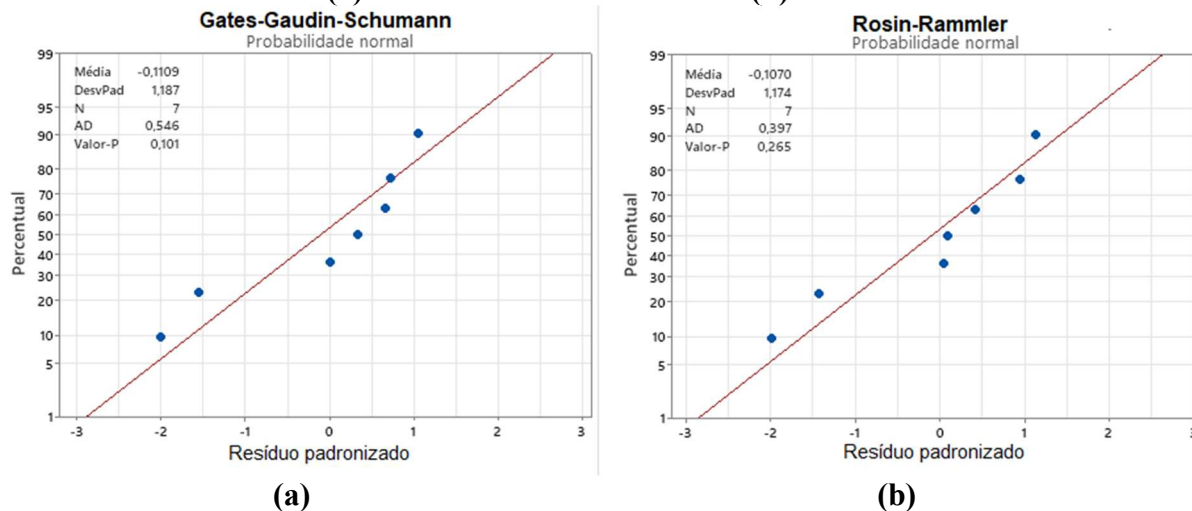


Tabela 5.1 – Dados obtidos pela aplicação dos modelos.

Dados	Valores	
	Gates-Gaudin-Schumann	Rosin-Rammler
R ² ajustado	94,31%	97,01%
m	0,6891	-1,3469
k	150,6809	35,5025
Valor-p	0,0002	0,00003

O D_{80} (malha em que passa 80% do material) calculado pelo modelo selecionado de Rosin-Rammler através da Equação 5.2 e assinalado pela linha vermelha na Figura 5.1 foi de 108 μm . Com o intuito de averiguar o grau de uniformidade do minério, foram calculados os coeficientes de uniformidade (C_u) e curvatura (C_c), conforme Equações 5.5 e 5.6 respectivamente (DAS, 2007):

$$C_u = \frac{D_{60}}{D_{10}} \quad (5.5)$$

$$C_c = \frac{D_{30}^2}{D_{60}D_{10}} \quad (5.6)$$

Onde:

- ✓ D_{60} : malha em que passa 60% do material
- ✓ D_{30} : malha em que passa 30% do material

- ✓ D₁₀: malha em que passa 10% do material

Os valores de D₆₀, D₃₀ (assinalados pela linha tracejada vermelha da Figura 5.1) e D₁₀ obtidos pelo modelo foram 59, 31 e 19,1 µm respectivamente. Vale destacar que a estimativa de D₁₀ pode ser imprecisa, já que o peneiramento foi feito até a malha de 25 µm e, portanto, não há confiança em dizer que a Equação 5.2 represente o intervalo de tamanho inferior a esta malha. Os valores de Cu e Cc calculados foram de 3,09 e 0,85 respectivamente. Estes resultados indicam que o minério que alimenta a flotação possui uma distribuição uniforme, ou seja, não há concentração excessiva de partículas em faixas de tamanhos específicas e nem falta delas. Tais parâmetros podem ser relevantes na flotação catiônica reversa de minério de ferro, como observado por Lima e Valadão (2008), pois a dinâmica de interação dos reagentes neste processo diverge nas frações grossas e finas.

5.2 Análise química e estimativas das massas específicas

A composição química média de ambos os lotes recebidos está representada na Tabela 5.2. Pode ser observado que há uma divergência entre os teores de Fe e SiO₂ nos dois lotes, sendo que o Lote 1 ($42,72 \pm 0,30\%$ de Fe e $37,63 \pm 0,63\%$ de SiO₂) possui 0,86% de Fe a mais, em média, do que o Lote 2 ($41,86 \pm 0,39\%$ de Fe e $39,14 \pm 0,77\%$ de SiO₂) e um decréscimo de 1,51% no teor de SiO₂. O teste de hipóteses t de *student* comparando os teores de Fe e SiO₂ de quatro amostras de cada lote comprovou que estatisticamente os teores são diferentes (valor-*p* < 0,05), ou seja, o Lote 1 é mais enriquecido em Fe, enquanto o Lote 2 é mais contaminado em SiO₂. Este fato deve ser considerado nos ensaios de flotação, uma vez que as diferentes composições podem influenciar nos resultados obtidos, apesar dessa diferença ser baixa.

Tabela 5.2 – Composição química no minério de ferro via FRX.

Composição química (%)										
Amostras	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Lote 1	42,72	0,51	37,63	0,02	0,03	0,06	0,01	0,01	< 0,10	< 0,10
Lote 2	41,86	0,46	39,14	0,02	0,02	0,05	0,01	0,01	< 0,10	< 0,10

Os baixos teores de P e CaO são indícios de que pode haver traços de apatita e/ou fosfatos secundários. A composição química total coincide com a composição de um minério classificado como itabirito friável (IF), segundo descrição de Rolim (2016) e Morais *et al.* (2020) sobre as FFB's do depósito da Serra do Sapo. Entretanto, diverge das amostras de IF

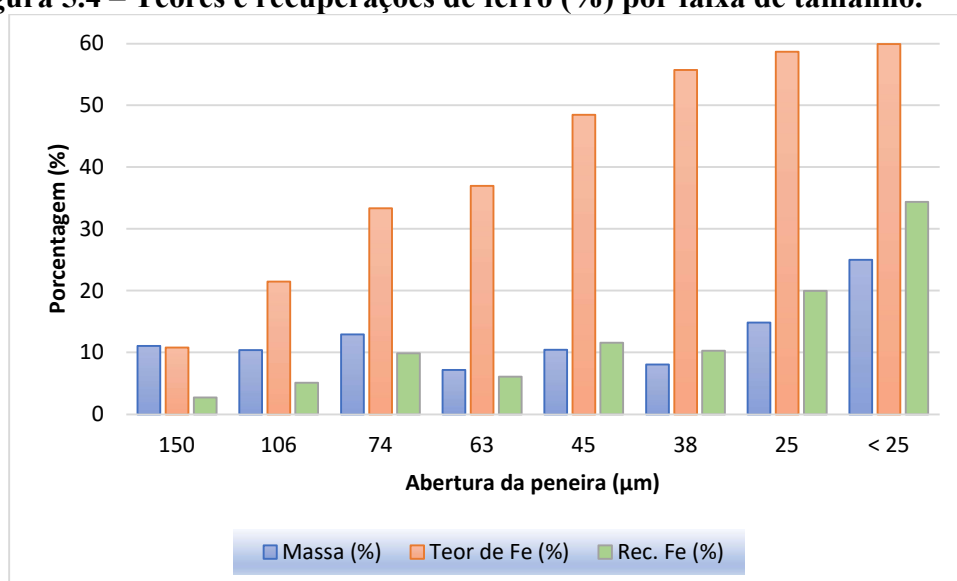
analisadas por Turrer *et al.* (2013), que possuíam teores médios de Fe, SiO₂ e Al₂O₃ de 45,3%, 29,3% e 3,52% respectivamente. Esta diferença pode ser atribuída as distintas condições em que as amostras de minério foram coletadas, já que os autores supracitados estudaram amostras oriundas de sondagem de circulação reversa, quando as atividades de lavra da mina ainda não haviam iniciado.

A composição química do lote 1 de minério por faixa de tamanho está expressa na Tabela 5.3, enquanto a porcentagem em massa, os teores e a distribuição de Fe em cada fração estão representados na Figura 5.4.

Tabela 5.3 – Composição granuloquímica e recuperação de Fe por faixa de tamanho.

Composição granuloquímica (%)									
Tamanho (µm)	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO	Dist. Fe (%)
150	10,82	0,30	83,42	0,01	0,03	0,02	0,02	< 0,01	2,74
106	21,50	0,17	68,59	0,01	0,04	0,03	0,02	< 0,01	5,12
74	33,37	0,25	52,22	0,01	0,03	0,04	< 0,01	< 0,01	9,88
63	36,97	0,27	46,78	0,01	0,03	0,04	0,01	< 0,01	6,11
45	48,51	0,21	30,21	0,012	0,031	0,052	0,016	0,014	11,59
38	55,76	0,4	19,48	0,019	0,04	0,054	0,026	0,015	10,27
25	58,72	0,46	14,98	0,014	0,036	0,051	0,016	0,011	19,95
< 25	59,95	1,54	11,39	0,033	0,074	0,103	0,043	0,035	34,35

Figura 5.4 – Teores e recuperações de ferro (%) por faixa de tamanho.



Foi verificado que o teor de ferro aumenta nas frações mais finas, enquanto o teor de SiO₂ diminui. Consequentemente, a distribuição de ferro (%) ponderada pela massa de minério (%) em cada faixa de tamanho também é maior nas frações mais finas, principalmente abaixo de 38 µm que detém 64,57% do ferro total, enquanto 47,94% da massa do minério está abaixo deste tamanho. Por isso, se torna necessário um cuidado especial com a etapa de deslamagem, para que não haja um corte granulométrico inadequado que resulte em consideráveis perdas de ferro para o rejeito.

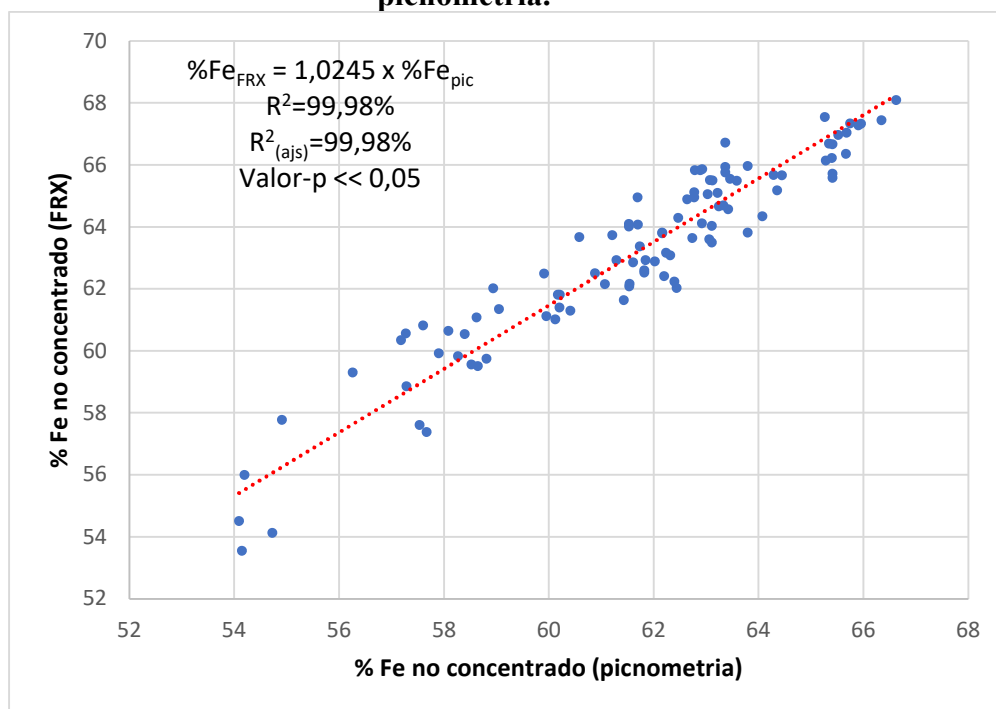
Os resultados da análise granuloquímica estão coerentes com Silva *et al.* (2015), que também obtiveram a composição granuloquímica de uma amostra de minério itabirítico do depósito de Serra do Sapo, utilizando faixas de tamanhos similares às empregadas aqui. Neste caso, os teores de Fe também aumentavam com o decréscimo do tamanho de partícula, enquanto o oposto ocorria com o teor de SiO₂. Foi verificado que na faixa entre 150 e 106 µm o teor de Fe alcançou 14,68% e na faixa mais fina analisada, abaixo de 38 µm, o teor resultante foi de 54,61%. Os autores também realizaram ensaios de flotação pneumática em bancada com o minério e constataram que nas frações mais grosseiras, até 53 µm, o teor de SiO₂ resultante no concentrado era elevado, enquanto nas frações mais finas ficava abaixo de 3%. Porém, na faixa mais fina foi observado um decréscimo do índice de seletividade de Gaudin, o que pode ser atribuído ao arraste destas partículas para o rejeito. Lima e valadão (2008) alcançaram melhores resultados na flotação de minério de Fe Itabirítico quando dividiram o material em diferentes frações de tamanho para realização dos ensaios.

As massas específicas de seis amostras do minério de ambos os Lotes foram medidas em picnômetro de 1000 mL, resultando em um valor médio calculado através da equação 4.3 de $3,80 \pm 0,01$ g/cm³ para o Lote 1. Os teores médios de Fe e SiO₂ estimados indiretamente pelas massas específicas através das equações fornecidas pela Anglo American, considerando a presença somente de hematita e quartzo no minério, resultou em um valor de $42,89 \pm 0,21$ % e de $37,71 \pm 0,30$ %, respectivamente. Já para o Lote 2, a massa específica média medida foi de $3,76 \pm 0,02$ g/cm³, enquanto os teores de Fe e SiO₂ estimados foram de $41,99 \pm 0,57$ % e $39,02 \pm 0,83$ %, respectivamente. Estes resultados se aproximam muito dos teores encontrados pela análise via FRX (Tabela 5.2).

As relações entre os teores de Fe mensurados pela técnica de picnometria (massa específica) e pela análise química (FRX), dos concentrados gerados nos ensaios de flotação, estão representados no gráfico da Figura 5.5. A curva assinalada em vermelho está relacionada ao modelo matemático gerado por regressão linear que correlacionam os referidos teores. O

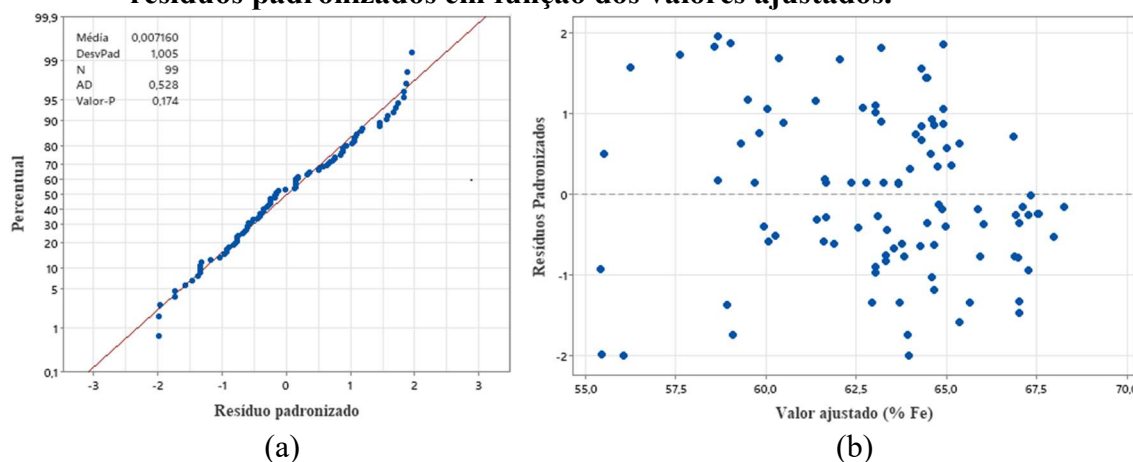
modelo proposto (equação da Figura 5.5) resultou em um R^2 ajustado de 99,98%, o que indica uma aderência satisfatória do mesmo. O valor-p resultante da análise de variância do modelo ($\ll 0,05$) reforçou sua adequada representatividade dos dados, pois os valores ficaram bem abaixo do nível de significância de 5%.

Figura 5.5 – Correlação entre os teores de Fe no concentrado obtidos via FRX e picnometria.



Analisando a distribuição dos resíduos padronizados em relação à distribuição normal (Figura 5.6^a) e em relação aos valores ajustados pelo modelo (Figura 5.6b), pode-se observar que os mesmos seguem uma distribuição normal (valor-p > 0,05) e se distribuem de forma aleatória, o que significa que os intervalos de confiança gerados são confiáveis e que não há enviesamento dos dados. Portanto, a estimativa do teor de Fe pela massa específica se mostrou eficaz na avaliação e interpretação preliminar dos resultados de flotação, lembrando que os resultados definitivos que serão apresentados no subcapítulo 5.8 são os obtidos pela análise química.

Figura 5.6 – (a) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.



5.3 Difração de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras global, fração fina (menor que 25 μm), magnética e não magnética estão representados nas Figuras 5.7, 5.9, 5.11 e 5.12 respectivamente. Na fração global foram identificados apenas as fases hematita e quartzo, enquanto a goethita está presente nas frações fina e magnética. O pico característico do quartzo em 26,5° (Figura 5.8) está presente em todas as amostras analisadas, com maior proeminência nas frações não magnética e global. Já os picos característicos da hematita em 33° e 35° (Figura 5.8) também estão presentes em todas as amostras com exceção da não magnética, sendo as maiores intensidades verificadas na fração magnética e fina.

Em relação a quantificação pelo refinamento de Rietveld, na amostra global foi constatado um teor de 70,1% de quartzo e 29,9% de hematita, o que está incoerente com os resultados da análise química. Segundo Martins *et al* (2019), o Fe contido na hematita absorve a energia de radiação $K\alpha\text{Cu}$ oriunda do tubo de raios X, causando a reemissão de energia na forma de fluorescência, podendo ser observado no aumento do *background* das amostras com maior teor de hematita. Tal efeito resulta em erros na quantificação dos minerais presentes na amostra. Martins *et al.* (2019) verificaram que os padrões difratométricos de diferentes misturas de quartzo e hematita apresentaram uma sobre quantificação do quartzo e uma sub quantificação da hematita, o que pode explicar a sobre quantificação do quartzo na amostra global do minério de ferro da Serra do Sapo. König *et al.* (2002) sugerem a utilização de um monocromador secundário ou da radiação $K\alpha\text{Fe}$ como medidas para minimizar o efeito de fluorescência do Fe.

Pode ser observado, com uma baixa intensidade, o pico característico da goethita em $36,8^\circ$ nas frações fina e magnética. Porém, a presença deste mineral foi pouco significativa, podendo ser produto da hidratação da hematita. Como a goethita é um mineral mais friável, acaba se concentrando nas faixas de tamanho mais finas após a operação de moagem. Rocha *et al.* (2019) também constataram pela técnica de difração de raios X somente a identificação das fases hematita, quartzo e goethita em uma amostra de minério da mina de Brucutu no quadrilátero ferrífero. Todavia, na microscopia ótica do minério de Brucutu foi constatado a presença de argilominerais, o que não foi identificado pela difração de raios X.

Figura 5.7 – Difratomogramas: (a) experimental da amostra global e (b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.

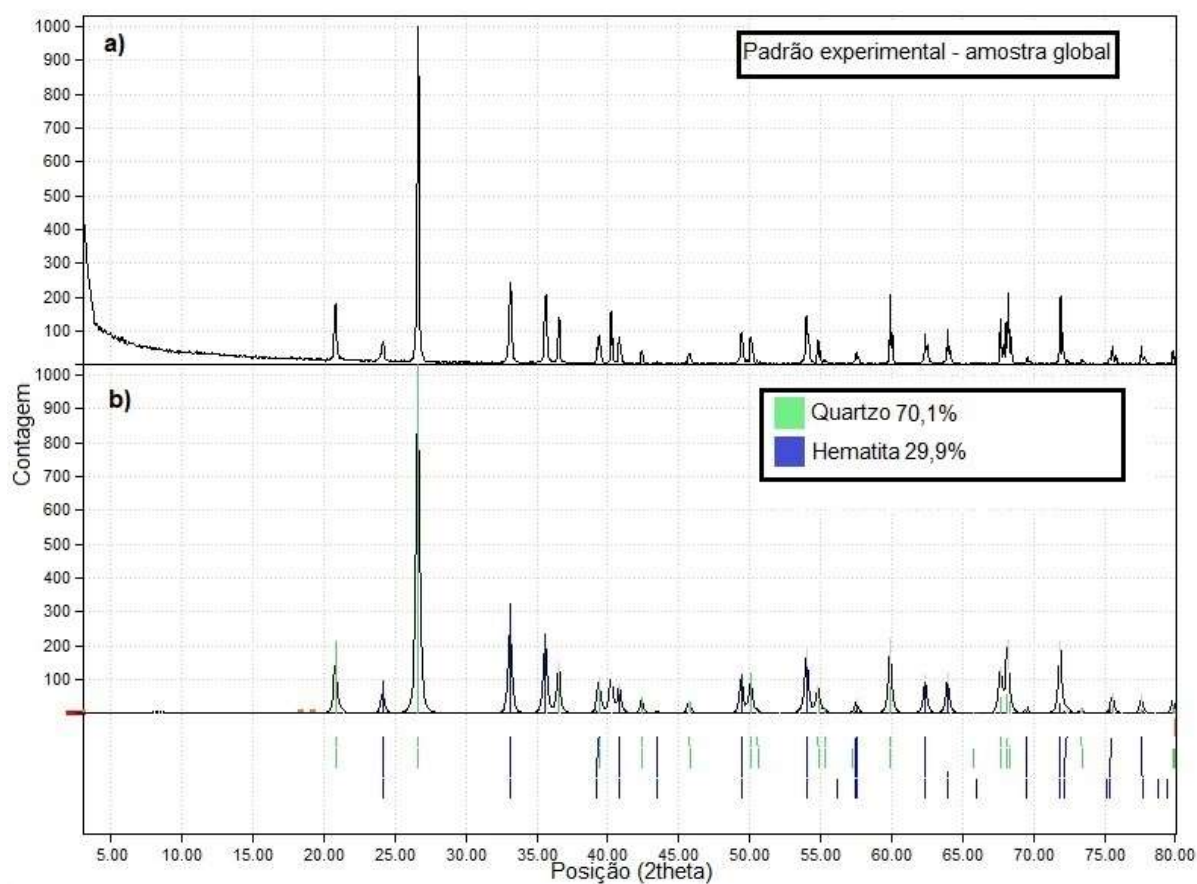


Figura 5.8 – Comparação dos padrões de difração do quartzo e hematita com a amostra global.

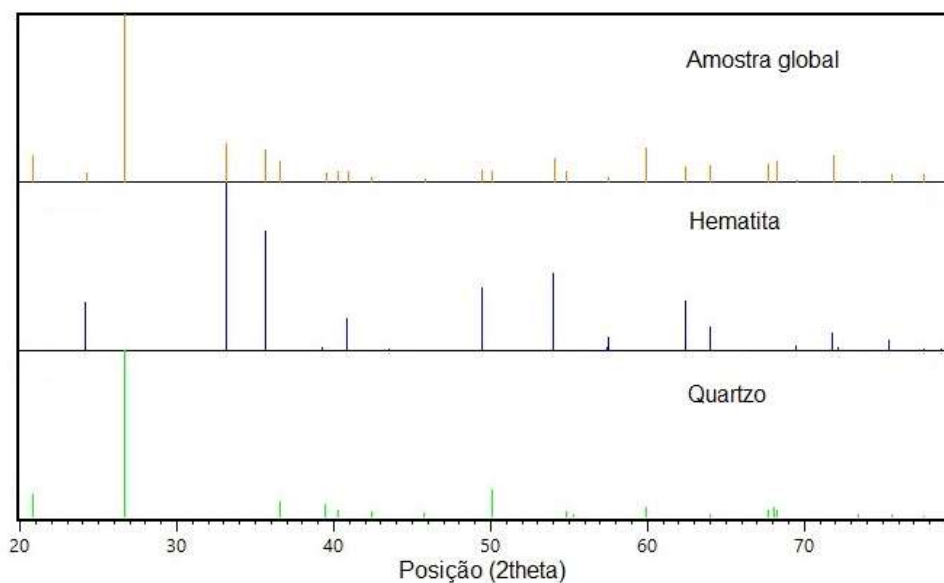


Figura 5.9 – Difratogramas: (a) experimental da fração fina (menor que 25 μm) e (b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.

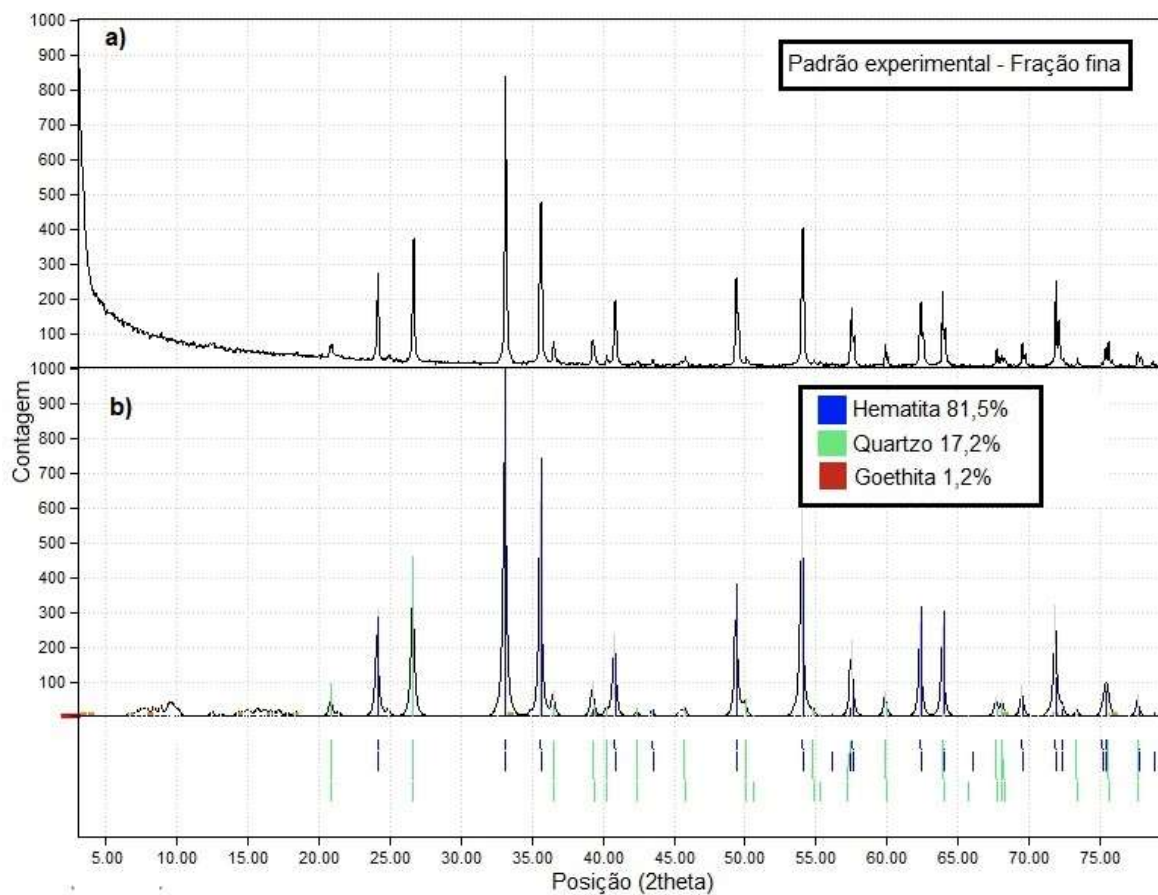


Figura 5.10 – Comparação do padrão de difração da goethita com a fração fina.

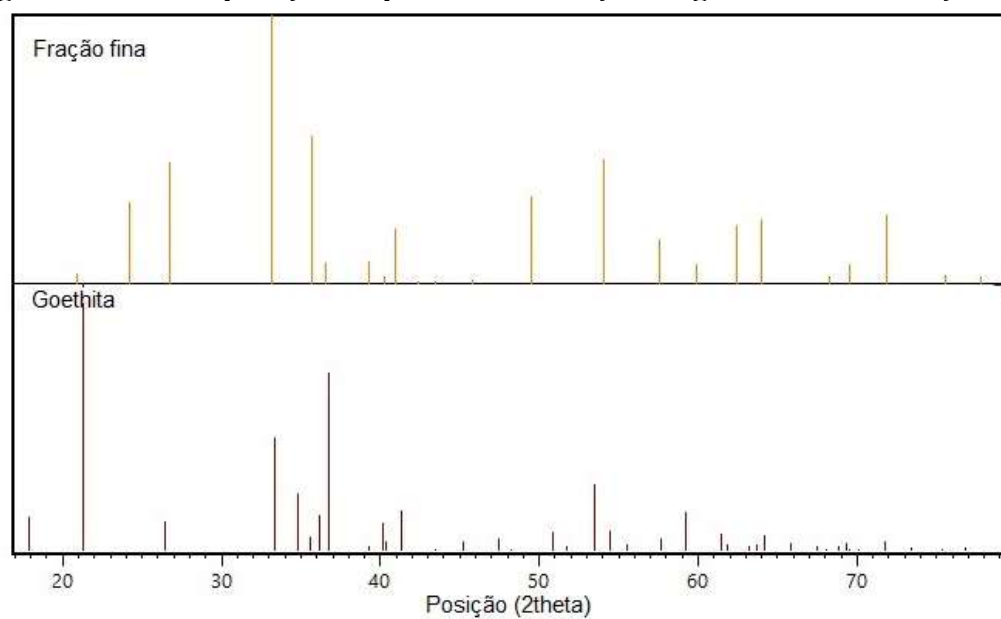


Figura 5.11 – Difratomogramas: (a) experimental da fração magnética e (b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.

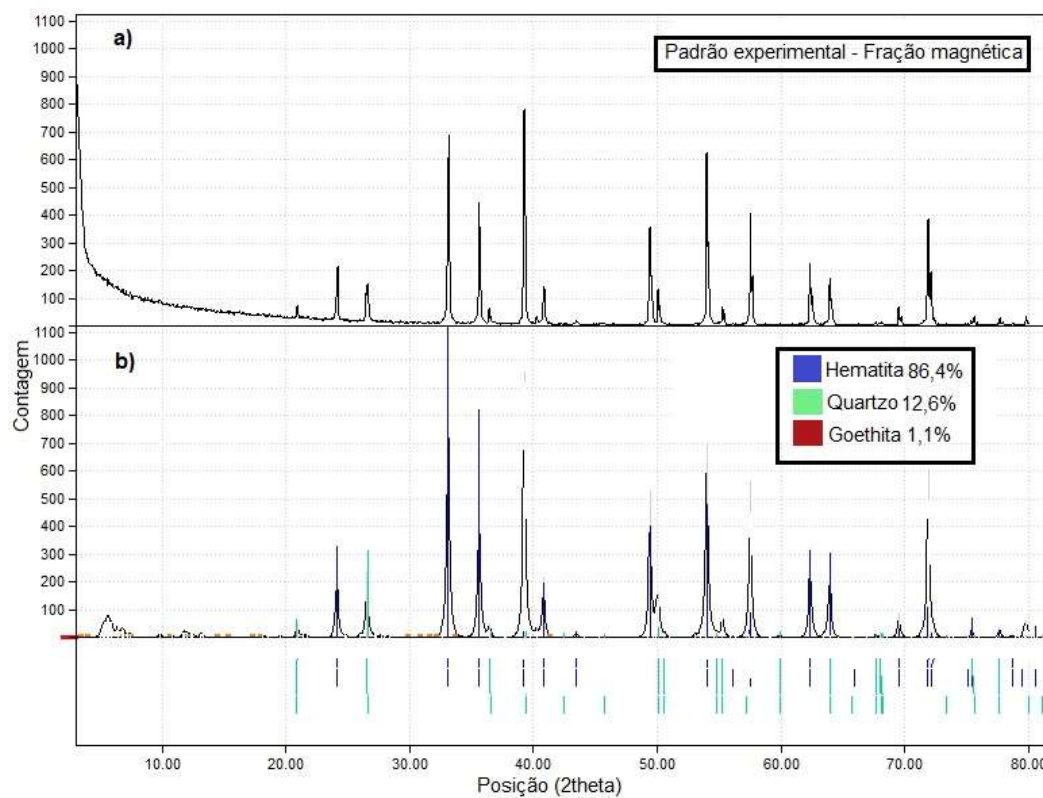
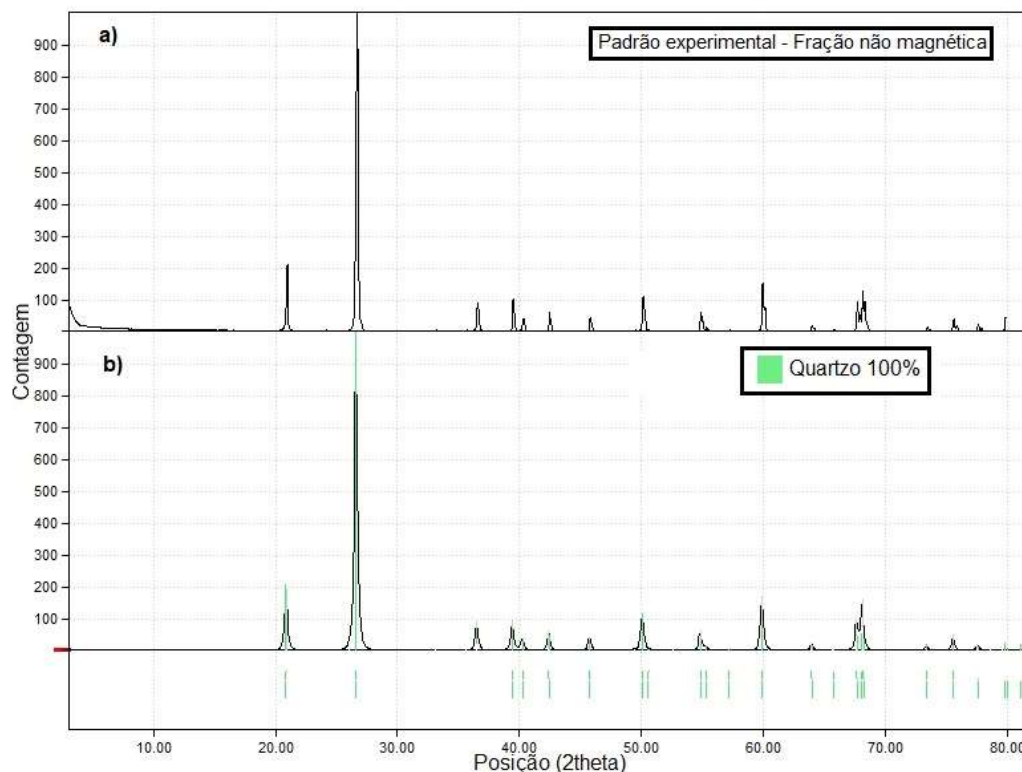


Figura 5.12 – Difratomogramas: (a) experimental da fração não magnética e (b) fases identificadas após refinamento estrutural de Rietveld.



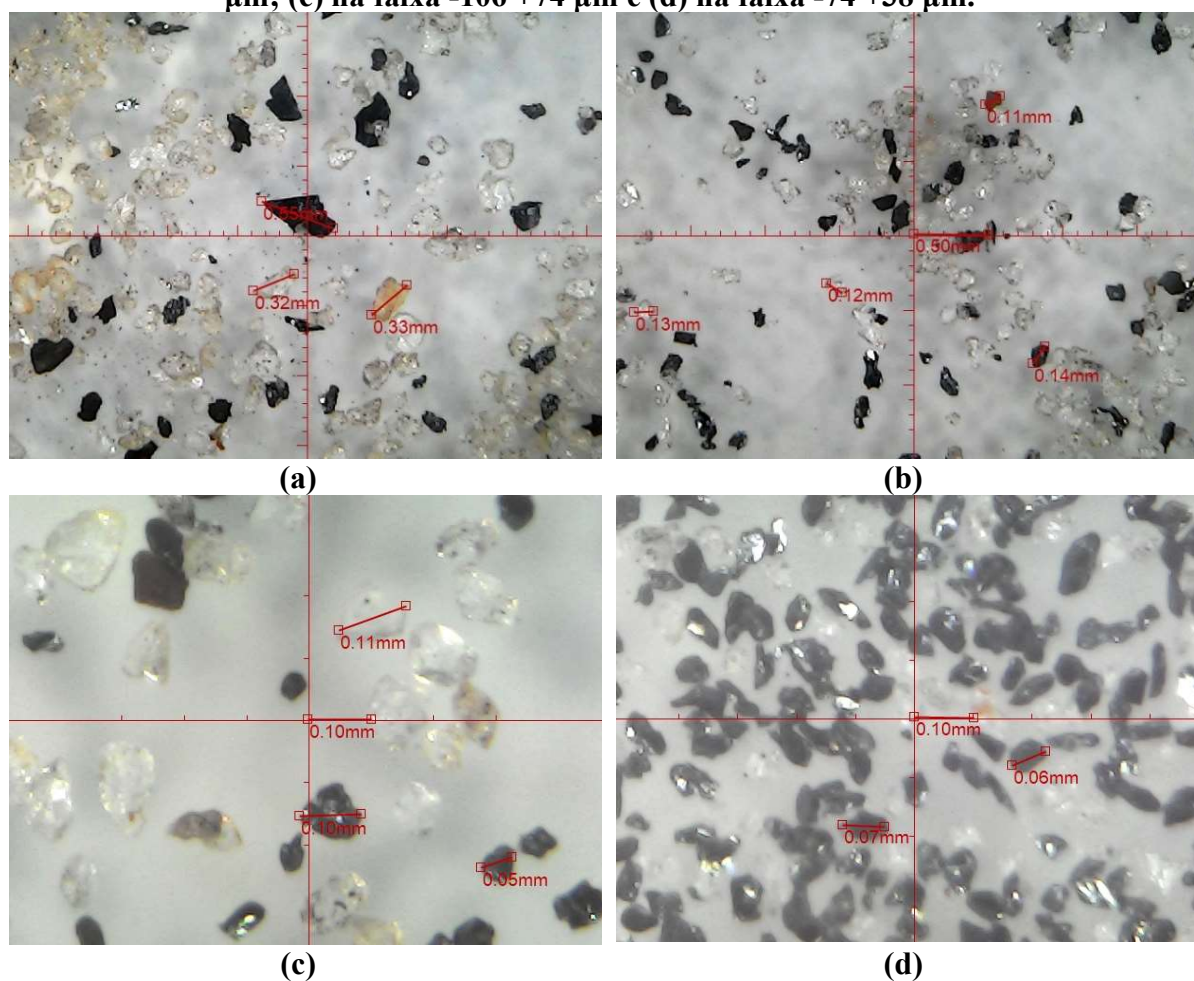
5.4 Análise de imagens (lupa eletrônica e MEV/EDS)

As fotomicrografias de amostras do minério em diferentes faixas de tamanho, geradas pela lupa eletrônica, estão expostas na Figura 5.13.

Pode ser verificado que em todas as faixas de tamanho analisadas há a predominância de cristais de hematita e quartzo, não sendo possível identificar outra fase mineral por esta técnica. Os cristais de hematita tendem a ser inequidimensionais, com contatos retilíneos e de hábito tabular, o que se enquadra na classificação de hematita lamelar, segundo os critérios descritos por Chemale Jr e Takehara (2013).

Pelo fato de ser utilizada luz refletida para gerar as imagens, além do fundo branco empregado, os cristais de quartzo não ficaram nítidos, principalmente nas frações mais finas. Entretanto, é possível observar que há uma maior proporção de quartzo nas frações mais grossas, enquanto a proporção de hematita aumenta nas frações mais finas, o que corrobora o resultado obtido pela análise granuloquímica. Segundo Rowland Jr. (1982), o quartzo possui *WI (Work Index)* médio de 14,4 e a hematita de 11,1 kWh/ t_{curta} , ou seja, geralmente a hematita é menos resistente a moagem, e por isso, tende a se concentrar nas frações mais finas.

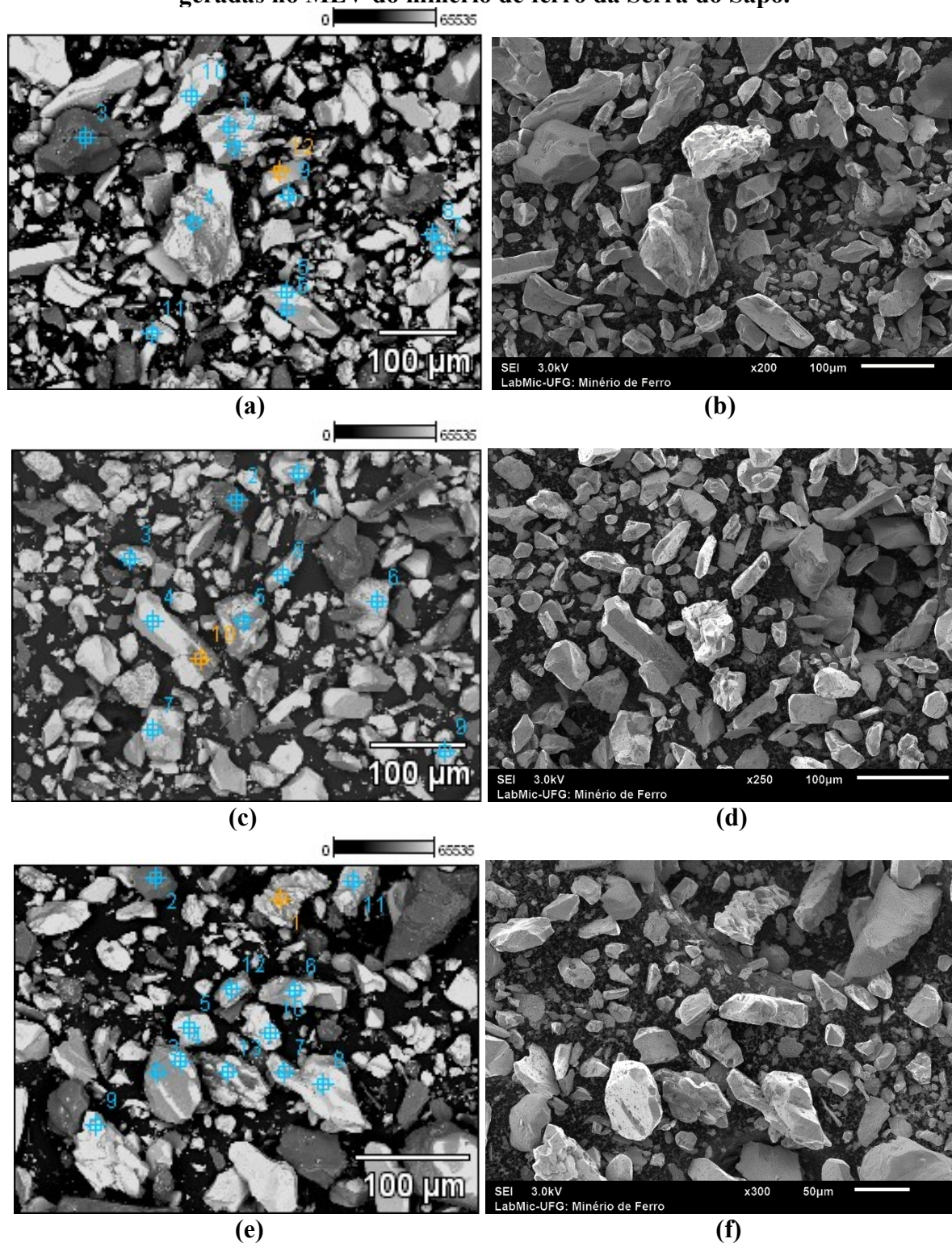
Figura 5.13 – (a) Amostra de minério de ferro na faixa +150 μm ; (b) na faixa -150 +106 μm ; (c) na faixa -106 +74 μm e (d) na faixa -74 +38 μm .



Como a lupa utilizada possui resolução limitada, não foi possível observar com a nitidez adequada a fração menor que 38 μm , que corresponde a 47,94% da massa de minério, ou seja, uma parcela significativa da amostra.

Na Figura 5.14 são mostradas imagens de elétrons retroespalhados e elétrons secundários de três amostras do minério com magnificação de 200, 250 e 300 vezes respectivamente.

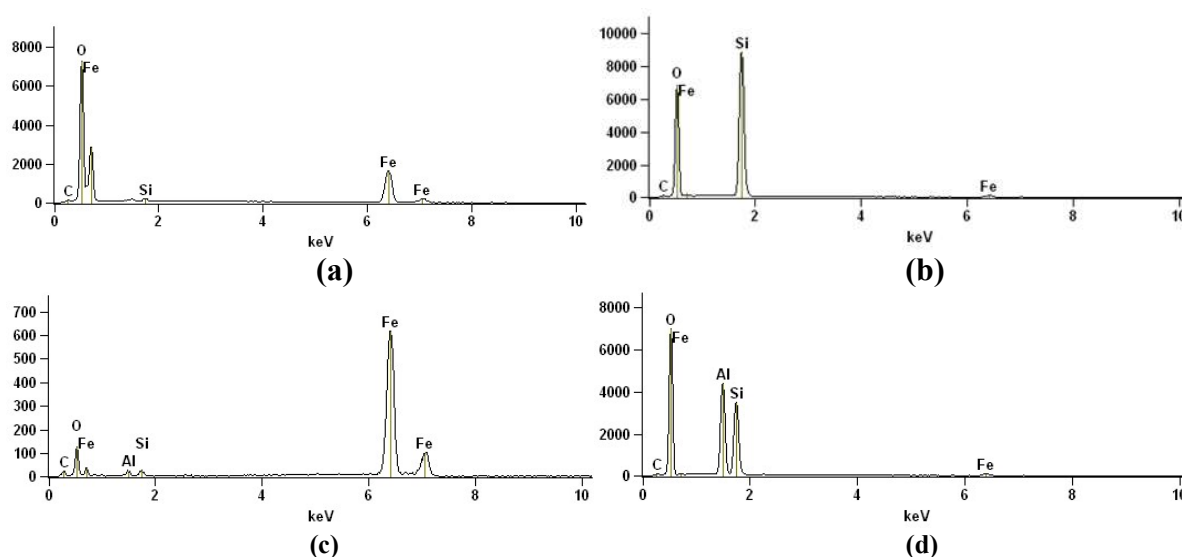
Figura 5.14 – Imagens de elétrons retroespalhados (a), (c) e (e) e secundários (b), (d) e (f) geradas no MEV do minério de ferro da Serra do Sapo.



Nas imagens de elétrons retroespalhados é possível observar partículas com diferentes tons de cinza, sendo que o nível de cinza está associado a massa atômica média da fase correspondente. Foram identificados basicamente três diferentes níveis de cinza nas amostras

analisadas, o que corresponde a três fases minerais distintas. Portanto, realizou-se uma microanálise por dispersão de raios X (EDS) nos pontos numerados em azul nas imagens da Figura 5.14. Os espectros de EDS de alguns destes pontos, contendo os picos associados a determinados elementos químicos da fase analisada, estão representados na Figura 5.15.

Figura 5.15 – Espectros de EDS (a) do ponto 1, (b) do ponto 3, (c) do ponto 12 e (d) do ponto 10.



O espectro da Figura 5.15a é atribuído à hematita, com os picos típicos de O e Fe entre 0 e 1 keV e o par de picos de Fe de menor intensidade entre 6 e 7 keV, como pode ser comparado com o espectro encontrado no trabalho de Duque *et al.* (2017). O Si evidenciado é devido a contaminação pelo quartzo constituinte da amostra. Entretanto, de acordo com Gomes e Paciornik (2009) a análise automatizada via MEV/EDS não é capaz de distinguir as fases hematita e magnetita, pois além de possuírem significativa similaridade química, os números atômicos de ambos também são muito similares (20,59 e 21,02, respectivamente). Por isso, as duas fases minerais apresentam o mesmo tom de cinza nas imagens de elétrons retroespalhados, o que nos leva a busca de outras técnicas que sejam capazes de diferenciá-las.

O espectro da Figura 5.15b é atribuído ao quartzo, com o pico típico de O entre 0 e 1 keV e o pico intenso de Si próximo a 2, como pode ser comparado com o espectro encontrado no trabalho de Miceli (2009). O Fe encontrado pode ser devido a contaminação por hematita. Já o espectro de EDS da Figura 5.15c corresponde a um ponto com o nível de cinza um pouco mais escuro do que os grãos de hematita, sugerindo que este mineral pode ser a goethita. O padrão do espectro gerado é bem similar ao encontrado por Duarte *et al.* (2003) de inclusões de

goethita em uma amostra de ametista, com o par de picos de Fe mais intensos do que da hematita entre 6 e 7 keV. O Si encontrado também pode estar relacionado a contaminação por quartzo. Observa-se, portanto, que a goethita está na forma de inclusões nos grãos de hematita, que também pode ser verificado no grão correspondente ao ponto 1 da Figura 5.14e. Este mineral pode ser prejudicial ao processo de flotação de minério de ferro segundo Lipper e Peres (2014), pois é altamente poroso, o que acaba aumentando o consumo de amido, além de intensificar a produção de finos durante as etapas de cominuição.

O espectro da Figura 5.15d apresenta um padrão bem similar ao do quartzo, porém com um pico proeminente de Al próximo ao de Si. Este pico pode ser atribuído a um argilomineral recobrando o grão de hematita ou a uma inclusão de uma partícula de aluminossilicato. A análise de DRX não foi capaz de detectar esta fase mineral contendo alumínio. Isso pode ser atribuído ao baixo teor de Al_2O_3 presente nas amostras conforme Tabela 5.2, ou seja, o composto em questão deve estar fora do limite de detecção do DRX.

5.5 Mineral Liberation Analyzer (MLA)

A legenda de cores gerada pelo MLA, correspondente a cada fase mineral identificada, está representada pela Figura 5.16. Pelo fato de o mapeamento realizado pelo MLA abranger uma faixa ampla de partículas em cada pastilha, a probabilidade de se encontrar mais fases minerais minoritárias é maior, o que resultou em uma quantidade maior de minerais detectados no minério em estudo em comparação as demais técnicas. Na Tabela 5.4 está representado a análise modal com os teores das fases minerais identificadas em cada faixa de tamanho. A análise modal é realizada através da determinação da porcentagem de área preenchida por uma fase mineral específica nas seções polidas, sendo equivalente a porcentagem em volume. Os recortes das fotomicrografias geradas por imagem de elétrons retroespalhados antes (escala de cinza) e após (colorida) o processamento pelo MLA estão retratadas nas Figuras 5.17, 5.18, 5.19 e 5.20 para cada faixa de tamanho em estudo.

Figura 5.16 – Legenda de cores das fases minerais identificadas pós-processamento pelo MLA.

 Hematita	 Óxidos de Mn	 Carbonatos
 Micas	 Argilominerais	 Fosfatos de Al
 Quartzo	 Barita	 Apatita
 Óxidos de Ti	 Gibbsita	

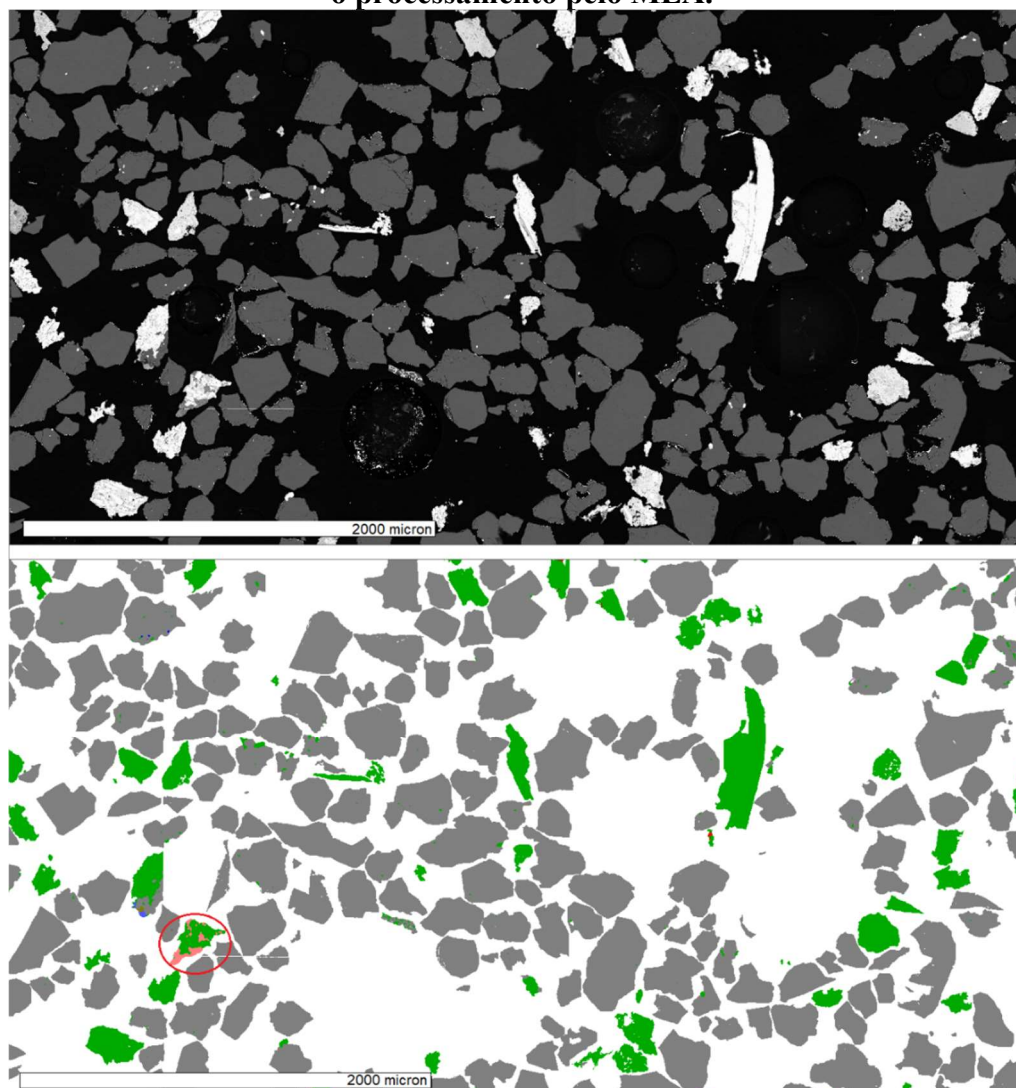
Tabela 5.4 – Análise modal das amostras em estudo (% em massa).

Minerais	Quantificação (%) por faixa de tamanho			
	+150 μm	+74 μm	+25 μm	-25 μm
Hematita	22,41	47,86	73,65	86,03
Quartzo	77,22	51,73	26,05	12,25
Micas	0,09	0,07	0,08	0,79
Óxidos de Mn	0,05	0,13	0,06	0,08
Argilominerais	0,12	0,09	0,06	0,60
Gibbsita	0,09	0,07	0,06	0,17
Óxidos de Ti	0,00	0,01	0,01	0,01
Apatita	0,01	0,00	0,00	0,01
Fosfatos de Al	0,01	0,01	0,01	0,04

Como esperado, as fases predominantes em todas as faixas foram hematita e quartzo. Deve-se salientar que, devido às características do método XBSE de aquisição das imagens, o MLA não tem precisão em diferenciar e quantificar partículas com peso atômico similares, como é o caso da hematita, goethita e magnetita. Por isso, todos os óxidos de ferro foram enquadrados como hematita, apesar de a goethita ter sido previamente detectada por outras técnicas de análise. Na amostra de +150 μm (Figura 5.17), há uma predominância de grãos de quartzo, que em sua maior parte estão bem liberados, correspondendo a uma proporção de 77,22% da amostra. Nesta faixa de tamanho 74,61% das partículas de hematita estão com suas superfícies totalmente liberadas, enquanto 20,98% estão associadas ao quartzo e 3,29% a partículas de micas, argilominerais e gibbsita.

O grão circulado em vermelho na Figura 5.17 corresponde a uma partícula de hematita recoberta parcialmente por gibbsita ($\text{Al}(\text{OH})_3$), que juntamente com as micas e os argilominerais, são os principais contribuintes com o teor de alumínio das amostras. Carioca e Brandão (2018) também detectaram a presença de gibbsita em pequena quantidade em um minério itabirítico do quadrilátero ferrífero. Além da proporção destes minerais serem baixas nesta faixa de tamanho, a associação e/ou recobrimento superficial destes minerais a superfície da hematita corresponde a menos de 5% de todos os grãos. Em contrapartida, cerca de 21% das partículas de hematita estão associadas ao quartzo, ou seja, o concentrado de ferro gerado na flotação pode sofrer contaminação com partículas mistas desta faixa de tamanho.

Figura 5.17 – Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de +150 μm , antes e após o processamento pelo MLA.



Na faixa de tamanho entre 150 e 74 μm (Figura 5.18) há um aumento da quantidade de partículas de hematita, passando para uma proporção de 47,86%, enquanto o quartzo caiu para 51,73%, o que está coerente com a observação feita pela microscopia ótica (Figura 5.13) e análise granuloquímica (Figura 5.4), ou seja, a proporção de hematita aumenta com a diminuição da distribuição de tamanhos. Houve um incremento do grau de liberação das partículas de hematita nesta faixa, passando para 91,30% de superfície livre, enquanto a proporção de associação superficial com o quartzo caiu para 6,98%, indicando um aumento de seletividade para o processo de flotação.

O círculo 1 em vermelho da faixa entre 150 e 74 μm (Figura 5.18) mostra um grão misto com uma associação íntima entre hematita e óxido de titânio. Nesta faixa, cerca de 75% das partículas de óxido de titânio estão associadas a hematita. Turrer *et al* (2013) observaram que

o minério de ferro da Serra do Sapo possui um teor de titânio acima dos teores usuais de depósitos do quadrilátero ferrífero e de Carajás, por conta das condições geológicas distintas do processo de formação do depósito. Os maiores teores de óxido de titânio foram verificados na tipologia identificada com IFX, sendo verificado pelos autores uma relevante correlação entre o teor de alumina e de óxidos de titânio nas amostras coletadas.

Ainda no trabalho de Turrer *et al.* (2013) também foi observado que há um aumento do teor de alumina nas faixas mais finas juntamente com o aumento do teor de titânio, principalmente na faixa abaixo de 25 μm , onde estão as maiores proporções destes elementos. Os autores sugeriram que o titânio poderia estar associado a estrutura cristalina da hematita, pois não foi possível identificar minerais portadores de titânio pela técnica utilizada de microscopia eletrônica. No caso deste trabalho, a análise via MLA possibilitou a identificação de uma fase individualizada de óxido de titânio, que provavelmente corresponde ao mineral ilmenita (FeTiO_3). Segundo Budzik (2007), elevados teores de titânio no *pellet feed* pode ser deletério aos processos de redução do óxido de ferro, pois tal elemento pode modificar as propriedades da pelota pela difusão na rede da hematita, resultando na formação de trincas na matriz do aglomerado. Apesar disto, Turrer *et al.* (2013) apuraram que o titânio não prejudicou os ensaios de flotação realizados no seu trabalho, e mesmo que a maior parte do elemento foi recuperado no concentrado, os teores resultantes não foram considerados prejudiciais aos processos subsequentes.

No círculo 2 em vermelho ainda na Figura 5.18 pode-se observar um grão contendo quatro fases minerais aflorantes na sua superfície (gibbsita, micas, argilominerais, apatita e hematita), o que é um evento incomum na faixa de tamanho em estudo. Além disso, pode-se visualizar alguns grãos isolados de óxido de manganês, que apresentam maior frequência de ocorrência nesta faixa entre 150 e 74 μm . A maior parte das partículas de óxido de manganês encontram-se com sua superfície liberada (52,16%), enquanto 34,06% estão em associação com a hematita. Os teores de óxidos de manganês estão similares aos encontrados por Morais *et al.* (2020) para amostras identificadas como IFX e ITX.

Na faixa entre 74 e 25 μm (Figura 5.19) o teor de hematita aumentou para 73,65%, assim como a superfície livre que passou a ser de 97,37%. Já a associação superficial com as partículas de quartzo caiu para 2,08%, mostrando-se como uma faixa de tamanho com alto grau de liberação. Ainda na Figura 5.19 – Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de (-74 μm +25 μm), antes e após o processamento pelo MLA. encontra-se destacado pelo círculo em vermelho um grão de fosfato secundário de alumínio associado a hematita. Segundo Mata *et al.*

(2020), os fosfatos secundários de alumínio são gerados a partir da alteração de rochas contendo apatitas primárias por processos de intemperismo, sendo os principais minerais representantes deste grupo a gorceixita $[\text{BaAl}_3(\text{PO}_4)(\text{PO}_3\text{OH})(\text{OH})_6]$, a goyasita $[\text{SrAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$ e a crandallita $[\text{CaAl}_3(\text{PO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot (\text{H}_2\text{O})]$. O fato de os teores de fosfatos secundários serem maiores do que os teores de apatita, aponta que o minério em questão se encontra com maior grau de alteração, ou seja, um itabirito friável (IF). Tal observação está coerente com *Morais et al.* (2020) que verificaram uma maior frequência de apatita em itabiritos (IT) e principalmente em itabiritos com alto teor de fósforo (ITX) em comparação aos itabiritos friáveis (IF e IFX). Segundo os autores, os elevados teores de P nas amostras ITX se devem a presença de apatita.

Figura 5.18 – Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de (-150 μm +74 μm), antes e após o processamento pelo MLA.

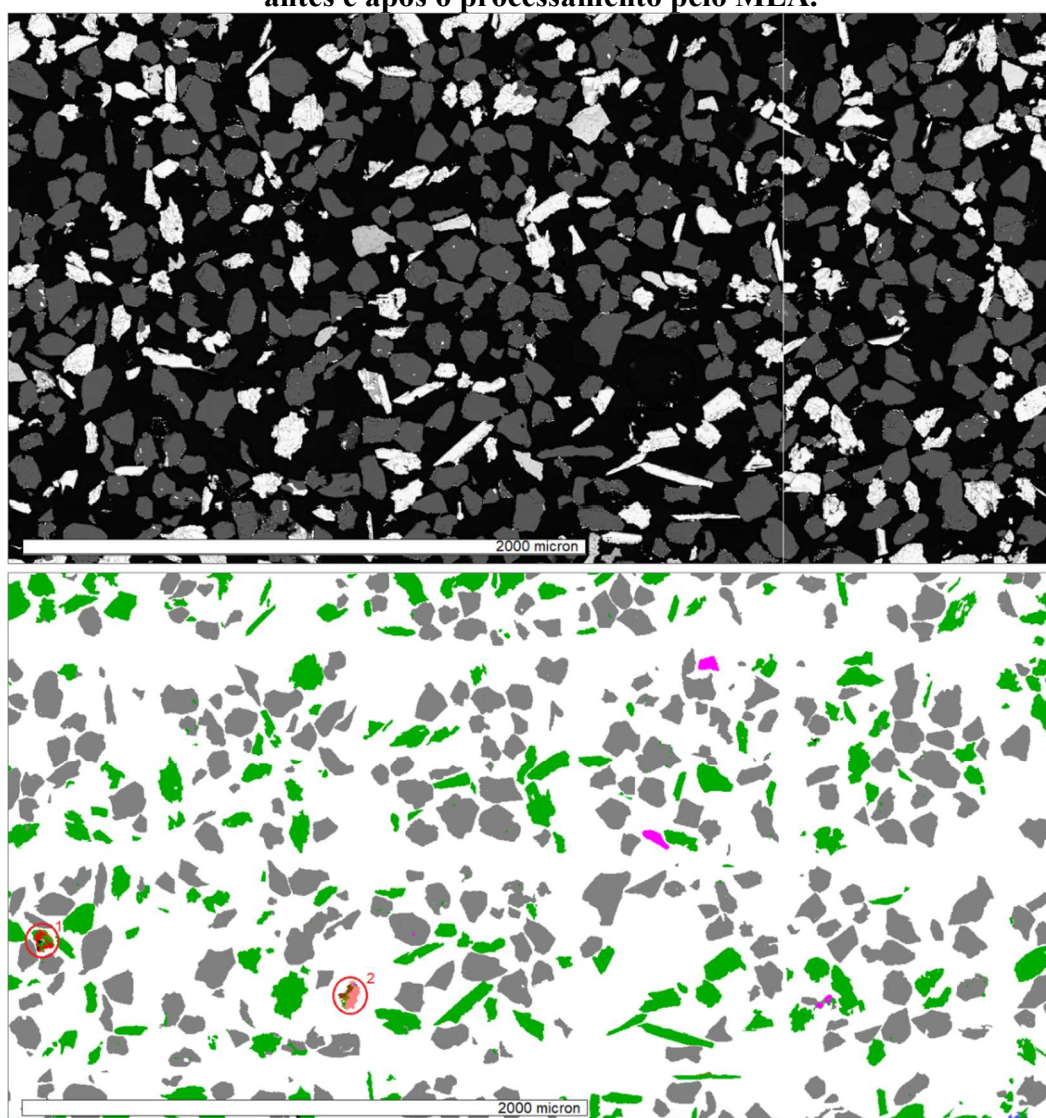
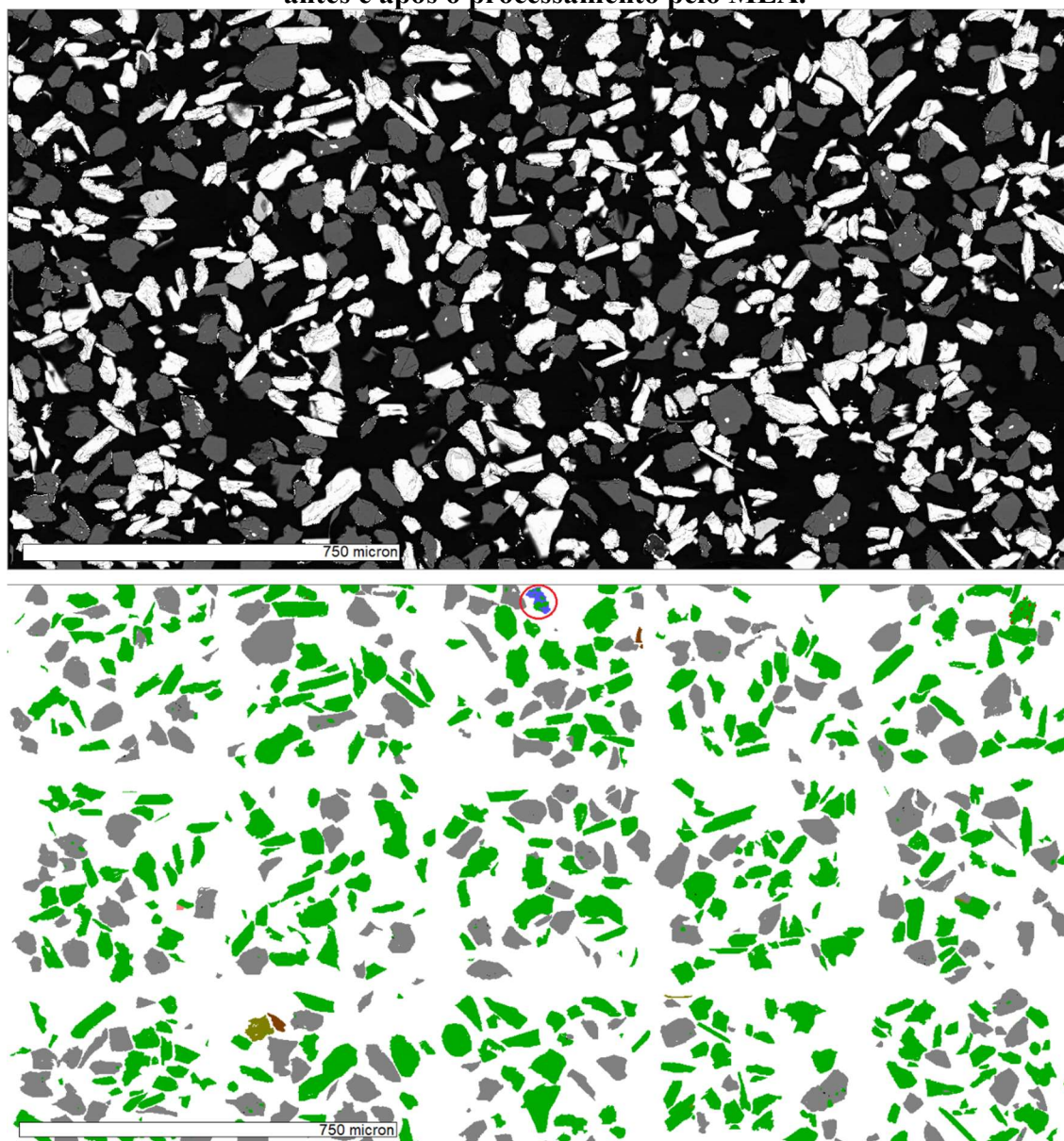
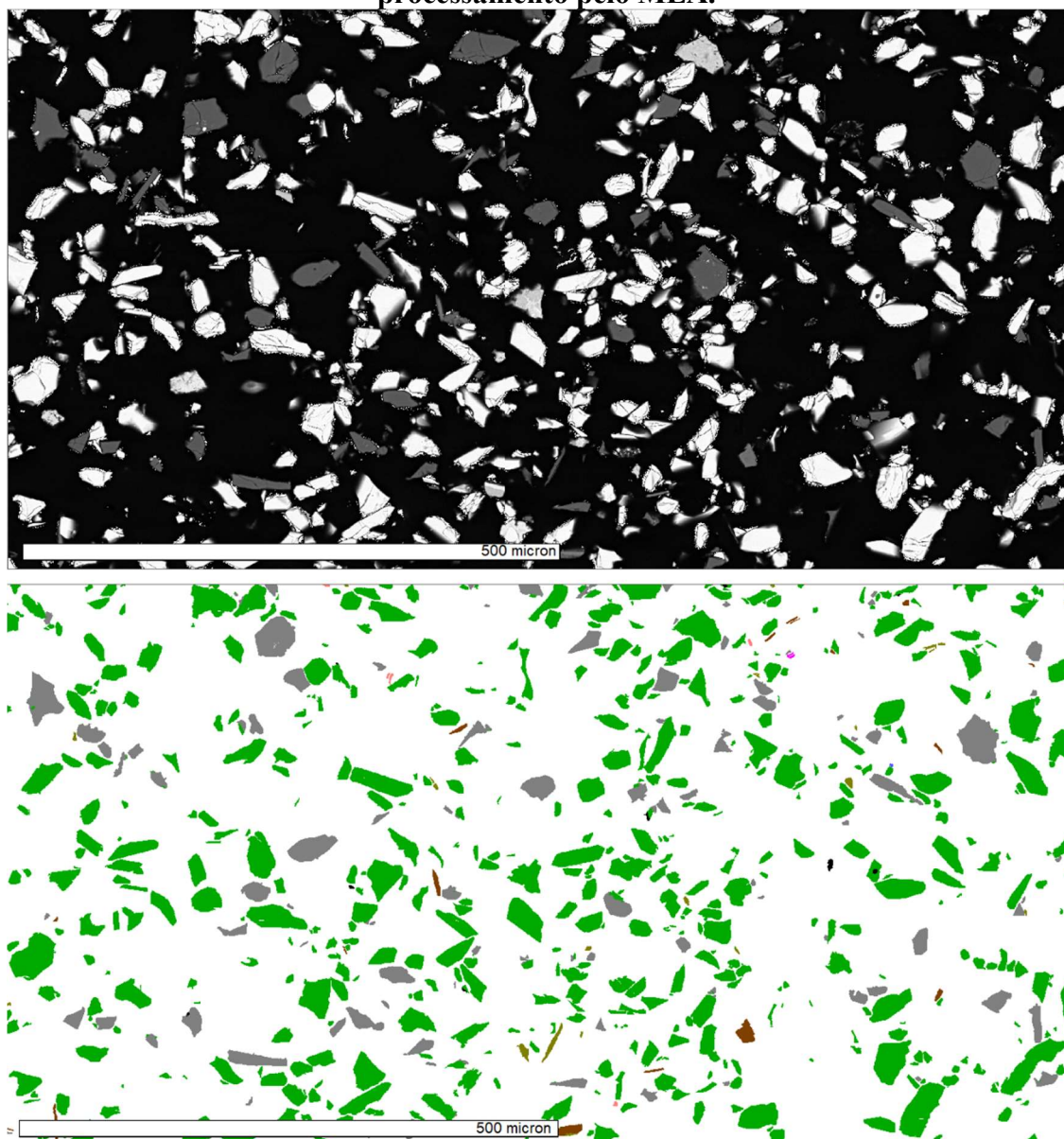


Figura 5.19 – Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de (-74 μm +25 μm), antes e após o processamento pelo MLA.



No grupo de grãos abaixo de 25 μm (Figura 5.20) é visualmente perceptível uma maior frequência de partículas de hematita, alcançando nesta faixa um teor de 86,03%, enquanto há uma queda do teor de quartzo para 12,25%. Já os teores das micas, argilominerais e gibbsita, como esperado, aumentaram nesta faixa, uma vez que estes grupos de minerais tendem a se concentrarem nas frações mais finas. Por isso, os teores de Al_2O_3 são maiores nesta fração, como constatado pela análise granuloquímica. A hematita passou a ter 98,10% de superfície livre e a associação com as partículas de quartzo reduziu para 1,45%.

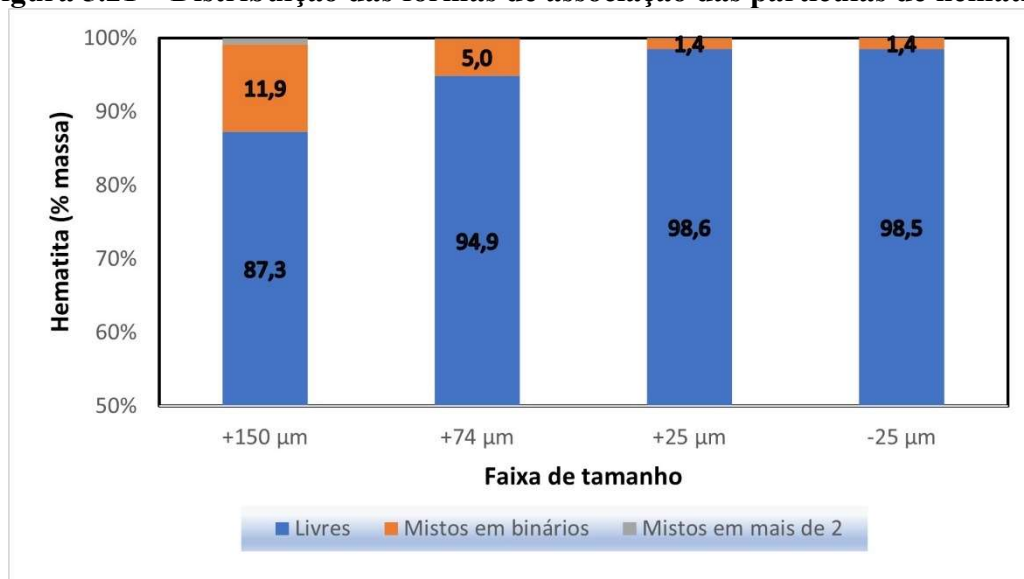
Figura 5.20 – Recortes de fotomicrografias da amostra na faixa de -25 μm , antes e após o processamento pelo MLA.



No gráfico da Figura 5.21 está representado o grau de associação das partículas de hematita com outros minerais em cada faixa de tamanho analisada. A forma de associação foi categorizada como partículas totalmente livres (barras em azul), associação binária com outro mineral (barras em laranja) e associação ternária ou superior (barra em cinza). Neste caso não se avalia a proporção de superfície exposta, como discutido anteriormente, e sim a proporção de partículas que estão livres ou associadas em um mesmo grão. Na faixa acima de 150 μm 87,3% das partículas de hematita estão totalmente livres, enquanto 11,9% estão associados com algum outro mineral no mesmo grão. Em todas as faixas de tamanho a associação ternária ou maior ocorre com uma frequência menor do que 1%. Por isso, a sua correspondente barra de

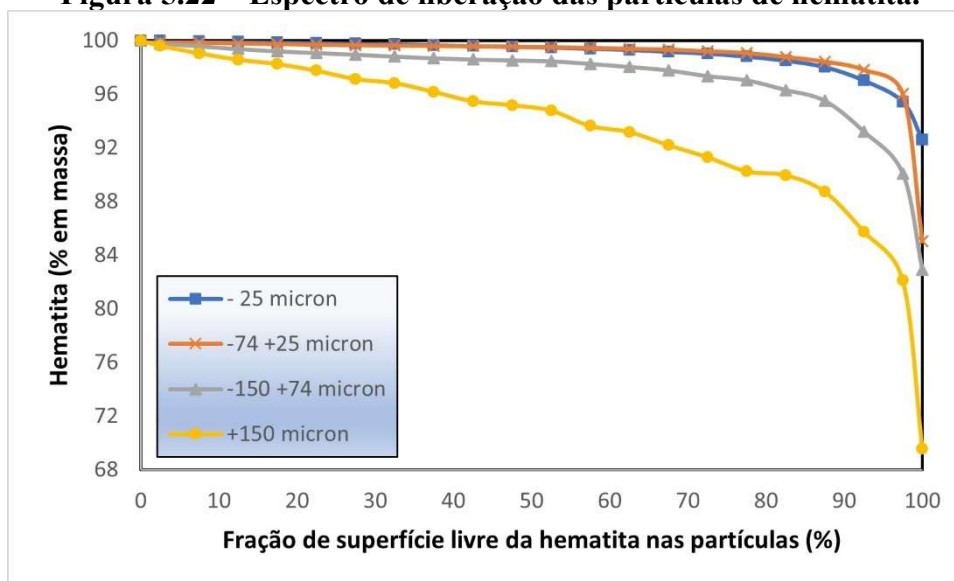
contribuição não pode ser visualizada no gráfico. Na faixa entre 150 e 74 μm a proporção de partículas livres de hematita alcança 94,9% e nas faixas mais finas esta liberação sobe para 98,6%. Portanto, abaixo de 150 μm o minério já apresenta um alto grau de liberação adequado para o processo de flotação, permitindo uma adsorção seletiva do amido na superfície da hematita e da eteramina na superfície do quartzo.

Figura 5.21 – Distribuição das formas de associação das partículas de hematita.



O espectro de liberação da hematita na Figura 5.22 corrobora a constatação do alto grau de liberação do material a partir de 150 μm . Este gráfico permite avaliar a proporção de superfície livre em relação à quantidade de hematita em massa no material analisado (distribuição acumulada no eixo x). Nesta avaliação da liberação, o sistema MLA leva em conta o número de partículas varridas na amostra, ou seja, está relacionado com o número de *frames* analisados. Além disso, o espectro de liberação pode ser avaliado também em função da composição, ou seja, neste caso é considerado a composição mineralógica mássica da partícula e não se o mineral em estudo está livre na borda da partícula. Neste trabalho optou-se por gerar o espectro por superfície livre, já que os resultados de ambos os métodos foram bastante similares. Pode-se avaliar pela Figura 5.22 que 80% ou mais da hematita na faixa acima de 150 μm está com 89,95% da superfície exposta, enquanto na faixa entre 150 e 74 μm a superfície livre de 80% da hematita se eleva para 96,32%.

Figura 5.22 – Espectro de liberação das partículas de hematita.



Carioca e Brandão (2018) analisaram amostras de quatro minérios itabiríticos do quadrilátero ferrífero com distintas complexidades microestruturais nas faixas de tamanho $-500 +300 \mu\text{m}$ e $-300 +212 \mu\text{m}$. A liberação foi analisada em função das partículas de quartzo, tanto pelo método da composição quanto pelo de superfície livre. Foi verificado que em três amostras o quartzo se encontra com liberação acima de 90% e, em apenas uma amostra, a liberação cai para 60% devido à alta associação com hematita e goethita. Mesmo que no presente trabalho a liberação foi analisada em função da hematita e não do quartzo, pode-se inferir que, no geral, os minérios itabiríticos do quadrilátero ferrífero estão com maior grau de liberação em faixas de tamanhos maiores em comparação ao minério da Serra do Sapo.

Já Rodrigues e Brandão (2017) verificaram também que o grau de liberação está correlacionado com o requerimento energético na moagem. Foram estudadas pelos autores três amostras do minério de ferro da empresa Samarco, com diferentes índices de compacidade. A amostra com menor requerimento enérgico na moagem (3,0 kWh/t) foi a que apresentou maior grau de liberação do quartzo de 84,1% na malha acima de 150 μm . Por outro lado, o grau de liberação do minério com maior dificuldade na moagem (11,3 kWh/t) foi de apenas 30,9%. No primeiro caso, o minério era classificado como friável, enquanto no segundo caso se tratava de um minério compacto que, como consequência, dificultava o processo de moagem a uma adequada liberação das espécies minerais.

5.6 Teor de lipídeos dos depressores

Os teores de lipídeos obtidos para as fontes botânicas em estudo e seus respectivos amidos estão expressos na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 – Teores de lipídeos (%) dos depressores em estudo.

Tipo de depressor	Teor de lipídeos (%)
Farinha de sorgo	2,780 ± 0,057
Farinha de milho	6,730 ± 0,880
<i>Gritz</i> de milho	1,253 ± 0,113
Amido de sorgo	0,116 ± 0,004
Amido de milho	0,457 ± 0,001

O *gritz* de milho apresentou um teor de lipídeos mais baixo em comparação com as farinhas de sorgo e milho. Conforme mencionado por Paes (2006), o grão integral de milho normalmente possui cerca de 4% de óleo, sendo que a maior parte desse óleo está concentrada no gérmen. No processo de fabricação do *gritz*, o gérmen é removido por meio da degerminação, o que não ocorreu com os grãos de sorgo e milho utilizados neste estudo.

O teor de lipídeos encontrado na farinha de sorgo se aproxima dos resultados obtidos por Mattos (2015), que relatou um teor de 2,55% para a mesma variedade granífera. Esses valores são inferiores aos típicos encontrados no milho integral, pois no caso do sorgo, o gérmen, que é a principal fonte de lipídeos, representa uma parcela menor do grão em comparação ao grão de milho, como mencionado por BeMiller e Whistler (2009). Portanto, a introdução de uma etapa de degerminação no processo de produção da farinha de sorgo poderia reduzir o teor de lipídeos para um valor semelhante ou até inferior ao do *gritz* de milho. Isso, por sua vez, poderia ter um impacto positivo no desempenho da farinha de sorgo como depressor no processo de flotação, porém podendo encarecer o processo de produção.

Os amidos extraídos do sorgo e do milho apresentaram teores de lipídeos significativamente mais baixos em comparação com as farinhas. Isso ocorre porque, durante o processo de extração, o amido proveniente do endosperma do grão é separado do resíduo de gérmen enriquecido em óleo. Em um estudo realizado por Udachan *et al.* (2012), diferentes variedades de amido de sorgo analisadas demonstraram teores de lipídeos variando entre 2,30% e 2,80%, valores consideravelmente mais altos do que os encontrados neste trabalho. Esses

resultados sugerem que o procedimento de extração do amido utilizado foi eficaz em produzir um amido com alto grau de pureza.

A farinha de milho apresentou um teor de lipídeos bem superior aos demais reagentes, o que muito provavelmente poderá prejudicar a espumação no processo de flotação. Além disso, foi cogitado a hipótese de que a grande quantidade de óleo poderá ser convertida em sabões de ácidos graxos pelo NaOH remanescente do procedimento de gelatinização (hidrólise alcalina). Os ácidos graxos saponificados atuam como coletores da hematita, podendo, desta forma, reduzir a recuperação mássica e de Fe no concentrado. Entretanto, Costa (2012) verificou em seu estudo que óleos vegetais amazônicos só eram saponificados de forma satisfatória em altas temperaturas, ou seja, para confirmar a última hipótese seria necessário medir os índices de acidez e saponificação do óleo de milho. A proporção de lipídeos residuais no amido de milho também se mostrou bem superior ao encontrado para o amido de sorgo, justamente por ser produzida de uma farinha mais enriquecida nestas substâncias.

No estudo de Sousa (2019) foi encontrado um teor de lipídeos de 13,20% para a farinha de milho, aproximadamente o dobro do valor obtido na farinha do presente estudo. Entretanto, segundo Shobana *et al.* (2013) o teor de lipídeos do milho pode apresentar uma ampla faixa de variação, dependendo da variedade produzida, das condições de cultivo, características do solo, clima e regime de chuvas. Os autores relatam que o milho pode apresentar teores entre 1,5 e 14,7%.

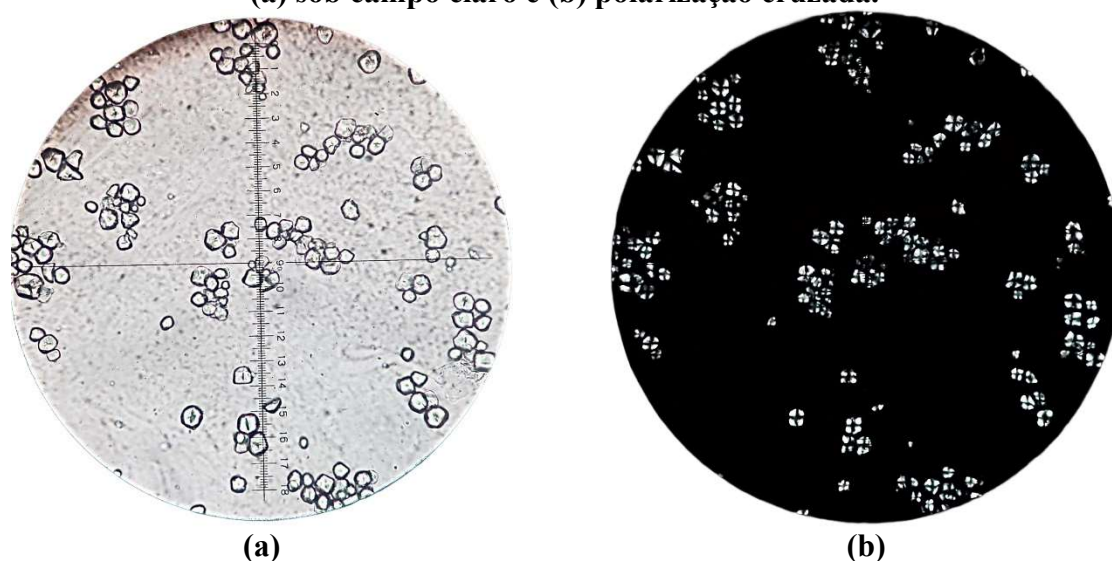
5.7 Microscopia ótica do amido de sorgo

Foram realizadas observações dos grânulos de amido de sorgo em diversas condições de gelatinização por meio do microscópio ótico de luz polarizada. As imagens obtidas, tanto sob luz de campo claro quanto com polarização cruzada, estão disponíveis nas Figuras 5.23, 5.24, 5.25, 5.26, 5.27 e 5.28. Cada unidade das escalas graduadas representadas nas imagens corresponde a 40 μm .

A Figura 5.23a é o resultado da observação da suspensão dos grânulos de amido em água sem adição de NaOH. De forma geral, os mesmos se apresentam com uma morfologia oval a arredondada, aspecto este também observado por Silva *et al.* (2018a) para a mesma espécie de amido de sorgo. Conforme mencionado por Joye (2019), os grânulos do amido de sorgo se situam na faixa entre 4 e 25 μm , enquanto os grânulos observados neste estudo se encontram majoritariamente abaixo de 40 μm .

Na imagem com polarização cruzada (Figura 5.23b) é possível observar com clareza, na parte central dos grânulos, as características estruturas em forma de cruz de malta, também conhecidas como *hilum*. Essa região concentra uma quantidade significativa de água dentro do grânulo e possui um alto grau de orientação molecular devido à semicristalinidade do amido, o que resulta no efeito de birrefringência (JOYE, 2019). A distinção proeminente dessas estruturas nos grânulos indica que os mesmos estão preservados e intactos, ou seja, não passaram por nenhum processo de alteração estrutural.

Figura 5.23 – Imagens dos grânulos de amido sem gelatinização via microscopia ótica: (a) sob campo claro e (b) polarização cruzada.



A partir da Figura 5.24, iniciou-se o processo de adição da solução de NaOH ao amido, resultando em uma proporção de 12,5 partes de amido para 1 parte de NaOH em massa, o que representa a menor dosagem de NaOH testada. Nessa condição, observou-se pouca diferença em relação ao amido sem NaOH. As cruces de malta ainda permaneceram bastante evidentes, bem como os grânulos intactos. Apenas alguns grânulos, principalmente localizados no lado direito das imagens, sofreram certo grau de inchamento e solubilização parcial, indicando um início de gelatinização, porém, insuficiente para uma solubilização mais significativa do amido. Este efeito foi perceptível durante a tentativa de gelatinização, uma vez que não houve mudança na viscosidade da solução, que manteve o mesmo aspecto opaco da suspensão original.

Na Figura 5.25, houve um aumento na dosagem de NaOH, reduzindo a razão de amido: NaOH para 10:1. Nessa dosagem, observou-se uma maior quantidade de grânulos apresentando perda parcial de sua estrutura organizada. Isso se deve à extinção gradual das cruces de malta, o que resultou em um maior grau de inchamento e solubilização. No entanto, a maior parte dos

grânulos permaneceu intacta, indicando que ainda não foi aplicada uma dosagem suficiente de NaOH para a gelatinização completa do amido.

Figura 5.24 – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 12,5:1): (a) via microscopia ótica sob campo claro e (b) polarização cruzada.

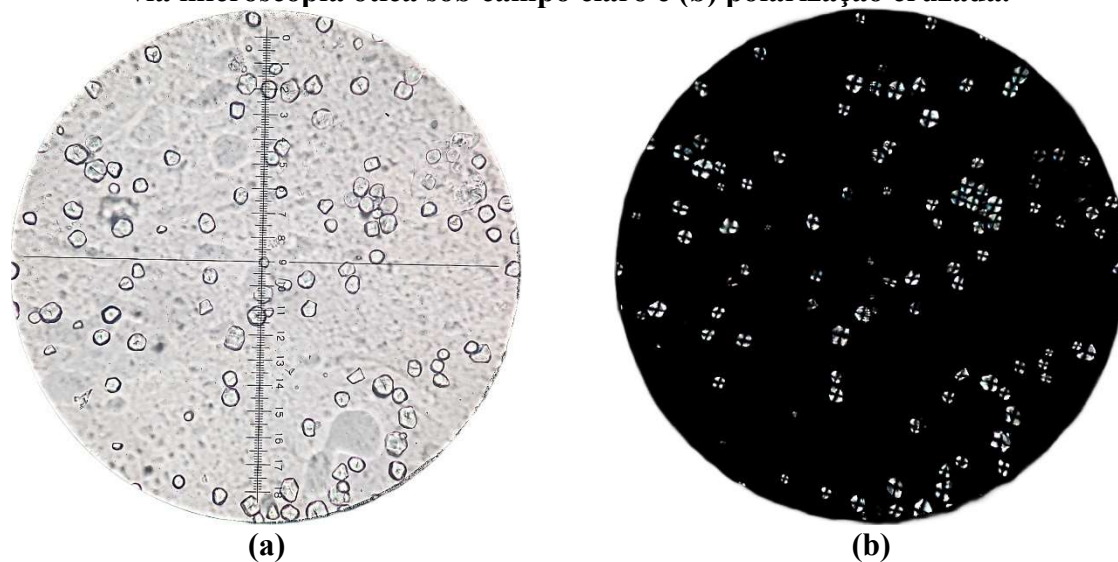
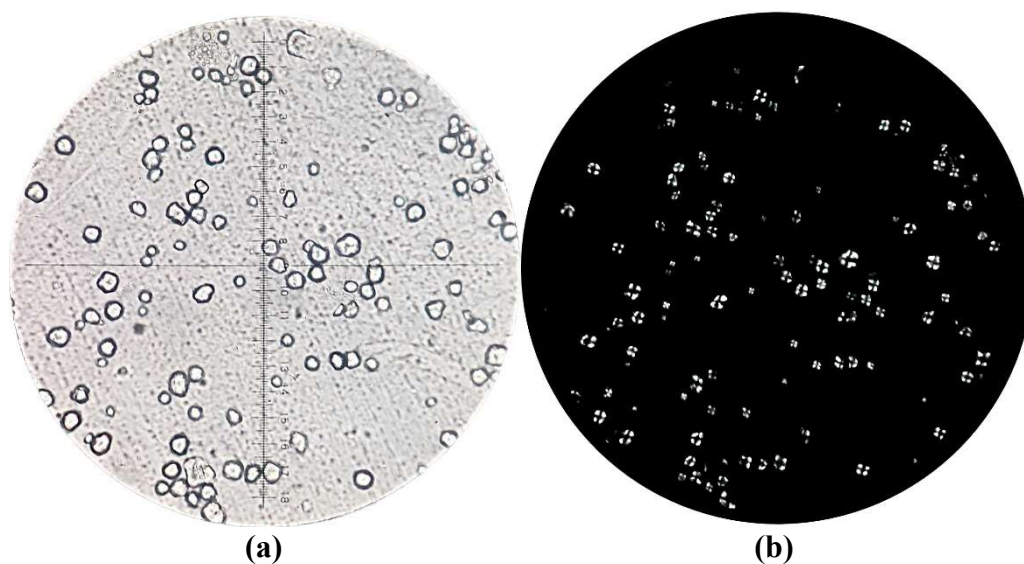


Figura 5.25 – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 10:1): (a) via microscopia ótica sob campo claro e (b) polarização cruzada.

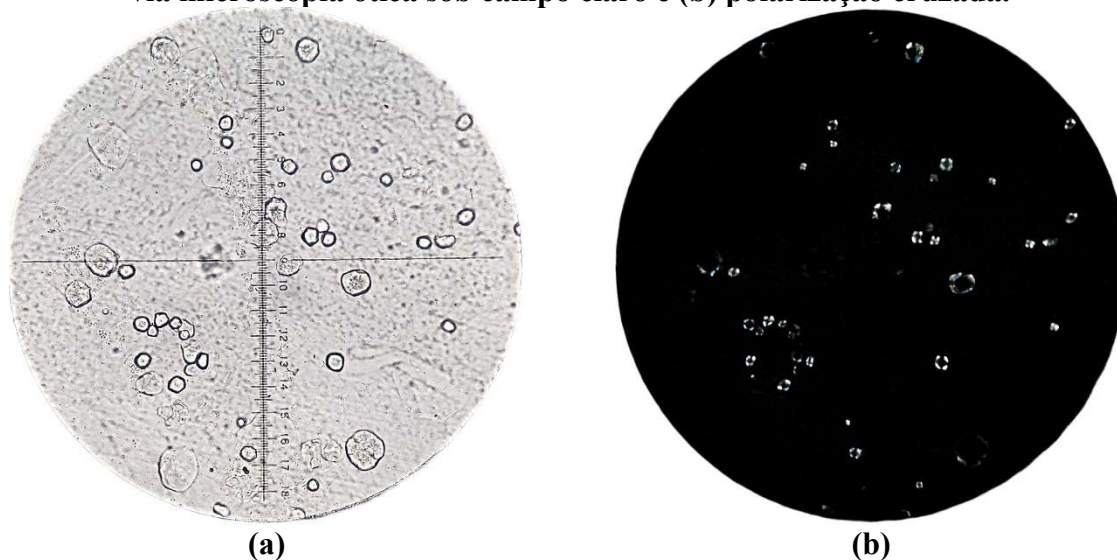


Já na condição representada pela Figura 5.26, em que a dosagem de NaOH foi aumentada para uma proporção de 7,5:1, verificou-se uma perceptível alteração no aspecto dos grânulos, que apresentaram uma extinção mais acentuada das cruzes de malta e conseqüente organização estrutural dos grânulos. A partir desta dosagem, tornou-se evidente uma mudança

reológica mais marcante na solução resultante, com um aumento perceptível na viscosidade, conferindo à pasta de amido um aspecto mais gelatinoso. Isso ocorreu devido a um inchamento mais acelerado dos grânulos, acompanhado de uma quebra mais intensa das ligações de hidrogênio, que progrediu até a lixiviação da amilose para a fase aquosa.

Em outras palavras, o amido começou a gelatinizar mais significativamente, resultando em uma pasta de amido mais espessa e viscosa. Essa observação sugere que a dosagem de NaOH utilizada nesse ponto foi suficiente para iniciar um processo mais avançado de gelatinização do amido de sorgo. Ainda assim, a dosagem em questão foi insuficiente para gelatinizar por completo o reagente, uma vez que ainda havia uma certa quantidade de grânulos remanescentes que permaneceram preservados.

Figura 5.26 – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 7,5:1): (a) via microscopia ótica sob campo claro e (b) polarização cruzada.



Aumentando a dosagem de NaOH até atingir uma proporção de 5:1, como ilustrado na Figura 5.27, obteve-se uma pasta de amido que demonstrou a extinção completa das cruzes de malta em todos os grânulos. Isso indica que essa dosagem foi suficiente para gelatinizar completamente o amido de sorgo. Na imagem de campo claro, ainda é possível observar apenas um grânulo inchado com certo grau de integridade, além do contorno do "fantasma" da estrutura original de alguns grânulos que já estão em um estágio avançado de inchamento e solubilização. É importante ressaltar que essa proporção de 5:1 corresponde à dosagem padrão de NaOH aplicada industrialmente na gelatinização do depressor, o que significa que o procedimento padrão é capaz de gelatinizar adequadamente o amido de sorgo.

A última adição de NaOH, até atingir a proporção de 2,5:1, conforme observado na Figura 5.28, resultou em uma pasta de amido totalmente gelatinizada, sem nenhum resquício dos grânulos originais do amido. A consistência da pasta observada nessa condição apresentou uma viscosidade ainda mais elevada do que na condição anterior, refletindo a solubilização total dos constituintes do amido na solução.

É interessante notar que os resultados obtidos neste trabalho são consistentes com estudos anteriores. Maher (1983) observou que a gelatinização do amido de sorgo se iniciava com uma razão de 10,6 partes de amido para uma parte de NaOH e concluía no intervalo entre 7,1:1 e 5,3:1, o que está em conformidade com os resultados aqui encontrados. Além disso, o autor observou que a gelatinização do amido de milho convencional, proveniente de grãos do tipo farináceo, também ocorreu em patamares de dosagem de NaOH semelhantes ao amido de sorgo.

Yang *et al.* (2013) relacionaram a solubilidade de diferentes espécies de amido de milho ao pH resultante das soluções após a gelatinização. Eles observaram que altas taxas de solubilidade foram alcançadas em pH 13 ou superior. Nas dosagens de NaOH testadas neste trabalho, as soluções de amidos de sorgo gelatinizados nas razões de 2,5:1 e 5:1 apresentaram valores de pH entre 13 e 13,5, o que de fato resultou em altas taxas de solubilidade, como demonstrado pelas imagens da microscopia. Com uma razão de 7,5:1, o pH situou-se entre 12,9 e 13, apresentando visualmente uma solubilidade um pouco menor do que nas duas condições anteriores. Na razão de 10:1, o pH diminuiu ligeiramente para intervalos entre 12,7 e 12,8, enquanto na razão de 12,5:1 o pH foi reduzido para uma faixa entre 12,1 e 12,3, o que resultou em uma queda significativa na solubilidade observada pela inspeção visual. Além disso, Yang *et al.* (2013) verificaram que a solubilidade da pasta de amido praticamente duplicava aumentando o pH da gelatinização de 12 para 13.

Em suma, os resultados da microscopia óptica indicam que o amido pode atuar como um depressor mais eficaz na flotação quando sua preparação é realizada com razões de amido para NaOH iguais ou menores que 7,5:1, uma vez que a partir desse ponto ocorre uma gelatinização mais intensa do depressor.

Figura 5.27 – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 5:1): (a) via microscopia ótica sob campo claro e (b) polarização cruzada.

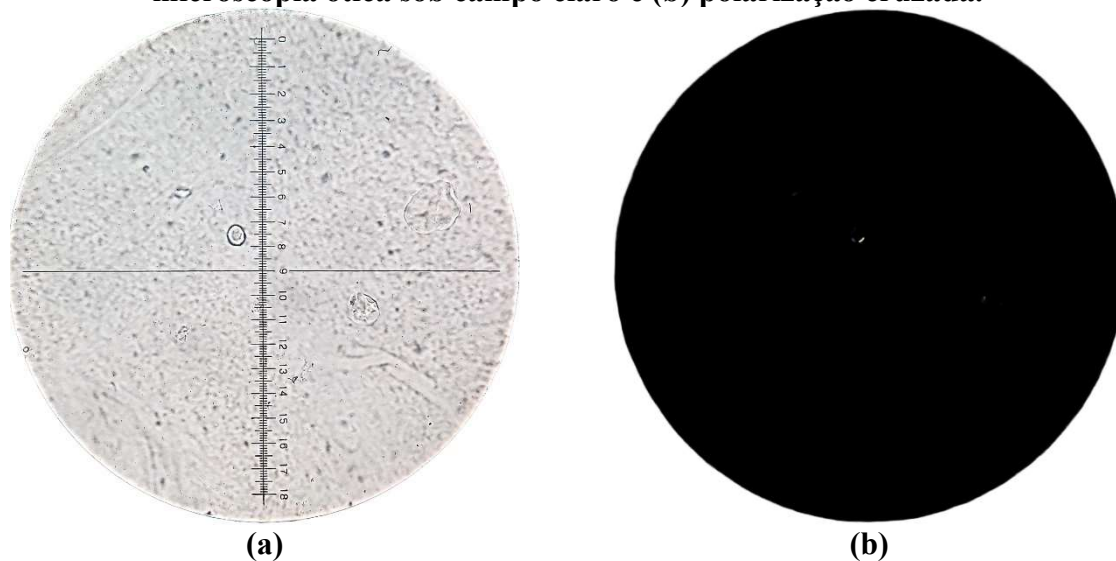
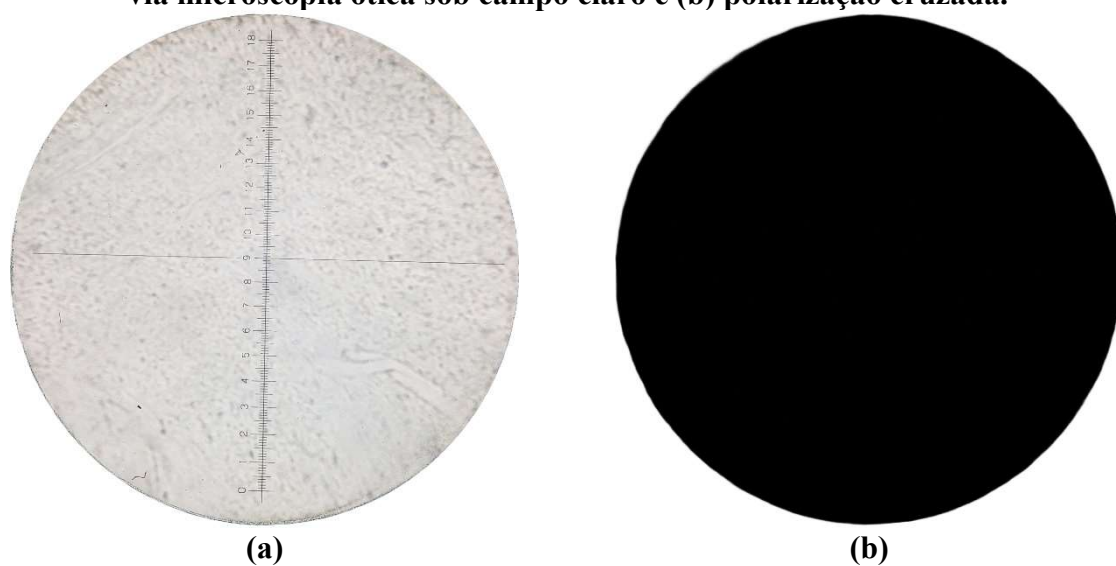


Figura 5.28 – Imagens dos grânulos de amido gelatinizados (amido:NaOH – 2,5:1): (a) via microscopia ótica sob campo claro e (b) polarização cruzada.



5.8 Resultados da flotação

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nas etapas de flotação em bancada, conforme planejado para este trabalho. Após cada ensaio de flotação o concentrado permanente na cuba deveria ser filtrado para possibilitar uma secagem adequada na estufa. Como o Laboratório de Flotação do LaMPPMin não possuía um filtro apropriado

para desaguar esta quantidade de material durante o período de realização dos testes, optou-se pelo desaguoamento via decantação e posterior sifonamento da água.

Foi verificado em testes preliminares que a velocidade de decantação natural das partículas de minério em proveta é insuficiente para permitir uma rotina satisfatória de ensaios de flotação e, portanto, foi conduzido testes exploratórios de floculação. Dentre os floculantes avaliados, o Flotador FL 7130 da Clariant® foi o que apresentou os melhores resultados para este minério. Ventura (2018) também verificou que o Flotador FL 7130 foi o floculante mais adequado para o minério de ferro estudado pelo autor. As melhores condições observadas para floculação utilizando este reagente foi com uma dosagem de 40 g/t em pH entre 3,0 e 3,5. Este procedimento de adição do floculante nestas condições se tornou padrão após cada ensaio de flotação.

5.8.1 Propriedades da água

As propriedades da água utilizada nos ensaios de flotação foram avaliadas para verificar se podem ter influência nos resultados obtidos. É importante lembrar que a água é proveniente do sistema de abastecimento público de Catalão-GO, responsável pelo fornecimento para o LaMPPMin. Os dados de pH da água coletados ao longo do período em que foram realizados os ensaios resultaram em um valor médio de $6,93 \pm 0,23$. Em nenhum dia de execução dos testes, foram verificados valores anormais de pH, sendo o valor máximo medido de 7,32 e o mínimo de 6,69. Esses valores estão em conformidade com o Art. 39 da Portaria nº 2914 de 2011 do Ministério da Saúde (BRASIL, 2011), que recomenda que o pH da água seja mantido na faixa entre 6,0 e 9,5 para os sistemas de distribuição municipais.

A análise de concentração de íons da água utilizada foi realizada por Pacheco (2021), que na época fazia parte do grupo de pesquisa do LaMPPMin. Seu trabalho tinha como objetivo analisar a influência dos íons na flotação de calcita. Como grande parte dos ensaios do presente trabalho foi executada naquela época, com a mesma água, os dados coletados por Pacheco (2021) também foram utilizados aqui.

Foram quantificadas as concentrações dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} utilizando um fotômetro multiparâmetro de bancada. Vale ressaltar que não foi analisada a concentração de Mn^{2+} . No entanto, Cruz e Lima (2015) verificaram, em seus ensaios de flotação em bancada com minério de Fe, que o aumento da concentração de Mn^{2+} na polpa teve pouca influência na

qualidade do concentrado. A Tabela 5.6 apresenta as concentrações dos íons analisados (mg/L) na água por Pacheco (2021).

Tabela 5.6 – Concentração dos íons na água de torneira utilizada nos ensaios de flotação.

Concentrações	Ca ²⁺	Mg ²⁺	PO ₄ ³⁻
mg/L	180	5	0

Fonte: adaptado de Pacheco (2021).

Pode ser observado que a concentração de Mg²⁺ detectada foi baixa, além de não ter sido identificados íons de PO₄³⁻. Dessa forma, é provável que a baixa concentração desses íons não tenha influenciado os resultados da flotação. No entanto, a concentração de Ca²⁺ é relativamente alta, o que configura a água como moderadamente dura (BRASIL, 2011).

Segundo Scott e Smith (1993), os cátions de Ca²⁺ competem com as espécies iônicas da amina pelos sítios aniônicos na superfície do quartzo. Isso resulta na redução da flotabilidade do mineral e na contaminação do concentrado de Fe. Estudos como o de Pinheiro *et al.* (2010) também corroboram essa influência. Eles observaram um aumento de até 84% na flotabilidade do quartzo, utilizando amina como coletor em pH acima de 8, ao comparar a flotação com água de alta dureza (> 250 mg/L CaCO₃) e água tratada (< 20 mg/L CaCO₃).

Outra pesquisa realizada por Cruz (2015), com testes de flotação em bancada utilizando amina como coletor e amido como depressor em pH 10,5, com um minério de Fe do quadrilátero ferrífero, verificou que o aumento da dosagem dos sais CaCl₂ e MgCl₂ adicionados a polpa resultava no incremento da recuperação em massa no concentrado, mas também impactava na diminuição do teor de Fe e aumento no teor de SiO₂. A partir de uma concentração de 600 g/t de CaCl₂ e MgCl₂, o teor de Fe caiu de 64,5% para 45%, enquanto o teor de SiO₂ subiu de 3% para 30%. O autor atribuiu esse efeito à formação e posterior adsorção de hidroxí-complexos dos cátions, principalmente das espécies CaOH⁺ e MgOH⁺, na superfície da ganga silicatada.

De fato, os resultados obtidos nos ensaios de flotação deste trabalho podem ter sido influenciados em algum grau pela concentração de Ca²⁺ na água utilizada. Essa hipótese é plausível, considerando a influência desse íon na flotação do quartzo e sua interação com os reagentes utilizados no processo.

Para confirmar essa hipótese, seria necessário realizar testes adicionais utilizando água destilada ou desmineralizada para fins de comparação dos resultados. Isso permitiria isolar o efeito específico da concentração de Ca²⁺ na água e entender melhor sua influência nos resultados da flotação. No entanto, como todos os ensaios foram realizados com água da torneira, ainda é válido comparar os resultados obtidos entre eles. Essa comparação pode

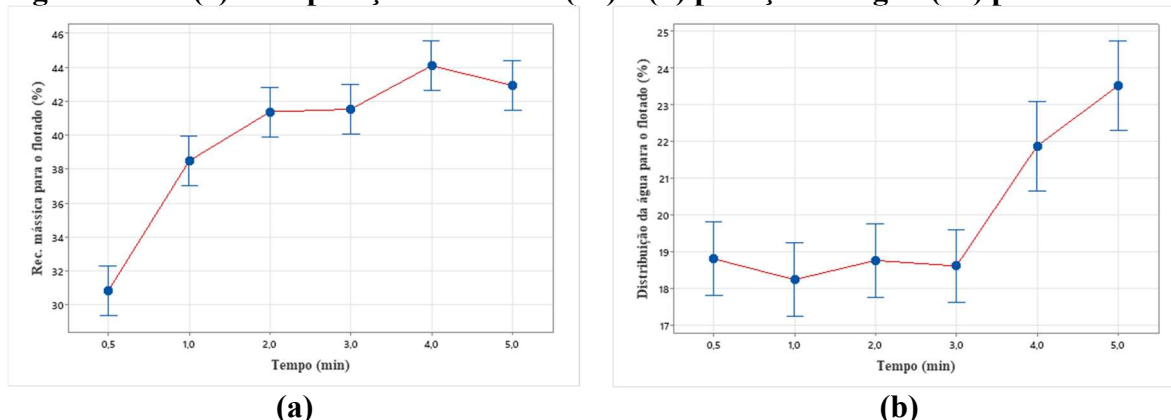
fornecer informações relevantes sobre as variações nos resultados devido a outros fatores, como as mudanças nas dosagens de reagentes, tipo de reagente, tempo de flotação e pH, que é o intuito deste trabalho.

Dessa forma, a sugestão de executar ensaios futuros com diferentes tipos de água, como água de processo ou água destilada, é válida e poderia enriquecer ainda mais a compreensão dos efeitos da concentração de íons na água na flotação do minério em questão.

5.8.2 Primeira etapa: variação do tempo de flotação

Inicialmente, foram realizados ensaios com variação apenas do tempo de flotação, com seis níveis distintos, empregando os reagentes e as condições padrões para flotação *rougher* (Flotigam 7500 e *gritz* de milho). Na Figura 5.29, encontram-se representadas as recuperações em massa (%) e as partições de água (%) para o flotado. Vale ressaltar que a partição leva em consideração o somatório da água de condicionamento, de diluição e de ajuste de nível, ou seja, considera toda a água utilizada no ensaio.

Figura 5.29 – (a) Recuperação em massa (%) e (b) partição de água (%) para o flotado.



A análise de variância revelou que, para ambas as respostas, o valor-p é menor que 0,05, indicando, assim, que o tempo de flotação exerce um papel significativo tanto na recuperação mássica quanto na partição de água para o flotado, dentro do intervalo estudado. A recuperação mássica apresenta um aumento proeminente até o tempo de dois minutos, passando de $30,82 \pm 1,27\%$ em 0,5 minutos para $41,36 \pm 0,47\%$ em 2 minutos. Posteriormente, a recuperação tende a se estabilizar, alcançando o valor máximo de $44,09 \pm 1,60\%$ em quatro minutos.

A cinética de flotação demonstra ser mais intensa nos primeiros instantes do processo, devido à maior saturação das partículas de quartzo previamente hidrofobizadas pela adsorção eletrostática das moléculas de eteramina. Esse fato aumenta a probabilidade de colisão entre as

partículas e as bolhas nos estágios iniciais, resultando em maior flotabilidade do material até a camada de espuma e, conseqüentemente, uma maior recuperação em massa. Ademais, as partículas mais finas de hematita mostram-se mais susceptíveis ao arraste mecânico pelas partículas mais grosseiras até a camada de espuma, devido à maior saturação de sólidos nesse momento, o que contribui para o aumento da recuperação mássica.

A Tabela 5.7 apresenta os resultados obtidos através do método de Tukey, juntamente com os respectivos agrupamentos. Nesse contexto, ensaios que compartilham a mesma letra no agrupamento indicam que não há diferença estatisticamente significativa entre eles. Dessa forma, é possível observar que a recuperação mássica se estabiliza após 2 minutos de flotação.

Tabela 5.7 – Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.

Recuperação em massa (%)			Partição da água (%)		
Tempo (min)	Média (%)	Agrupamento	Tempo (min)	Média (%)	Agrupamento
0,5	30,82	C	0,5	18,80	B
1,0	38,47	B	1,0	18,23	B
2,0	41,36	A B	2,0	18,75	B
3,0	41,52	A B	3,0	18,60	B
4,0	44,09	A	4,0	21,88	A
5,0	42,92	A	5,0	23,52	A

Esse fenômeno ocorre devido à redução gradual da porcentagem de sólidos ao longo do processo, o que diminui a probabilidade de colisões, ao mesmo tempo que a concentração das moléculas de coletor disponíveis para a adsorção nas superfícies minerais também decai com o tempo. Ademais, à medida que a flotação avança, os sólidos remanescentes passam a ser compostos por uma maior concentração de partículas mistas de quartzo e hematita, bem como partículas fracamente hidrofobizadas. Isso reduz a probabilidade de adesão desses materiais e, conseqüentemente, seu transporte para a camada de espuma.

Barbosa e Baltar (2012) conduziram ensaios de flotação em bancada de quartzo, utilizando amina como coletor na dosagem de 20 g/t. Eles também constataram que a recuperação do mineral no flotado alcançava uma estabilização após dois minutos de flotação, empregando um material com tamanho acima de 38 μm ($d_{50} = 42\mu\text{m}$). No entanto, a recuperação apresentou considerável queda ao flotar quartzo com granulometria mais fina, abaixo de 38 μm ($d_{50} = 17 \mu\text{m}$), resultando em uma menor velocidade de flotação. Os autores atribuíram essa redução de flotabilidade ao elevado consumo de coletor requerido por partículas finas ou

ultrafinas. Foi observado que, neste caso, o aumento do tempo de flotação e da concentração do coletor atenuaram o efeito de baixa recuperação. Contudo, esse efeito não se configura como um problema para o minério de ferro em estudo, uma vez que o mesmo foi previamente deslamado, resultando em um d_{50} de 47 μm , conforme evidenciado na curva de distribuição granulométrica do material (Figura 5.1).

Já a partição de água para o flotado permanece estável até o período de três minutos ($18,60 \pm 1,23\%$), conforme pode ser observado na Figura 5.29b e na Tabela 5.7. A partir dos quatro minutos, ocorre um aumento da proporção de água encaminhada para o flotado, atingindo um valor médio máximo de $23,52 \pm 2,13\%$ em cinco minutos. Este fenômeno foi notado durante a realização dos ensaios, uma vez que, a partir dos 3 minutos, a espuma começava a se extinguir e o transbordo da cuba consistia basicamente em água com uma baixa porcentagem de sólidos, o que está em conformidade com a estabilização da recuperação mássica. Através da inspeção visual, foi possível verificar que a exaustão da espuma geralmente ocorria próximo aos quatro minutos de experimento.

Dando continuidade à análise do tempo de flotação, na Figura 5.30 estão representados os teores e as recuperações de Fe (%) no concentrado em função do tempo. A análise de variância revelou que em relação ao teor de Fe, o valor-p é menor que 0,05, enquanto que para a recuperação o valor-p é maior, ou seja, o tempo de flotação exerce um papel significativo na resposta do teor de Fe no concentrado, mas não tem influência na recuperação, dentro do intervalo estudado. Portanto, o método de Tukey comparando teste a teste (

Tabela 5.8) só foi realizado para o teor de Fe.

Figura 5.30 – Influência do tempo de flotação no teor de Fe (%): (a) no concentrado e (b) na recuperação metalúrgica.

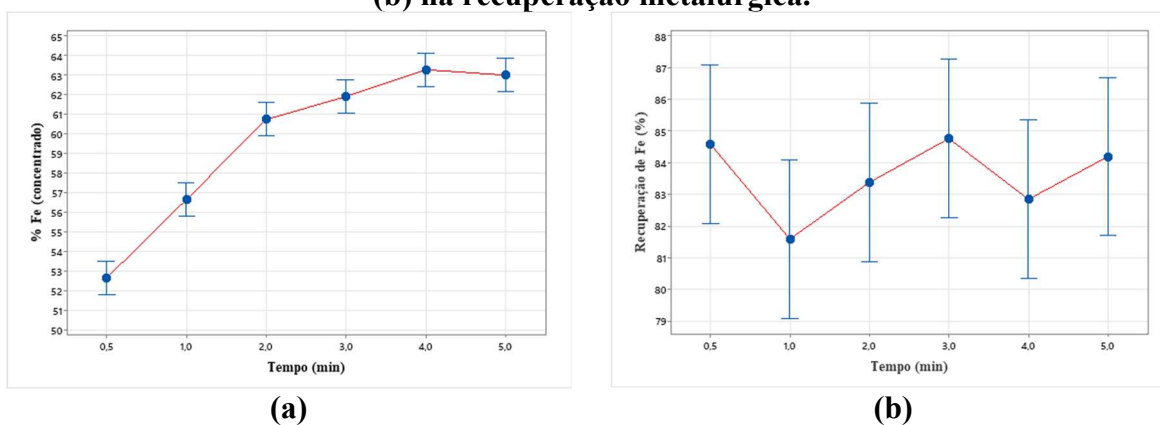


Tabela 5.8 – Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.

Teor de Fe no concentrado (%)		
Tempo (min)	Média (%)	Agrupamento
0,5	52,63	D
1,0	56,64	C
2,0	60,74	B
3,0	61,91	A B
4,0	63,28	A
5,0	63,00	A

O teor de Fe apresenta um aumento mais acentuado até o período de dois minutos, passando de $52,63 \pm 0,54\%$ em 0,5 minuto para $60,74 \pm 0,69\%$ em dois minutos. A partir de três minutos, o teor de Fe começa a se estabilizar, alcançando um máximo de $63,28 \pm 0,60\%$ em quatro minutos, com uma pequena diminuição em cinco minutos. O comportamento da curva de teor de Fe (Figura 5.30a) assemelha-se ao apresentado pela recuperação mássica no flotado (Figura 5.29a). À medida que o tempo de flotação aumenta, a recuperação em massa no flotado também aumenta e atinge uma estabilização a partir de um ponto específico. De forma semelhante, o teor de Fe no concentrado (afundado) também segue um padrão de aumento e estabilização em relação ao tempo de flotação. Essa semelhança entre as curvas ocorre porque o concentrado é gradualmente purificado à medida que a massa de quartzo direcionada para o flotado aumenta. Consequentemente, isso resulta no aumento do teor de Fe do material que permanece na cuba após a flotação.

Analisando os agrupamentos e suas respectivas médias de cada ensaio na

Tabela 5.8, verifica-se que as diferenças significativas no teor de Fe ocorrem apenas até o tempo de três minutos. Quanto à recuperação de Fe, o valor obtido em 0,5 minutos foi de $84,57 \pm 0,30\%$, apresentando uma tendência de decréscimo para $81,58 \pm 0,55\%$ em 1 minuto, mas voltando a subir até um pico de $84,75 \pm 1,89\%$ em três minutos. No entanto, como mencionado anteriormente, a oscilação numérica da recuperação de Fe em relação ao tempo é atribuível apenas ao erro aleatório inerente aos ensaios.

Por esse motivo, a escolha do tempo de flotação foi baseada na análise do teor de Fe, sendo teoricamente selecionado o tempo de 3 minutos, pois a partir desse ponto não há uma variação significativa do teor. No entanto, observou-se que na maioria dos testes ainda havia uma quantidade razoável de espuma presente quando se completava três minutos, especialmente quando se aumentava a dosagem de coletor ou reduzia a dosagem de depressor.

Portanto, optou-se por seleccionar um tempo de quatro minutos para as baterias de ensaios subsequentes.

A Equação 5.7 representa o modelo de regressão desenvolvido para descrever o teor de Fe em relação ao tempo de flotação, considerando o intervalo analisado. Para obter esse modelo, foi utilizada a ferramenta *stepwise* do software Minitab®, que adiciona e elimina termos especificados pelo usuário durante o processo de modelagem, buscando a regressão mais ajustada aos dados disponíveis.

$$T_{Fe} = 48,315 + 10,08xT - 2,226xT^2 + 0,1564xT^3 \quad (5.7)$$

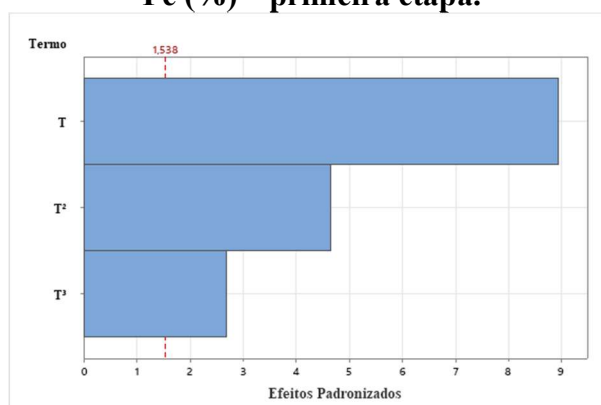
Onde:

- ✓ T_{Fe} : teor de Fe (%)
- ✓ T: tempo de flotação (min)

O resultado obtido é um polinômio de 3º grau, cujo coeficiente de determinação (R^2) é de 98,61% e o R^2 ajustado é de 98,26%. Isso indica que o modelo explica de forma satisfatória a variação dos teores de Fe no concentrado da flotação *rougher* com a variação do tempo de flotação.

Além disso, todos os termos gerados no modelo apresentaram um valor-p menor do que 0,05, indicando que todos eles são estatisticamente significativos para o modelo proposto. O gráfico de Pareto da Figura 5.31 evidencia a questão da significância dos termos gerados, ou seja, quando as barras ultrapassam a linha tracejada em vermelho é um indicativo de que o termo é significativo. Dessa forma, a Equação 5.7 é uma representação adequada para realizar previsões dos teores de Fe com base no tempo de flotação dentro do intervalo estudado.

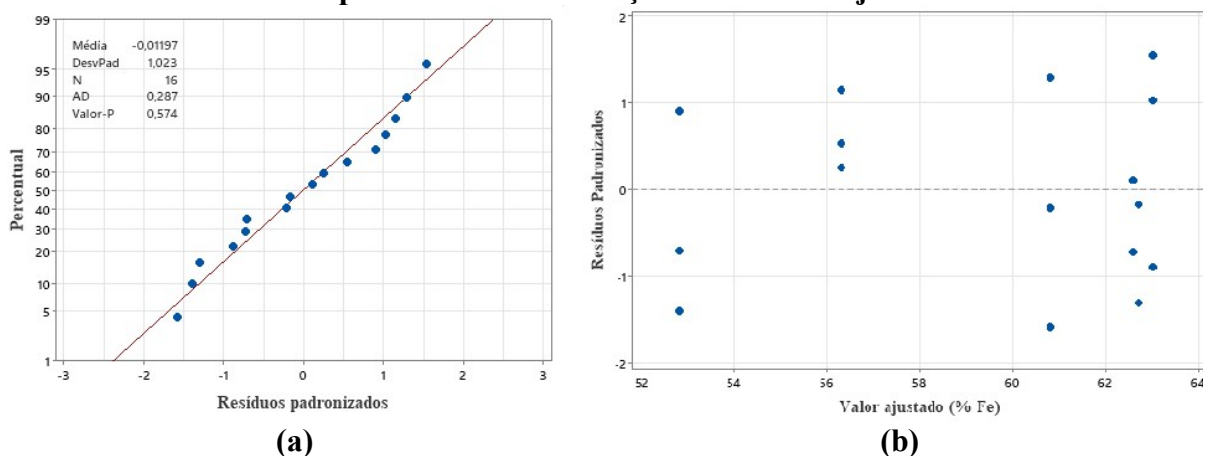
Figura 5.31 – Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) no teor de Fe (%) – primeira etapa.



Após o estabelecimento do modelo de regressão, foi empregada a ferramenta de otimização de respostas do *software* para determinar o tempo de flotação que maximiza o teor de Fe no concentrado. O tempo estipulado foi de 3,73 minutos (3 minutos e 44 segundos), resultando em um teor de 63,05% e uma desejabilidade de 0,94022. O valor de desejabilidade indica o quão favorável é o resultado para alcançar a meta de maximização estabelecida. Quanto mais próximo do valor 1 a desejabilidade, mais favorável é o resultado em relação à meta proposta. Nesse sentido, o tempo de flotação otimizado está mais próximo do tempo de quatro minutos que foi selecionado para a execução das próximas etapas. Isso sugere que o tempo de quatro minutos é uma escolha adequada para maximizar o teor de Fe no concentrado.

Analisando a distribuição dos resíduos padronizados em relação à distribuição normal (Figura 5.32a) e em relação aos valores ajustados pelo modelo (Figura 5.32b), pode-se observar que os mesmos seguem uma distribuição normal (valor- $p > 0,05$) e se distribuem de forma aleatória, dentro do intervalo de confiança estipulado. Isto significa que não há enviesamento dos dados e as variâncias são homogêneas entre os grupos de réplicas experimentais, validando, desta forma, o modelo proposto.

Figura 5.32 – (a) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.



5.8.3 Segunda etapa: variação do tipo de depressor

Na segunda fase dos ensaios de flotação, foram testados os depressores à base de sorgo e milho em comparação ao *gritz* de milho, mantendo as condições padrões de ensaio para flotação *rougher*. Os indicadores referentes aos concentrados, em termos de teor de Fe, recuperação metalúrgica e índice de seletividade de Gaudin, estão expressos nas Figura 5.33 e

5.34. Já na Tabela 5.9 estão sumarizadas as composições químicas dos concentrados gerados com base nas médias resultantes entre as réplicas.

Figura 5.33 – Influência do tipo de depressor no teor e recuperação de Fe no concentrado.

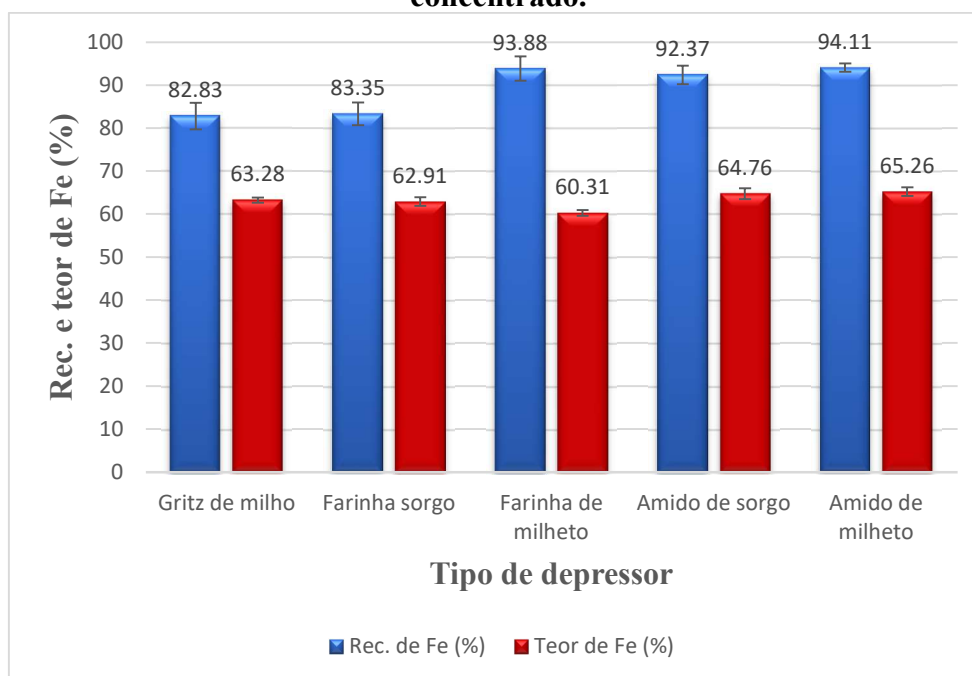


Figura 5.34 – Influência do tipo de depressor no IS_{Gaudin} da flotação.

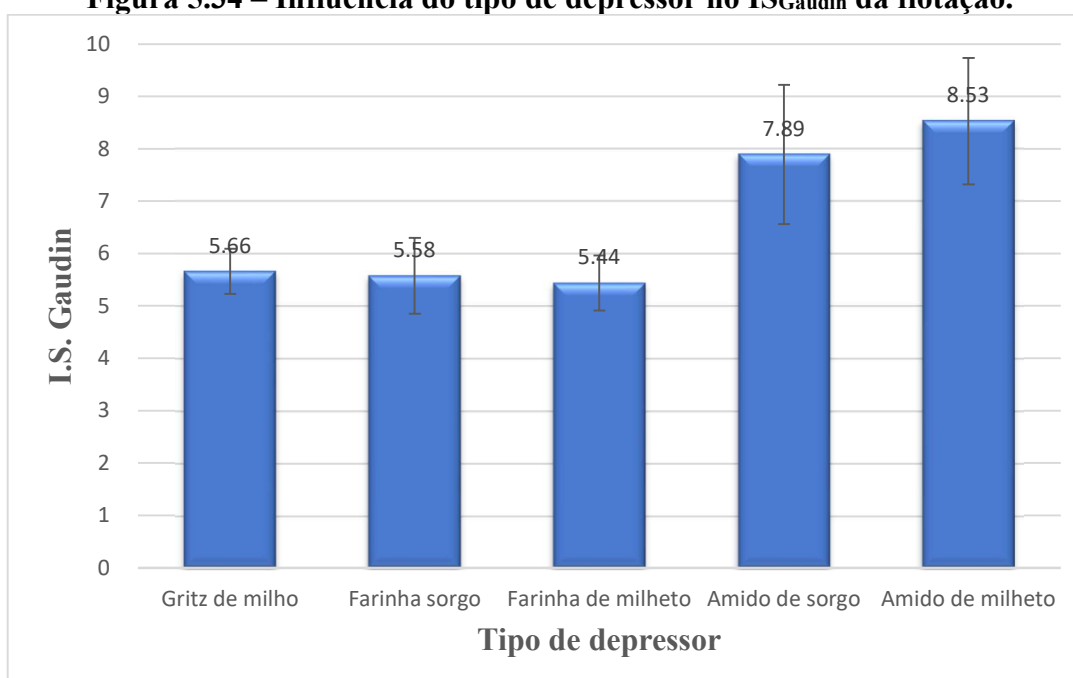


Tabela 5.9 – Composição química dos concentrados da segunda etapa.

Depressor (ensaio)	Composição química (%)							
	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO
<i>Gritz</i> de milho	63,28	0,42	8,25	0,020	0,040	0,068	0,011	< 0,01
Farinha de sorgo	62,91	0,39	9,24	0,020	0,042	0,069	0,012	0,011
Farinha de milheto	60,31	0,37	12,87	0,020	0,034	0,060	< 0,01	< 0,01
Amido de sorgo	64,76	0,38	6,60	0,020	0,035	0,062	< 0,01	< 0,01
Amido de milheto	65,26	0,42	5,98	0,021	0,037	0,062	0,012	< 0,01

Devido ao fato de o tipo de depressor testado ser um preditor categórico e à análise dos resultados basear-se em múltiplas respostas dependentes entre si (teor, recuperação e IS_{Gaudin}), foi realizada, primeiramente, uma análise multivariada de variância (MANOVA) para comparar as médias. Esse teste efetua a análise das respostas simultaneamente, diminuindo, assim, a chance de rejeitar a hipótese nula de forma incorreta em comparação às ANOVAs individuais.

Os valores-p para todos os testes multivariados efetuados pelo Minitab® (teste de Wilk, Lawley-Hotelling e Pillai) foram menores do que 0,05, o que significa que a mudança do tipo de depressor exerceu influência nos resultados das três variáveis respostas conjuntamente. Portanto, na Tabela 5.10, encontram-se os dados da comparação simultânea de Tukey para ambas as respostas.

Tabela 5.10 – Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.

Depressor	Agrupamentos		
	Teor de Fe	Rec. de Fe	IS _{Gaudin}
<i>Gritz</i> de milho	A	B	B
Farinha de sorgo	A	B	B
Farinha de milheto	B	A	B
Amido de sorgo	A	A	A
Amido de milheto	A	A	A

De acordo com os agrupamentos da Tabela 5.10, foi verificado que não houve diferença significativa, referente aos três indicadores avaliados, entre o desempenho do *gritz* de milho e da farinha de sorgo. A utilização da farinha de sorgo gerou um concentrado com média de 62,91 ± 1,00% de teor de Fe, 83,35 ± 2,65% de recuperação metalúrgica e um IS_{Gaudin} de 5,58 ± 0,72, enquanto o *gritz* resultou em um concentrado com 63,28 ± 0,60%, 82,83 ± 3,09% e 5,66 ± 0,43, respectivamente.

O desempenho similar dos dois depressores pode ser explicado por algumas similaridades entre suas propriedades. Segundo Silva *et al.* (2018a), o amido da mesma variedade de sorgo utilizado no presente trabalho apresenta um teor de amilose de 25,5%. Esse valor está em conformidade com os teores típicos para o amido de milho, que geralmente estão na faixa de 20 a 28% (GIACOMETTO e WOSIACKI, 1985), resultando em uma razão amilose:amilopectina não muito alta.

Altos teores de amilose podem ser prejudiciais para a flotação catiônica reversa de minério de ferro, conforme constatado por estudos como os de Pinto *et al.* (1992). Nesses estudos, foi observado que a amilopectina possui um maior efeito depressor do que a amilose sobre a superfície da hematita, enquanto para o quartzo ocorre o oposto. Pavlovic e Brandão (2003) também observaram, por meio de isotermas de adsorção, que a amilose se adsorve mais intensamente na superfície do quartzo do que a amilopectina, mas não foi verificada diferença significativa na superfície da hematita.

Outro fator importante é o fenômeno de floculação, que também exerce influência no efeito depressor, e não apenas a adsorção na superfície da partícula, de acordo com Pavlovic e Brandão (2003). A amilopectina, neste caso, apresenta maior poder de floculação devido à sua estrutura ramificada, possibilitando a formação de pontes entre as superfícies das partículas.

Além disso, como já mencionado, a amilose apresenta maior resistência ao processo de gelatinização do que a amilopectina, conforme observado em diversos trabalhos, como os de Maher (1883), Liu *et al.* (2000), Vandeputte *et al.* (2003), Weber *et al.* (2009) e Yang *et al.* (2017). Portanto, amidos com teores mais reduzidos em amilose são mais facilmente gelatinizados e, conseqüentemente, se tornam mais solúveis, o que acaba favorecendo seu efeito depressor na flotação.

Silva *et al.* (2018a) também verificaram que as propriedades térmicas da gelatinização do sorgo, analisadas via DSC, como a entalpia (ΔH), temperatura de inicialização (T_0), temperatura de pico endotérmico (T_p) e a temperatura final do processo de gelatinização (T_c) são próximos aos valores encontrados para o amido de milho do trabalho de Sandhu e Singh (2007), diferindo consideravelmente das temperaturas encontradas para tubérculos e raízes tuberosas.

Outro aspecto relevante a ser considerado é o teor de óleo presente na farinha de sorgo, que foi previamente discutido com base nos dados da Tabela 5.5 do subcapítulo 5.6. A farinha de sorgo possui um teor de óleo maior ($2,78 \pm 0,06\%$) em comparação ao *gritz* de milho ($1,25 \pm 0,11\%$), devido ao fato de o *gritz* ter passado pelo processo de retirada do gérmen do grão

(degerminação), o que não ocorreu com a farinha. Uma sugestão para melhorar o desempenho da farinha de sorgo na flotação é implementar uma etapa de degerminação no processo de produção da farinha. Esse procedimento pode contribuir para a redução do teor de óleo na farinha e, hipoteticamente, melhorar ainda mais seu desempenho na flotação, podendo até mesmo superar os resultados obtidos com o uso do *gritz* de milho.

Em relação aos ensaios com a farinha de milheto, mesmo tendo gerado um concentrado com recuperação de Fe ($93,88 \pm 2,80\%$) estatisticamente superior ao *gritz* de milho e à farinha de sorgo, de acordo com as comparações simultâneas de Tukey, o teor de Fe resultante foi de $60,31 \pm 0,67\%$, sendo significativamente menor do que os demais depressores. Esse resultado pode ser atribuído ao alto teor de óleo presente no milheto, que foi quantificado em $6,73 \pm 0,88\%$ (conforme Tabela 5.5), em comparação aos demais depressores. Durante os ensaios, foi visivelmente perceptível que o óleo prejudicou a formação da espuma, resultando em uma maior recuperação mássica e contaminação de SiO_2 no concentrado, devido à baixa flotabilidade.

Sousa (2019) apurou em seu trabalho, no qual foram efetuados ensaios de microflotação de hematita e quartzo, que a farinha de milheto não promoveu um bom desempenho em relação a flotabilidade do quartzo e a depressibilidade da hematita, em comparação aos ensaios com o amido de milheto e o amido de milho. A autora também associou esse resultado ao alto teor de lipídios da farinha de milheto, que, no caso dela, chegava a 13,20%. Tanto no trabalho de Sousa (2019) quanto no presente trabalho, os teores de lipídios estão bem acima do teor de 1,5% recomendado por Peres e Correa (1996) para a flotação de minério de ferro, o que pode resultar na inibição da formação de espumas.

Os ensaios com os amidos purificados de sorgo e milheto mostraram-se bastante promissores em termos da qualidade do concentrado. Embora os teores médios de Fe tenham sido numericamente superiores aos obtidos pela farinha e pelo *gritz* de milho, não foi observada uma diferença significativa nesse indicador de acordo com os agrupamentos da Tabela 5.10. No entanto, as recuperações de Fe foram estatisticamente superiores em relação aos testes com o *gritz* e a farinha de sorgo, e similares à farinha de milheto (acima de 90%), mantendo teores médios de Fe em torno de 65%. Os teores de SiO_2 detectados nos concentrados (Tabela 5.9) com o uso dos amidos também foram menores, resultando nos valores de $6,80 \pm 1,66\%$ para o sorgo e $5,98 \pm 1,47\%$ para o milheto.

No que diz respeito ao índice de seletividade de Gaudin, ambos os amidos também foram significativamente mais seletivos do que os demais depressores, resultando em valores médios de $7,89 \pm 1,33$ para o amido de sorgo e $8,53 \pm 1,21$ para o milheto.

Nos ensaios de microflotação realizados por Silva *et al.* (2018b), utilizando a mesma variedade de sorgo do presente trabalho, observou-se que a flotabilidade da hematita foi consideravelmente maior nos testes com a farinha em comparação ao amido purificado de sorgo, em todas as condições testadas. Esses resultados sugerem que, tanto nos testes em nível de microflotação com minerais purificados quanto nos ensaios em bancada com o minério, o amido puro apresentou um desempenho superior à farinha. Isso pode ser atribuído à composição do grão integral de sorgo, que além do amido (correspondente em média a 65 a 70% de sua composição), é constituído por outros nutrientes e substâncias, como proteínas, lipídeos, fibras e matéria mineral (FAO, 1995).

As fibras e matéria mineral são considerados inertes no processo de flotação, sendo que a matéria mineral e as impurezas podem ser quantificadas pelo teor de cinzas da fonte botânica. O teor de cinzas medido por Silva *et al.* (2018a) para a farinha de sorgo foi de $0,489 \pm 0,005\%$, enquanto no amido foi encontrado um valor de $0,121 \pm 0,005\%$. Portanto, a farinha possui uma maior proporção de compostos que não contribuirão para o desempenho da flotação, o que é esperado para qualquer fonte botânica integral.

Em relação aos lipídeos, o amido de sorgo apresentou um teor de $0,116 \pm 0,004\%$ (conforme Tabela 5.5), valor bem abaixo dos $2,780 \pm 0,057\%$ da farinha. Portanto, o efeito prejudicial à espumação não ocorre nos ensaios com o amido. No caso do milheto, o teor de lipídeos caiu de $6,73 \pm 0,88\%$ na farinha para $0,457 \pm 0,001\%$ no amido purificado, o que também pode ter favorecido a formação de uma espuma mais consistente.

Quanto às proteínas, o efeito ainda é desconhecido para o sorgo, que tem como principal composto proteico a kafirina, segundo Mesa-Stonestreet *et al.* (2010). Devido à similaridade genética com o milho, pode-se supor que a kafirina tenha um efeito depressor sobre a hematita, assim como a proteína do milho (zeína), conforme verificado por Peres e Correia (1996). Entretanto, tal hipótese só poderá ser confirmada por meio de ensaios de flotação utilizando a kafirina purificada. O teor de proteína encontrado por Silva *et al.* (2018a), de acordo com o método de análise empregado, foi de $1,86 \pm 0,05\%$ para a farinha e $0,85 \pm 0,05$ para o amido.

Apesar do melhor desempenho observado para os amidos purificados de sorgo e milheto até esta fase dos ensaios, é importante considerar que, no contexto da escala industrial, a produção e o fornecimento desses depressores podem enfrentar grandes barreiras a curto prazo.

Primeiramente, não existem empresas que produzam amidos específicos oriundos dessas fontes botânicas em grande escala, como é o caso do amido de milho, que possui uma cadeia de produção consolidada para a indústria alimentícia, com uma gama mais diversificada de fornecedores.

Além disso, o custo de produção do amido purificado de qualquer fonte e, conseqüentemente, o preço de venda, acaba sendo mais elevado do que a produção do produto em sua forma mais bruta, como é o caso das farinhas. Isso levanta um desafio em relação à viabilidade econômica desses depressores em larga escala. Ao longo do tempo, as empresas de mineração optaram por adotar amidos não convencionais, como o *gritz* de milho e a farinha de fubá, devido à sua disponibilidade e custo mais baixo.

Portanto, no contexto industrial, a farinha de sorgo se mostra mais promissora, uma vez que seu desempenho foi similar ao do *gritz* de milho. Nesse sentido, na próxima fase dos ensaios de flotação, serão utilizadas apenas a farinha e o amido de sorgo, uma vez que a farinha de sorgo é o foco principal deste estudo. No entanto, os resultados obtidos com o amido de milho foram bastante favoráveis para a flotação de minério de ferro, o que evidencia a necessidade de conduzir testes mais detalhados em trabalhos futuros para uma melhor compreensão de seus efeitos e potencialidades. Já no caso da farinha de milho, devido ao seu alto teor de lipídeos, estudos futuros devem considerar etapas de redução da proporção de lipídeos na produção final da farinha, para que a mesma possa atuar de forma mais eficaz como depressor na flotação de minério de ferro.

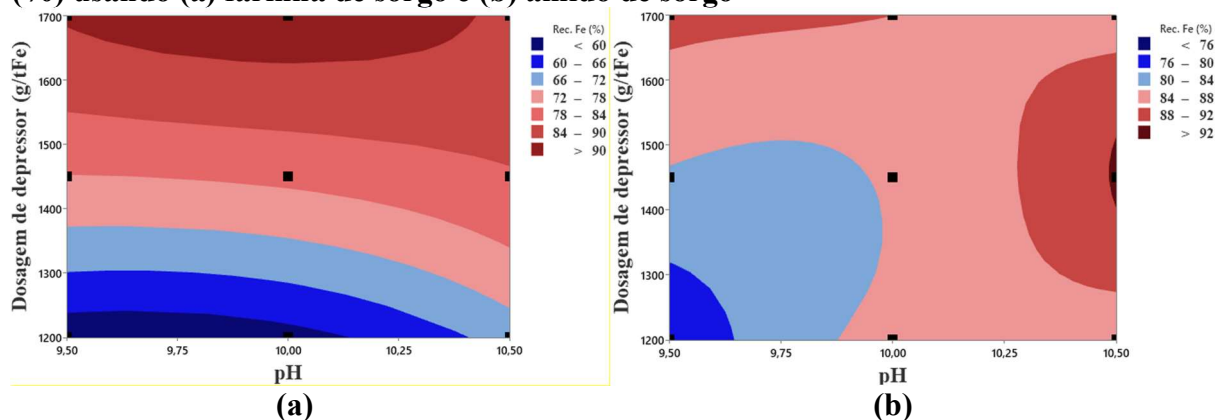
5.8.4 Terceira etapa: variação da dosagem de depressor e pH

O foco na terceira fase dos ensaios de flotação se concentrou em avaliar a influência da dosagem de depressor e do pH na flotação, utilizando os depressores à base de sorgo, ou seja, a farinha e o amido de sorgo. Para representar visualmente os resultados obtidos, foram criados gráficos de contorno que mostram as relações entre as variáveis de interesse (recuperação, teor de Fe e IS_{Gaudin}) em função de duas variáveis independentes simultâneas (dosagem de depressor x pH) para cada tipo de depressor.

Nos gráficos de contorno, as cores mais quentes, em tons de vermelho, representam valores mais altos das variáveis de interesse, enquanto as cores mais frias, em tons de azul, indicam valores mais baixos dessas variáveis. Os quadrados em preto nos gráficos correspondem aos pontos experimentais executados em laboratório. Inicialmente será analisado

a recuperação de Fe no concentrado com a utilização da farinha e do amido de sorgo, conforme representado pela Figura 5.35.

Figura 5.35 – Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH na recuperação de Fe (%) usando (a) farinha de sorgo e (b) amido de sorgo



Pode-se observar que a recuperação de Fe se comporta de forma distinta entre os ensaios com farinha e o amido de sorgo. Com a farinha, há uma clara tendência de aumento da recuperação de Fe à medida que a dosagem do depressor é aumentada. Isso ocorre em toda a faixa de pH testada. Com o amido, este efeito somente é evidenciado em pH de 9,5, o que não é observado nos valores maiores de pH.

Recuperações abaixo de 66% foram observadas apenas quando a dosagem de farinha de sorgo foi de 1200 g/tFe. Por outro lado, todas as recuperações de Fe ficaram acima de 84% quando a dosagem foi aumentada para 1700 g/tFe. Este efeito foi claramente perceptível durante a realização dos testes, através da análise da coloração da espuma e quantidade de material flotado. Isto demonstra que na dosagem de 1200 g/tFe há um déficit de depressor disponível para adsorver na superfície da hematita. As partículas remanescentes interagem com a amina por atração eletrostática, o que acarreta na flotação das mesmas juntamente com o quartzo.

Na maior parte dos ensaios de flotação de Turrer *et al.* (2014), utilizando amostras de itabirito friável do mesmo depósito de minério de ferro da Serra do Sapo, foram alcançadas recuperações de Fe maiores do que 80% (Figura 3.18). Neste caso, as condições de ensaios foram similares às implementadas no presente trabalho, salvo a utilização de amido de milho como depressor, indicando, desta forma, a consistência dos resultados entre ambos os trabalhos.

Nos ensaios com amido de sorgo a recuperação de Fe tende a ser maior, principalmente em dosagens mais baixas, em comparação à farinha. As maiores recuperações, acima de 92%, foram constatadas em dosagens de 1450 g/tFe. Como já discutido na segunda etapa dos ensaios de flotação, este efeito pode estar relacionado com a proporção de amido na farinha, que

obviamente é menor do que no amido puro, já que o grão integral possui outros nutrientes e compostos em maiores proporções (proteínas, lipídeos, cinzas, etc.).

Em relação à variação de pH, não foi observado um efeito tão significativo na recuperação de Fe, considerando a faixa em estudo. Já no caso do amido, houve um perceptível incremento da recuperação com o aumento do pH nas dosagens de 1200 e 1450 g/tFe. A maior recuperação ($92,37 \pm 2,16$ %) foi atingida em pH 10,5, utilizando 1450 g/tFe de amido. Silva *et al.* (2018b) detectaram as menores flotabilidades de hematita em ensaios de microflotação com amido de sorgo em pH 10,5, alcançando uma flotabilidade 13,24% menor do que nos testes com amido de milho em determinada dosagem (40 mg/L). Turrer & Peres (2010) verificaram, neste caso, utilizando goma guar como depressor que as maiores recuperações de Fe em ensaios de flotação em bancada também foram alcançadas em pH 10,5. Esta mesma tendência se manteve quando os autores utilizaram uma mistura de goma guar, amido de milho e carboximetilcelulose na composição do depressor.

Maiores recuperações de Fe em valores de pH mais alcalinos pode ser explicado pelo fenômeno de adsorção mais intensa do amido na superfície da hematita nesta faixa de pH. Peçanha *et al.* (2018) realizaram medições do potencial zeta de uma suspensão coloidal de amido de milho, de uma suspensão de partículas de hematita pura e de hematita previamente condicionada com a solução de amido gelatinizado. Foi observado uma mudança do potencial zeta da hematita após o condicionamento com o amido, adquirindo um caráter menos negativo e um perfil muito similar ao potencial verificado para a suspensão de amido puro. Os autores postularam que o fenômeno de interação química teve maior contribuição na energia livre de adsorção do amido na superfície da hematita, principalmente em pHs mais alcalinos. Moreira *et al.* (2017) investigaram os mecanismos de interação entre o amido e a hematita através de análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Foi verificado uma forte interação entre o amido e a hematita através da formação de um complexo químico na superfície do mineral. O complexo foi identificado como um hidróxido de polissacarídeo-metal estruturado em forma de anel.

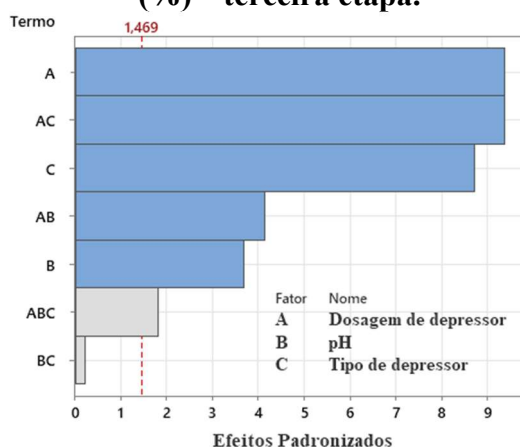
Vale ressaltar também a influência do coletor em função do pH nos resultados da flotação. Segundo Ducker *et al.* (1989), em pH 10,5, há uma maior proporção da espécie molecular RNH_2 (Figura 3.19) que quando adsorvida na superfície do quartzo reduz a repulsão eletrostática entre os ânions previamente adsorvidos, reforçando assim a hidrofobicidade do

mineral. Além disso, neste pH há uma maior atividade do complexo ionomolecular que atua como um coletor auxiliar.

Os resultados da análise de variância para a recuperação de Fe foram apresentados no gráfico de Pareto da Figura 5.36. Observou-se que todos os fatores avaliados - tipo de depressor, dosagem e pH - são estatisticamente significativos, com valores-p menores do que 0,05. Além das influências individuais dos fatores, foram também identificadas interações de segunda e terceira ordem que também têm significância estatística. As combinações de fatores que mostraram impacto significativo na recuperação de Fe incluem a mudança simultânea da dosagem e tipo de depressor (AC), a dosagem e o pH (AB) e a variação dos três fatores em conjunto (ABC). Apenas a interação entre o pH e o tipo de depressor (BC) não demonstrou significância.

Para encontrar o melhor modelo de regressão que representasse os dados disponíveis, a ferramenta *stepwise* do software Minitab® foi utilizada. O modelo final incluiu somente os fatores representados pelas barras em azul na Figura 5.36. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 91,57%, e o R^2 ajustado foi de 89,13%. Esses valores indicam que o modelo desenvolvido é capaz de explicar satisfatoriamente a variação nas recuperações de Fe nos concentrados em relação aos fatores estudados, bem como suas interações.

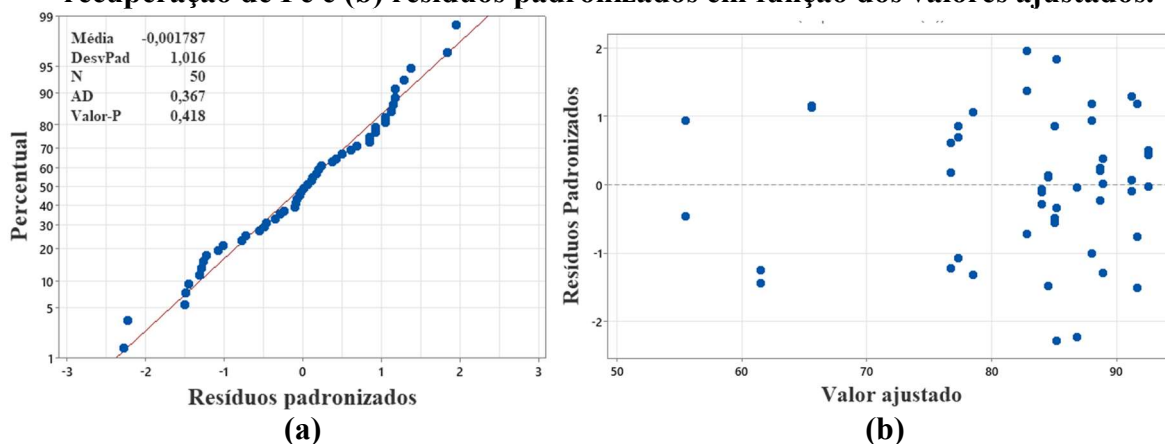
Figura 5.36 – Efeitos dos fatores em estudo (Gráfico de Pareto) na recuperação de Fe (%) – terceira etapa.



Analisando a distribuição dos resíduos padronizados em relação à distribuição normal (Figura 5.37a) e em relação aos valores ajustados pelo modelo (Figura 5.37b), pode-se observar que os mesmos seguem uma distribuição normal (valor-p>0,05) e se distribuem de forma aleatória, dentro do intervalo de confiança estipulado. Isto significa que não há enviesamento

dos dados e as variâncias são homogêneas entre os grupos de réplicas experimentais, validando, desta forma, o modelo proposto.

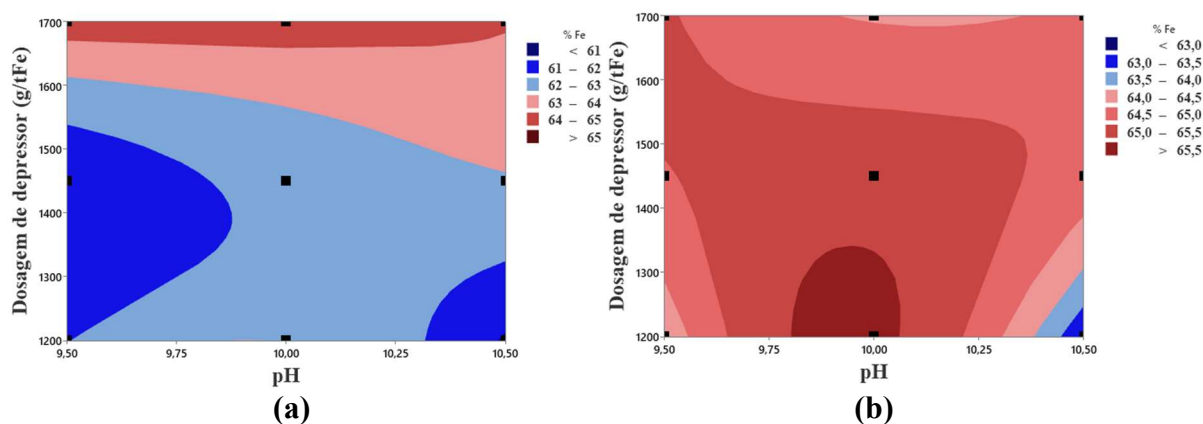
Figura 5.37 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados da (a) recuperação de Fe e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.



Os gráficos de contorno da Figura 5.38 representam os teores de Fe nos concentrados em relação aos fatores em estudo. No caso da farinha de sorgo, é evidente um aumento no teor de Fe à medida que a dosagem do depressor aumenta, com os valores mais altos sendo alcançados em dosagens de 1700 g/t_{Fe}. Nessas dosagens, todos os teores de Fe permaneceram acima de 64%. Em relação ao pH, não parece haver uma tendência clara de variação dentro da faixa testada.

Para os ensaios com o amido, o comportamento do teor de Fe difere dos resultados obtidos com a farinha. Enquanto em pH 10,0 o teor segue uma tendência de redução com o aumento da dosagem, nos outros valores de pH testados, o efeito é inverso. O teor médio mais alto para os ensaios com amido ($65,60 \pm 1,19\%$) foi obtido em pH 10,0, com uma dosagem de 1200 g/t_{Fe}. Nesse ponto, também se alcançou uma recuperação média de Fe de $85,23 \pm 3,96\%$.

Figura 5.38 – Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH no teor de Fe (%) usando farinha de sorgo em a) e amido de sorgo em b).



Os resultados da análise de variância para o teor de Fe foram representados no gráfico de Pareto da Figura 5.39. Neste caso, foi observado que o fator pH, dentro do intervalo estudado, não teve um impacto significativo nos resultados dos teores de Fe, uma vez que o valor-p correspondente foi maior do que 0,05. Porém, os demais fatores foram considerados estatisticamente significativos, o que indica que a mudança do tipo de depressor (farinha para amido) e a variação da dosagem de depressor tiveram um efeito no teor de Fe nos concentrados. Portanto, quando se utiliza o amido de sorgo na flotação é possível alcançar maiores teores de Fe no concentrado, em comparação ao uso da farinha, com menores dosagens do reagente.

Além disso, uma interação de segunda ordem, mais especificamente a mudança simultânea da dosagem e tipo de depressor (AC), também foi identificada como significativa em relação aos teores de Fe. No entanto, o modelo gerado pela ferramenta *stepwise*, que incluiu todos os termos significativos, resultou em um coeficiente de determinação (R^2) de apenas 41,62% e um R^2 ajustado de 34,98%. Isso sugere que os modelos lineares testados pela ferramenta não foram capazes de explicar de maneira satisfatória a variação dos teores de Fe com base nos dados obtidos. Uma alternativa seria a transformação dos dados para se adequar a um modelo linear ou a investigação de modelos especiais.

Apesar de o gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados (Figura 5.40a) mostrar que os mesmos seguem uma distribuição normal, observa-se pela Figura 5.40b que há uma lacuna central mais evidente na distribuição dos resíduos versus os valores ajustados, o que indica a baixa aderência do modelo proposto.

Figura 5.39 – Efeitos dos termos do modelo de regressão (gráfico de Pareto) no teor de Fe (%) – terceira etapa.

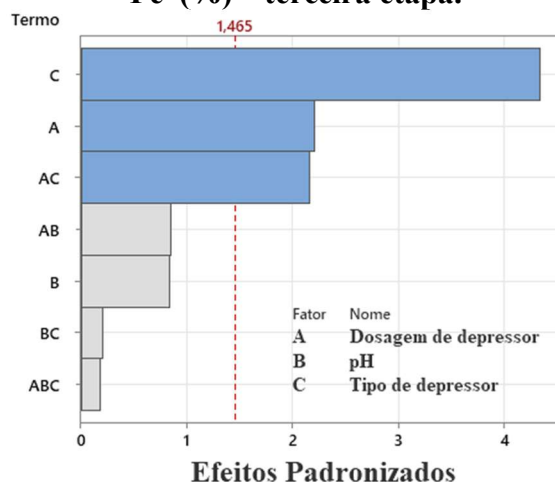
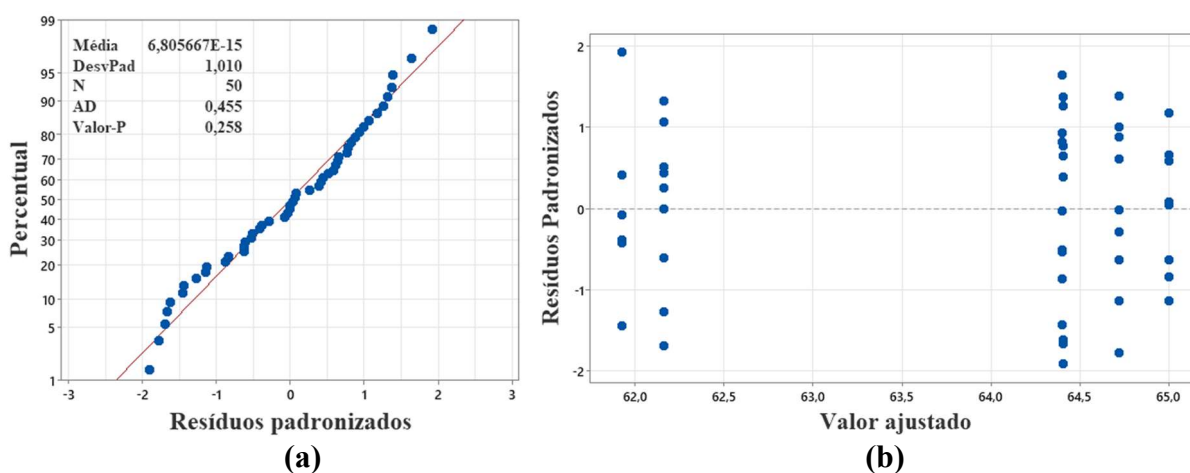


Figura 5.40 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados (a) do teor de Fe e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.



Em relação ao IS_{Gaudin} , retratado pelos gráficos de contorno da Figura 5.41, pode ser verificado que o comportamento de ambos os depressores segue uma tendência similar ao apresentado para os teores de Fe. A seletividade também aumenta com o acréscimo da dosagem de farinha de sorgo, enquanto nos ensaios com amido, em pH 10,0, a seletividade tende a diminuir com o aumento da dosagem do depressor. Nos ensaios realizados com a farinha em pHs 10,0 e 10,5, com dosagens de 1700 g/t_{Fe}, os índices médios resultantes ficaram acima de 8.

Entretanto, quando a análise de variância foi aplicada para avaliar o IS_{Gaudin} , apenas a dosagem de depressor (A) foi considerada estatisticamente significativa, enquanto o pH e o tipo de depressor não demonstraram influência significativa nesse indicador. Uma interação de segunda ordem, mais especificamente a mudança simultânea da dosagem e do tipo de depressor (AC), foi considerada significativa, levando à formulação de um modelo não hierárquico. Nesse

caso, os valores de R^2 e R^2 ajustado obtidos também foram baixos, atingindo 25,36% e 22,18%, respectivamente.

Figura 5.41 – Influência da dosagem do depressor (g/tFe) e do pH no IS_{Gaudin} usando (a) farinha de sorgo e (b) amido de sorgo.

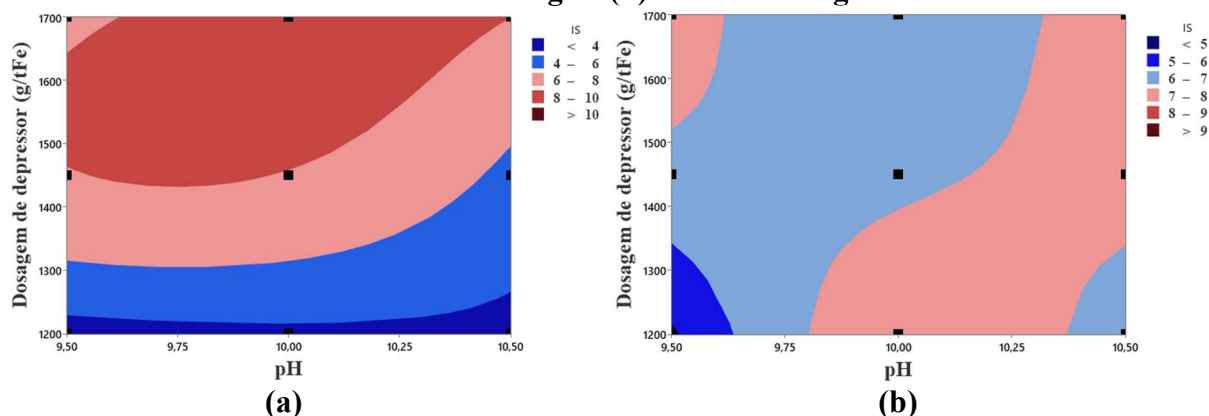
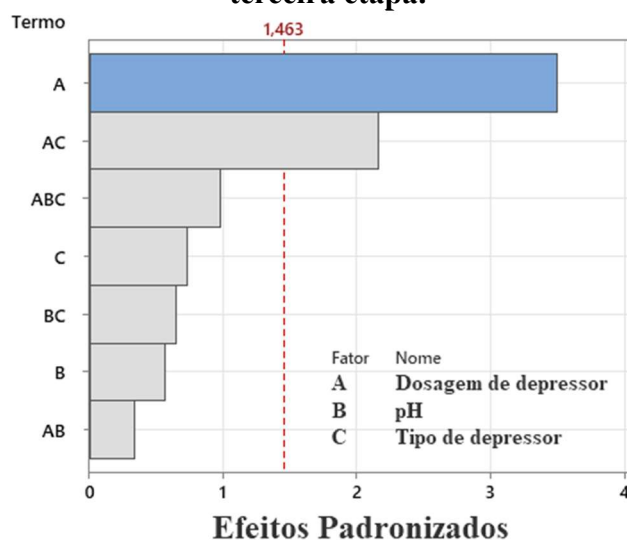


Figura 5.42 – Efeitos dos termos do modelo de regressão (gráfico de Pareto) no IS_{Gaudin} – terceira etapa.

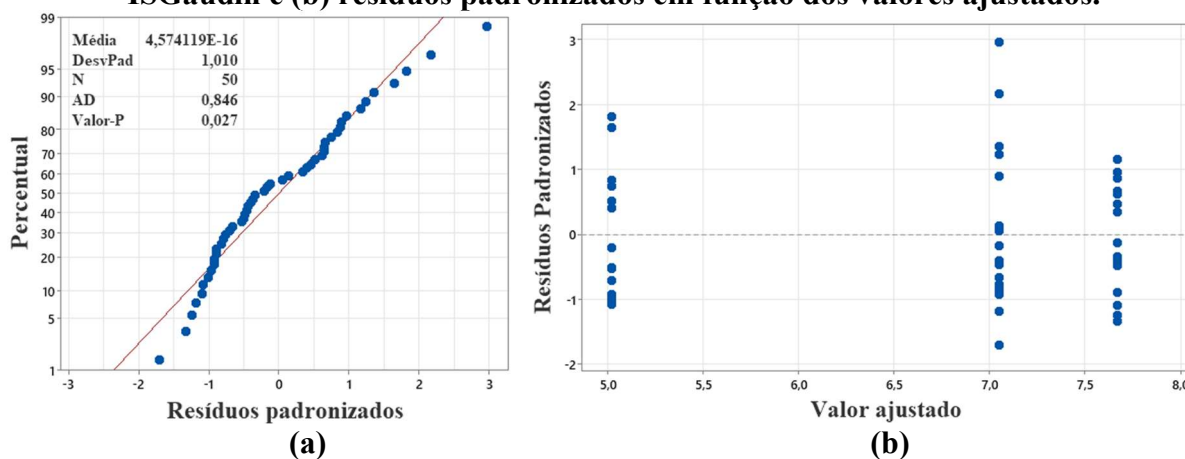


Analisando a Figura 5.43, é possível observar que os resíduos padronizados não seguem uma distribuição normal ($\text{valor-p} < 0,05$) e apresentam uma distribuição irregular e espaçada da variância quando plotados em relação aos valores ajustados. Isso sugere que o modelo proposto para o IS_{Gaudin} não é confiável de acordo com os pontos experimentais gerados. Essa situação pode ser explicada pelo fato de que o cálculo do IS_{Gaudin} depende também dos teores de Fe e SiO_2 no rejeito que podem estar apresentando alta variabilidade. Isso resulta em uma maior propagação de erros no resultado final do indicador, levando a uma maior variabilidade nos resultados.

Além disso, como os valores de IS_{Gaudin} são numericamente pequenos em comparação com outras respostas, como teor e recuperação de Fe, o coeficiente de variação desse indicador

é mais sensível a pequenas variações. Para uma análise mais robusta desta variável resposta, seria necessário realizar um número maior de ensaios a fim de reduzir a variabilidade.

Figura 5.43 – (a) Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados do ISGaudin e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.



A Tabela 5.11 mostra as duas melhores soluções otimizadas para cada depressor, com base nos modelos propostos. Foram escolhidas as condições com os maiores valores de desejabilidade composta, ou seja, a combinação que equilibra as melhores soluções entre recuperação e teor de Fe. Já na Tabela 5.12 é apresentado a composição química, a recuperação de Fe e o IS_{Gaudin} resultantes para cada uma das soluções otimizadas.

Ambas as soluções apontadas para os ensaios com farinha de sorgo foram nas dosagens de 1700 g/t_{Fe}, alcançando teores médios de Fe acima de 64% e recuperações médias acima de 90%. Os teores médios de SiO₂, por volta de 6,5%, em ambas as condições, indicam resultados satisfatórios para concentrados *rougher*. A primeira solução ótima utilizando o amido de sorgo segue as condições padrão de ensaio da Anglo American, com dosagem de 1450 g/t_{Fe} e pH de 10,5. Neste caso, também foram alcançados teores médios de Fe acima de 64%, recuperações médias acima de 90% e teores médios de SiO₂ por volta de 6,5%, ou seja, o amido apresentou o mesmo desempenho da farinha com uma dosagem cerca de 15% menor.

Tabela 5.11 – Soluções otimizadas para os ensaios de flotação da terceira etapa.

Solução	Tipo de depressor	Dosagem (g/t _{Fe})	pH	Desejabilidade composta
1	Farinha	1700	10,0	0,792117
2	Farinha	1700	9,5	0,782873
1	Amido	1450	10,5	0,826381
2	Amido	1700	10,0	0,778436

Tabela 5.12 – Composição química, recuperação de Fe e IS_{Gaudin} das soluções otimizadas.

Soluções otimizadas	Composição química (%)							
	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	Rec.	IS
1ª Farinha	64,57	0,37	6,67	0,020	0,036	0,06	93,36	8,91
2ª Farinha	64,6	0,39	6,46	0,022	0,036	0,06	90,57	7,44
1ª Amido	64,76	0,38	6,60	0,02	0,04	0,06	92,37	7,89
2ª Amido	64,45	0,37	6,84	0,02	0,04	0,06	88,01	6,37

Um conjunto de ensaios adicionais foi conduzido com uma dosagem de 1950 g/t_{Fe} de farinha de sorgo, em pH 10,5, para avaliar se em condições experimentais acima de 1700 g/t_{Fe} há uma mudança nos indicadores do concentrado gerado. Os resultados deste conjunto de ensaios estão apresentados na Tabela 5.13, do qual foi efetuado a comparação com os resultados na dosagem de 1700 g/t_{Fe} nas mesmas condições. Neste caso, como se comparou apenas dois conjuntos de dados, foi efetuado o teste de hipóteses T de *student* para confrontar as médias das variáveis resposta. Os valores-p obtidos para cada indicador também estão indicados na Tabela 5.13.

Os resultados apontaram um aumento estatisticamente significativo na recuperação de Fe com o acréscimo da dosagem até 1950 g/t_{Fe}. Esse aumento pode ser atribuído ao incremento na quantidade de moléculas de amido disponíveis para adsorção na superfície das partículas de hematita e partículas mistas, o que favorece a recuperação de Fe no concentrado. No entanto, um ponto importante a destacar é que a dosagem mais elevada de farinha de sorgo levou a uma redução estatisticamente significativa no teor médio de Fe no concentrado, caindo de aproximadamente 64% para cerca de 60%. Esta diminuição possivelmente está relacionada ao excesso de amido na polpa que, segundo Lima *et al.* (2013), pode interagir com os íons de amina formando os clatratos que adsorvem e hidrofilizam a superfície do quartzo, causando assim a contaminação do concentrado. Além disso, a abundância de amido na polpa intensifica o efeito da floculação, que acaba exercendo maior influência na depressão do quartzo. Portanto, o aumento da dosagem de farinha de sorgo a partir de 1700 g/t_{Fe} tende a prejudicar a qualidade do concentrado por conta do excesso de depressor durante o condicionamento.

Tabela 5.13 – Resultados da flotação com aumento da dosagem de farinha de sorgo.

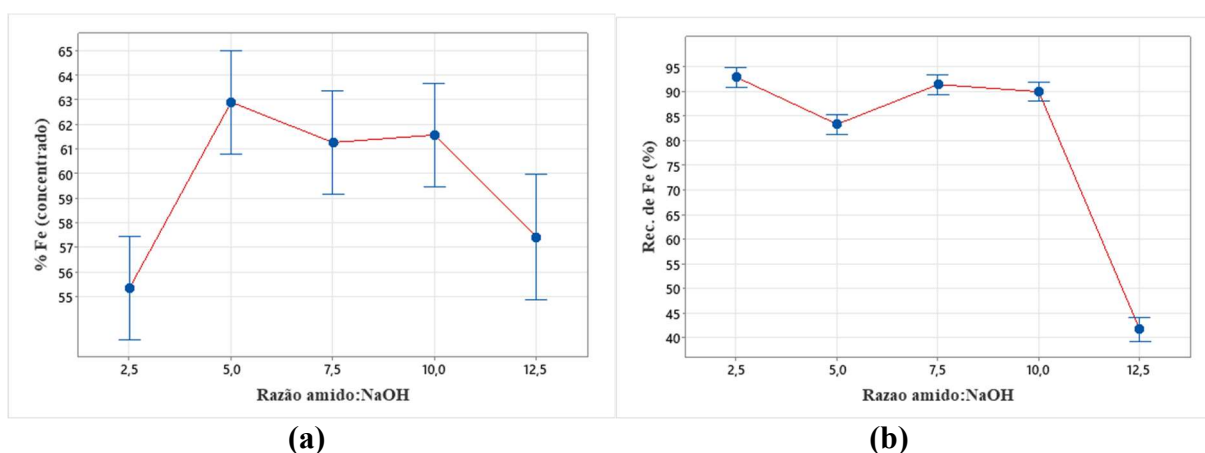
Dosagem (g/t _{Fe})	Teor de Fe (%)	Rec. de Fe (%)	IS _{Gaudin}
1700	64,05 ± 2,07	88,86 ± 0,75	8,00 ± 1,05
1950	60,15 ± 2,16	93,09 ± 1,21	6,28 ± 1,02
Valor-p	0,043	0,007	0,055

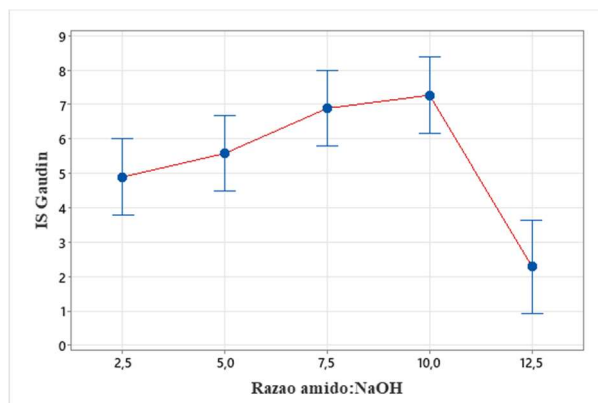
5.8.5 Quarta etapa: variação da relação mássica de amido:NaOH na gelatinização

Na quarta etapa dos ensaios foi avaliado como a variação da proporção de NaOH utilizada na gelatinização química do depressor pode influenciar nos resultados da flotação. Nessa etapa, apenas a farinha de sorgo foi utilizada, seguindo as condições padrões de ensaio conforme apresentadas na Tabela 4.5. Os valores utilizados foram baseados nas mesmas condições de análise da gelatinização observada no microscópio ótico de luz polarizada, conforme discutido no subcapítulo 5.7. Os resultados da flotação foram avaliados com base no teor de Fe no concentrado, na recuperação metalúrgica e no IS_{Gaudin} , e estão representados na Figura 5.44. As composições químicas dos concentrados resultantes das condições testadas estão expressas na Tabela 5.14.

Os valores-p obtidos pela análise de variância para todas as variáveis resposta analisadas, foram menores do que 0,05. Isso indica que a relação amido:NaOH é um fator significativo nos resultados da flotação, dentro do intervalo estudado. Conforme ilustrado na Figura 5.44, observa-se que o teor médio de Fe no concentrado aumenta consideravelmente quando a proporção de amido:NaOH na gelatinização salta de 2,5:1 para 5:1, ao mesmo tempo que a recuperação de Fe diminui. Este fato pode ser confirmado pela comparação simultânea de Tukey (Tabela 5.15), uma vez que não há compartilhamento de letras entre os conjuntos de ensaios para ambas as respostas.

Figura 5.44 – Influência da razão amido:NaOH no (a) teor de Fe (%) no concentrado, (b) na recuperação metalúrgica e (c) no IS_{Gaudin} .





(c)

Tabela 5.14 – Composição química dos concentrados da quarta etapa.

Composição química (%)								
Rel. amido:NaOH	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO
2,5:1	55,34	0,35	20,32	0,019	0,025	0,051	<0,01	<0,01
5:1	62,91	0,39	9,24	0,020	0,042	0,069	0,012	0,011
7,5:1	61,27	0,39	11,29	0,021	0,028	0,057	<0,01	<0,01
10:1	61,58	0,38	10,66	0,022	0,029	0,058	<0,01	0,011
12,5:1	57,43	1,3	15,52	0,033	0,043	0,066	0,019	0,017

Tabela 5.15 – Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.

Rel. amido:NaOH	Agrupamentos		
	Teor de Fe	Rec. de Fe	IS _{Gaudin}
2,5:1	C	A	B
5:1	A	B	A B
7,5:1	A B	A	A B
10:1	A B	A	A
12,5:1	C	C	C

Na condição de maior dosagem de NaOH (2,5:1), a qualidade do concentrado piora significativamente, alcançando um teor de Fe de apenas $55,31 \pm 1,78\%$, enquanto o teor de SiO₂ aumenta para $20,32 \pm 2,10\%$, apesar da elevada recuperação de Fe de $92,91 \pm 0,85\%$. Este efeito pode estar relacionado ao fato de que a gelatinização completa do amido nesta condição promove uma maior disponibilidade de moléculas ativas com poder depressor, principalmente a amilopectina, para se adsorver na superfície da hematita, aumentando sua recuperação. No entanto, o excesso de amilopectina também contribui para amplificar o efeito de floculação,

que é o principal mecanismo depressor do quartzo, de acordo com Pavlovic e Brandão (2003), resultando em uma maior contaminação do concentrado com quartzo. Além disso, como mencionado anteriormente nos ensaios com aumento da dosagem de depressor, as moléculas dos polímeros remanescentes na solução podem aprisionar fisicamente as espécies iônicas de amina, formando um composto (clatrato) com maior afinidade à superfície do quartzo, de acordo com Lima *et al.* (2013), o que pode contribuir para o aumento do teor de SiO₂ no concentrado.

Os resultados encontrados por Silveira *et al.* (2013), nos quais observaram um aumento no teor de SiO₂ no concentrado com o aumento da dosagem de NaOH durante a gelatinização, corroboram com os achados deste estudo. Especificamente, eles observaram em ensaios com um minério itabirítico, com predominância de hematita martítica, uma elevação significativa do teor de SiO₂ no concentrado, com a relação amido:NaOH de 2:1, resultando em um teor de aproximadamente 19% de SiO₂ para o minério de ferro do tipo 1. Já a recuperação de Fe no concentrado também apresentou uma tendência de aumento com uma maior participação de NaOH na gelatinização. Isso é consistente com a tendência de contaminação do concentrado de ferro por quartzo quando a dosagem de NaOH é excessiva.

Os resultados de Aquino *et al.* (2007) também são relevantes, pois através de ensaios de flotação em bancada de hematita demonstraram que a maior recuperação mássica no concentrado ocorreu com uma proporção de NaOH de 2,3:1 (66,3%), enquanto a menor recuperação foi encontrada com uma proporção de 10,3:1 (53,2%). Esse resultado está alinhado com a influência da relação amido:NaOH na recuperação do ferro observada neste estudo, onde uma dosagem maior de NaOH levou a um aumento da recuperação de Fe.

Em suma, a condição de gelatinização de 2,5:1 foi prejudicial à flotação do minério da Serra do Sapo, pois resultou em um concentrado com teor de Fe muito baixo, bem como um alto teor de SiO₂, apesar da elevada recuperação de Fe. Além disso, durante o condicionamento do minério com o depressor, o pH da polpa alcançava valores acima de 11, o que demandava maiores adições de solução ácida de HCl na cuba para redução do pH até o valor padrão de 10,5, ou levando em consideração o contexto industrial, exigiria maiores injeções de CO₂ para o mesmo propósito. Isto poderia impactar no aumento dos custos de produção, que já sofreria um incremento pela própria elevação da adição de NaOH na gelatinização. Além disso, o excesso de íons Cl⁻ em solução pode ter provocado algum efeito prejudicial à flotação, fato este que deve ser melhor investigado. Ademais, a partir desse pH a eteramina atua

predominantemente como espumante, sendo que o poder coletor em si reduz consideravelmente.

No intervalo entre 5:1 e 10:1 de relação amido:NaOH não houve diferença significativa no teor de Fe e no IS_{Gaudin} , como pode ser averiguado pela comparação simultânea de Tukey. Já a recuperação de Fe sofreu um aumento entre 5:1 e 7,5:1, mantendo-se constante até a proporção de 10:1. Esta oscilação na recuperação pode estar associada ao fato de que no conjunto de ensaios realizados na condição padrão de 5:1 foi utilizado o minério do Lote 1, enquanto nas demais condições foram utilizadas amostras do Lote 2. Como já discutido no subcapítulo 5.2, há uma diferença significativa nos teores de Fe e de SiO_2 entre os dois lotes, o que pode ter ocasionado uma tendência diferente da recuperação de Fe nos testes com amostras do Lote 1.

De modo geral, a qualidade do concentrado se manteve constante no intervalo entre 5:1 e 10:1, ou seja, a redução gradual da proporção de NaOH na gelatinização não prejudicou os resultados da flotação até este valor. Esta constatação pode ser vantajosa no contexto operacional, pois possibilita a redução da adição de NaOH no processo de flotação sem prejudicar seu desempenho, o que pode impactar na redução de custos na utilização deste reagente. Entretanto, vale ressaltar que na condição de 10:1 o pH da polpa no condicionamento, no momento de adição do depressor, atingia valores de pH entre 9,0 e 9,5, o que exigia uma adição incremental de solução de NaOH na cuba para se alcançar o pH planejado de 10,5. Por outro lado, na condição de 7,5:1 o pH resultante no condicionamento se aproximava mais do valor de 10,5, dispensando a inserção adicional do reagente em alguns ensaios.

Nas imagens geradas por microscopia ótica no subcapítulo 5.7, pode ser observado que nas condições de 7,5:1 e, principalmente na de 10:1, não houve gelatinização completa do amido, sendo que nesta última a maioria dos grânulos se mantiveram intactos na solução. Mesmo assim, os resultados da flotação nestas condições de baixa gelatinização demonstraram que houve, de fato, um efeito depressor eficaz da farinha de sorgo. A hipótese sugerida é de que os grânulos intactos de amido também são capazes de deprimir a hematita, e este fenômeno foi observado por Yang *et al.* (2017). Os autores constataram que uma suspensão de grânulos de amido com baixa solubilidade promoveu uma depressibilidade de 60% da hematita em testes de microflotação e apenas 10% de depressibilidade no caso do quartzo. Além disso, foi observado em imagens de microscópio ótico (Figura 3.50) que os grânulos íntegros de amido possuem afinidade pela superfície da hematita, causando o recobrimento de grande parte de sua superfície, o que não ocorre para as partículas de quartzo. Portanto, foi sugerido que há uma

interação entre a superfície da hematita e os radicais hidroxila presentes nos grânulos de amido, de forma similar ao que ocorre com as moléculas completamente gelatinizadas. Outro fator a se considerar é o NaOH livre remanescente após o procedimento de gelatinização, uma vez que o seu excesso pode prolongar o processo de gelatinização enquanto o depressor não é utilizado. Portanto, em trabalhos futuros o NaOH livre dos depressores gelatinizados nas condições em estudo deve ser medido para confirmar esta hipótese.

Quando se reduzia a proporção de NaOH para o menor patamar de 12,5:1, foi observado uma piora em todos os indicadores da flotação. Houve uma redução significativa no teor e na recuperação de Fe, bem como no IS_{Gaudin} em relação as demais condições, conforme análise da Tabela 5.15. Além disso, foi verificado no microscópio ótico que nesta dosagem de NaOH não ocorreu nenhum processo de gelatinização, apenas inchamento de alguns grânulos. Portanto, mesmo que os grânulos intactos adsorvam na superfície da hematita, é necessário um certo grau de solubilidade para potencializar o efeito do depressor. Esta hipótese também foi levantada por Yang *et al.* (2017). A recuperação de Fe no concentrado foi o indicador que sofreu a queda mais notável, devido a adsorção das moléculas de amina na superfície das partículas de hematita que não foram devidamente deprimidas, causando assim a flotabilidade de uma parcela considerável deste mineral juntamente com o quartzo. Este efeito foi bem perceptível durante a execução dos ensaios, uma vez que a espuma gerada apresentava um aspecto que indicava significativa proporção de ferro. Portanto, pode-se concluir que o aumento da relação amido:NaOH para valores acima de 10:1 provoca a piora do desempenho do processo devido ao baixo ou nenhum grau de gelatinização dos depressores a base de amido.

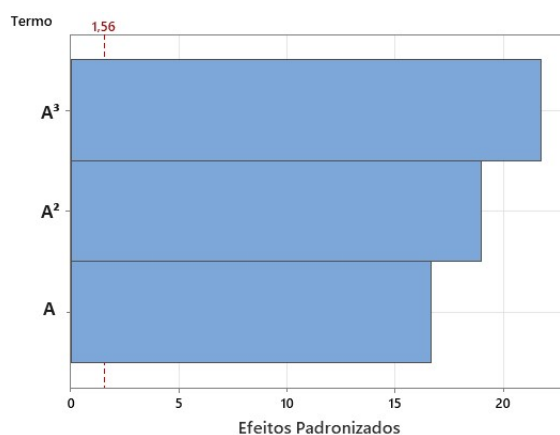
Após constatado pela análise de variância a influência significativa da variação da proporção de NaOH em todos os indicadores da flotação, foram testados os modelos de regressão que melhor se adequam aos dados gerados, com o auxílio novamente da ferramenta *stepwise* do Minitab®. Não foi encontrado nenhum modelo linear ou polinomial que representasse de forma satisfatória as respostas referentes ao teor de Fe no concentrado e o IS_{Gaudin} . Um modelo adequado, correspondendo a uma função polinomial de terceira ordem, foi encontrado para descrever a recuperação de Fe em função da variação da relação amido:NaOH, dentro do intervalo estudado, conforme representado pela Equação 5.8. O coeficiente de determinação (R^2) obtido foi de 99,39%, enquanto o R^2 ajustado foi de 99,20%, confirmando a ótima aderência do modelo gerado. Ademais, todos os termos gerados no modelo apresentaram um valor-p menor do que 0,05, indicando que todos eles são estatisticamente significativos, conforme pode ser verificado pelo gráfico de Pareto da Figura 5.45.

$$\text{Rec. Fe} = 155,23 - 39,54xA + 6,725xA^2 - 0,3429xA^3 \quad (5.8)$$

Onde:

- ✓ Rec. Fe: recuperação de Fe no concentrado (%)
- ✓ A: relação amido:NaOH na gelatinização do depressor

Figura 5.45 – Efeitos dos termos do modelo de regressão (Gráfico de Pareto) na Recuperação de Fe – quarta etapa.



Nas Figuras 5.46a e 5.46b estão representados os resíduos padronizados em relação à distribuição normal e em relação aos valores ajustados pelo modelo da equação 5.8, respectivamente. Verifica-se que os resíduos seguem uma distribuição normal ($\text{valor-p} > 0,05$) e se distribuem de forma aleatória, dentro do intervalo de confiança estipulado, o que confirma a representatividade do modelo proposto.

Os resultados de otimização do modelo em função da desejabilidade composta, ou seja, as duas melhores soluções que equilibram a recuperação e o teor de Fe, estão expressos na Tabela 5.16. Ambas as respostas obtidas foram com uma razão de amido:NaOH de 7,6:1, com uma desejabilidade composta acima 0,9. Portanto, nos ensaios realizados a condição que mais se aproxima da ótima é a de 7,5:1, que foi o valor empregado em um dos conjuntos de ensaios *cleaner* da próxima etapa. Esta proporção ótima representa uma dosagem menor de NaOH na gelatinização em comparação à condição padrão adotada industrialmente de 5:1, possibilitando, desta forma, uma economia na utilização deste reagente.

Figura 5.46 – Gráfico de probabilidade normal dos resíduos padronizados da (a) recuperação de Fe e (b) resíduos padronizados em função dos valores ajustados.

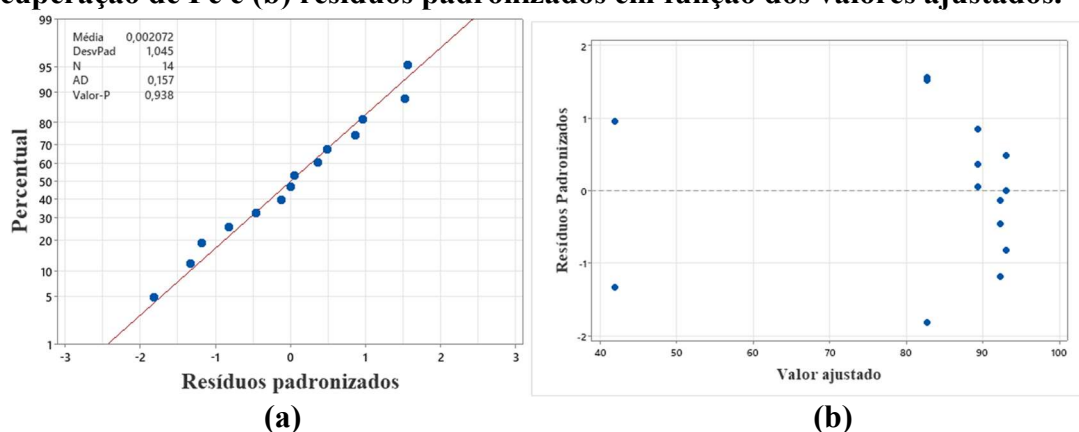


Tabela 5.16 – Soluções otimizadas para os ensaios de flotação da quarta etapa.

Solução	Rel. amido:NaOH	Rec. Fe (ajus.)	% Fe (ajus.)	Desejabilidade composta
1	7,65:1	92,77	62,69	0,921673
2	7,62:1	92,68	62,71	0,921637

Os resultados do estudo de Souza e Magalhães (2016), nos quais a proporção ótima de amido:NaOH para a flotação de minério de ferro foi de 4,5:1, são interessantes e mostram que essa relação pode variar de acordo com outros fatores, incluindo o tipo de depressor utilizado, a distribuição de tamanhos de partículas do depressor, além das características específicas do minério. Neste caso, foi utilizado *gritz* de milho como depressor.

No caso do presente estudo, a proporção ótima encontrada foi de 7,5:1 para a farinha de sorgo. Como mencionado, isso pode estar relacionado às propriedades intrínsecas da farinha de sorgo, como a distribuição de tamanhos de partículas e a acessibilidade do NaOH às moléculas de amido no interior do grão. Além disso, a diferença no tipo de minério, como observado por Silveira *et al.* (2013), também pode desempenhar um papel significativo. Diferentes tipos de minérios de ferro têm composições mineralógicas distintas e, portanto, podem reagir de maneira diferente aos reagentes de flotação. Os autores verificaram que nos ensaios de flotação em bancada de um minério de ferro com predominância de especularita, os melhores resultados foram alcançados com uma proporção de amido:NaOH de 2:1, diferente do observado para os minérios martílicos, como já mencionado.

5.8.6 Quinta etapa: ensaios *Cleaner*

Na etapa final, foi avaliado o desempenho de alguns conjuntos de testes selecionados a partir das etapas anteriores, com implementação da flotação *cleaner* para realizar a limpeza do concentrado final. As condições dos quatro ensaios realizados estão sumarizadas na Tabela 5.17, com base nos parâmetros mais favoráveis dos testes com farinha de sorgo estabelecidos nas etapas de 1 a 4. A farinha de sorgo (ótima) constante na Tabela 5.17, corresponde as condições de pH e dosagem de depressor otimizadas na terceira etapa dos ensaios. Os resultados obtidos foram comparados com as condições padrão que empregam o *gritz* de milho, conforme adotado no processo industrial. A flotação *cleaner* é uma etapa crucial no processo de flotação, na qual o concentrado proveniente da flotação *rougher* é tratado novamente para remover impurezas, melhorando assim a qualidade do produto final. Os resultados dos ensaios desta etapa, em termos dos teores e recuperação de Fe no concentrado e IS_{Gaudin} estão expressos nas Figuras 5.47 e 5.48, respectivamente. Já as composições químicas médias dos concentrados resultantes de cada conjunto de ensaios podem ser conferidas na Tabela 5.18.

Tabela 5.17 - Parâmetros experimentais dos ensaios realizados na etapa *cleaner*.

Tipo de depressor	Tempo de flotação (min)	Dosagem do depressor (g/t _{Fe})	pH	Dosagem do coletor (g/t _{SiO₂})	Relação amido:NaOH
<i>Gritz</i> de milho (padrão)	4	1450	10,5	150	5:1
Farinha de sorgo (padrão)	4	1450	10,5	150	5:1
Farinha de sorgo (ótima)	4	1700	10,0	150	5:1
Farinha de sorgo (7,5:1)	4	1450	10,5	150	7,5:1

Figura 5.47 – Resultados dos ensaios *cleaner*: teor e recuperação de Fe no concentrado.

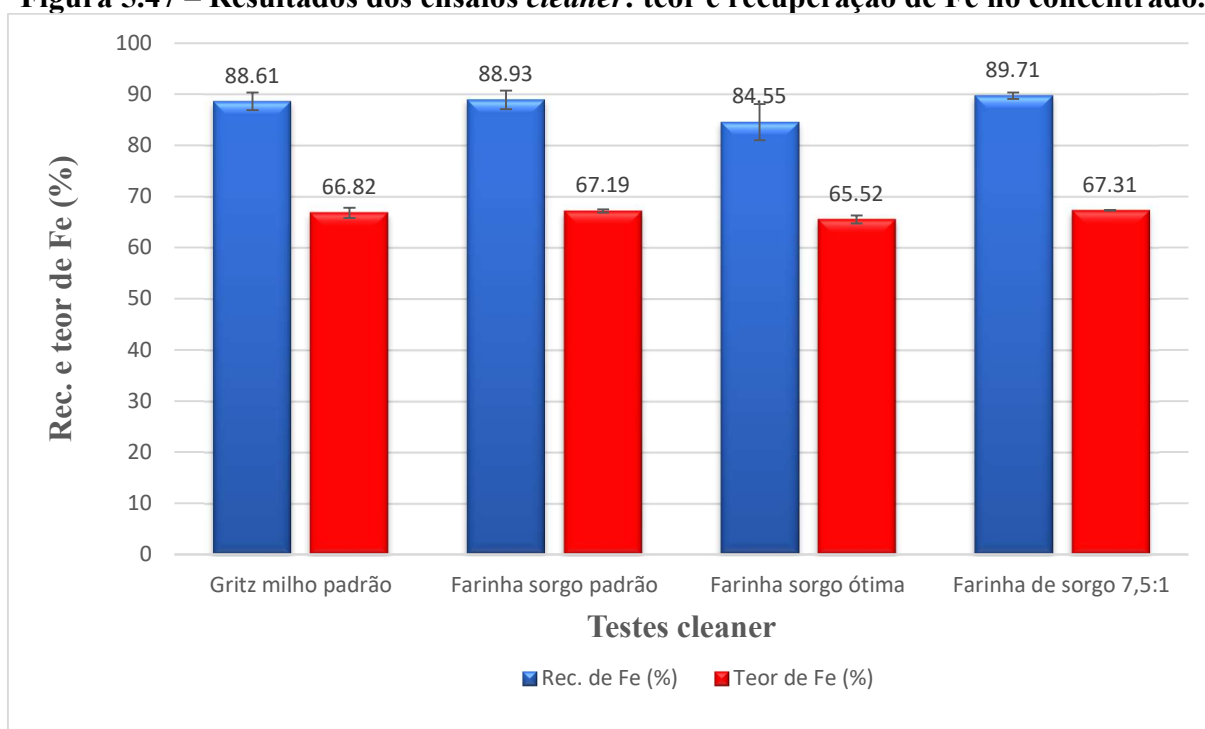


Figura 5.48 – Resultados dos ensaios *cleaner* em termos do IS_{Gaudin} .

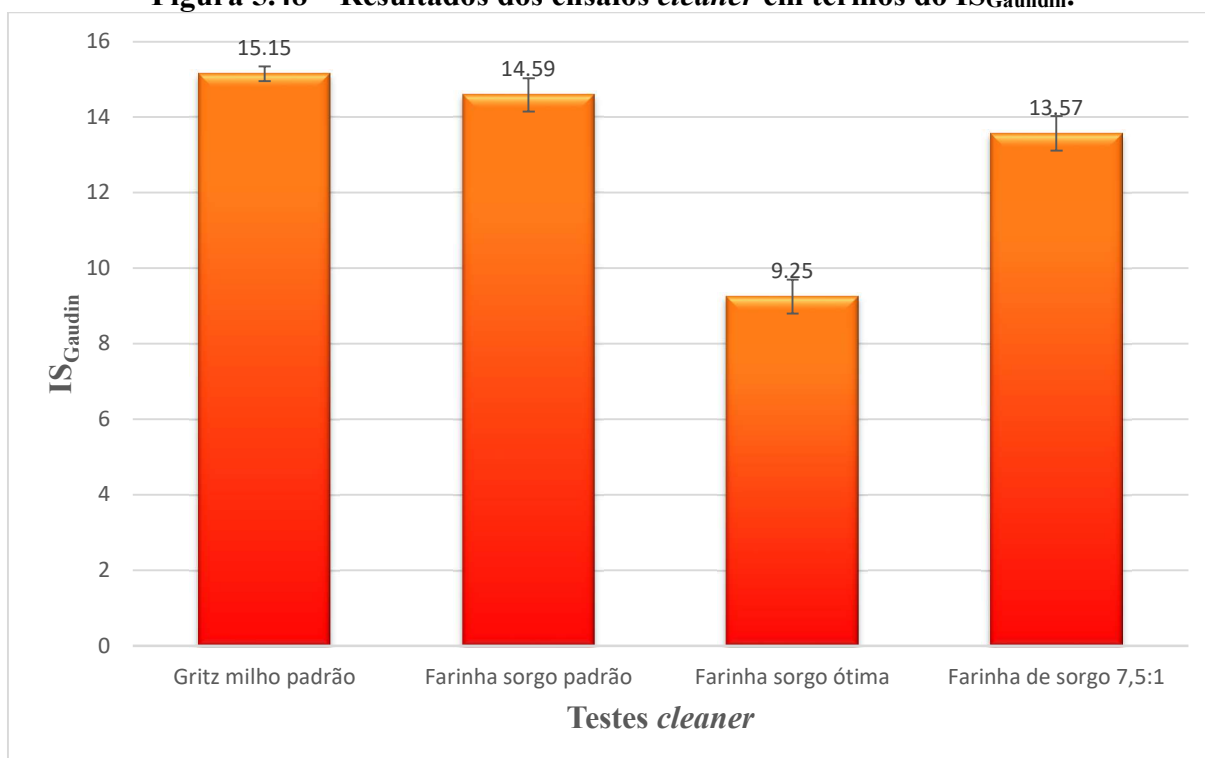


Tabela 5.18 - Composição química média dos concentrados da quinta etapa.

Composição química (%)								
Ensaio <i>cleaner</i>	Fe	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	Mn	TiO ₂	CaO	MgO
<i>Gritz</i> milho (padrão)	66,82	0,45	3,74	0,021	0,030	0,061	0,012	0,014
Farinha sorgo (padrão)	67,19	0,45	3,18	0,023	0,030	0,063	0,014	0,014
Farinha sorgo (ótima)	65,52	0,44	5,64	0,020	0,028	0,060	0,012	0,016
Farinha sorgo (7,5:1)	67,31	0,52	3,04	0,022	0,031	0,066	0,019	0,013

Os resultados revelam que, com exceção do teste otimizado com farinha de sorgo, os concentrados produzidos alcançaram teores de Fe próximos ou superiores a 67%, enquanto os teores de SiO₂ variaram entre 3,04% e 3,74%. No que diz respeito às recuperações de Fe, com exceção dos ensaios com farinha de sorgo otimizada, elas se situaram entre 88% e 90%, em média. Apesar das recuperações satisfatórias e do significativo enriquecimento nos teores de Fe em relação à alimentação, os teores de SiO₂ ficaram ligeiramente acima do valor recomendado para a produção de *pellet feed*, que é de 2,5% ou menos.

Essa dificuldade em reduzir o teor de SiO₂ no concentrado pode estar associada à qualidade da água utilizada nos ensaios que, como discutido anteriormente (subcapítulo 5.8.1), apresentava uma concentração relativamente alta de íons Ca²⁺ (Tabela 5.6), qualificando-a como medianamente dura. Conforme mencionado por autores como Scott e Smith (1993) e Cruz (2015), o excesso de íons Ca²⁺ na água de flotação, proveniente da própria composição da água ou de minerais semissolúveis, como carbonatos, pode resultar em uma maior contaminação do concentrado com quartzo. Outro fator que pode ter tido influência foi o procedimento experimental adotado após a flotação, que consistia em lavar o material remanescente da espuma, aderido à parte superior da cuba, para o concentrado. Embora a quantidade fosse ínfima em comparação ao restante da espuma extraída, isso pode ter causado um leve aumento no teor de SiO₂ no concentrado.

No que se refere à análise de variância aplicada aos conjuntos de ensaios, os valores-p obtidos em relação ao teor e recuperação de Fe foram maiores do que 0,05. Isso significa que não houve diferença significativa no desempenho entre ambos os ensaios de acordo com esses indicadores. Apenas para o IS_{Gaudin} foi verificado um valor menor do que 0,05, indicando,

portanto, que, em pelo menos algum conjunto de ensaios, foi constatada uma diferença significativa de desempenho. A análise da comparação simultânea de Tukey (Tabela 5.19) em relação aos três indicadores mostrou uma diferença apenas nos ensaios com a farinha de sorgo otimizada no quesito seletividade. Ou seja, de fato, nessa condição, ocorreu um pior desempenho da flotação em relação às demais condições.

O IS_{Gaudin} médio obtido para os ensaios com a farinha de sorgo otimizada foi de $9,25 \pm 0,45$, enquanto nos ensaios padrão com a mesma farinha, o valor médio resultante foi de $14,59 \pm 0,44$. Vale ressaltar que essa condição otimizada em pH 10, com dosagem de $1700 \text{ g/t}_{\text{Fe}}$ de depressor, foi estabelecida na terceira etapa dos ensaios de flotação, mas não se concretizou como a melhor solução nos ensaios *cleaner*. Isso pode estar relacionado ao fato de que todos os ensaios da terceira etapa foram realizados com o minério do Lote 1, enquanto na quinta etapa foram empregadas somente amostras do Lote 2. Essa diferença entre os lotes pode ter influenciado em algum grau seu comportamento perante a variação dos fatores de dosagem de depressor e pH. Outra suposição seria a de que, como nos ensaios *cleaner*, foi utilizado o coletor Flotigam 7848, além do Flotigam 7500, que é o coletor padrão nas flotações *rougher*, pode ter ocorrido um efeito de interação adicional com os demais parâmetros de dosagem do depressor e pH, já que o pH ótimo de trabalho do 7848 está entre 10,4 e 10,6.

Por outro lado, os ensaios usando uma proporção de amido para NaOH de 7,5:1 na gelatinização da farinha de sorgo também apresentaram resultados tão satisfatórios quanto os observados na quarta etapa em relação a todos os indicadores. Neste conjunto de ensaios foram alcançados os maiores valores médios de teor de Fe ($67,31 \pm 0,04\%$) no concentrado e recuperação de Fe ($89,71 \pm 0,63\%$), além do menor teor médio de SiO_2 ($3,04 \pm 0,08\%$). Portanto, os resultados dos ensaios *cleaner* também indicaram que a redução da dosagem de NaOH na preparação da farinha até o valor testado em comparação com a condição padrão (5:1) não prejudicou o desempenho do processo, sugerindo vantagens em termos de economia do reagente NaOH usado na flotação.

Tabela 5.19 – Comparação simultânea com agrupamentos usando o método de Tukey.

Ensaio <i>Cleaner</i>	Agrupamentos		
	Teor de Fe	Rec. de Fe	IS_{Gaudin}
Gritz milho padrão	A	A	A
Farinha de sorgo padrão	A	A	A
Farinha de sorgo ótima	A	A	B
Farinha de sorgo 7,5:1	A	A	A

Os teores de TiO_2 nos concentrados *cleaner* variaram em média de 0,061 a 0,066%, enquanto o teor médio na alimentação do Lote 2 foi de 0,047%, ou seja, a maior parte do TiO_2 foi encaminhada para o concentrado, resultando em uma recuperação média variando de 68,93 a 77,77%. Esta tendência também foi observada por Turrer *et al.* (2013), que verificaram em ensaios de flotação em bancada do minério de ferro da Serra do Sapo que, em média, 76% do TiO_2 de uma alimentação com teor médio de 0,069% era recuperada no concentrado. No presente trabalho, as maiores recuperações ocorreram nos concentrados gerados com os maiores teores de Fe, assim como observado por Turrer *et al.* (2013). Foi mencionado por Sales *et al.* (2010) que, no processo de flotação de minério de ferro da usina de Brucutu, no quadrilátero ferrífero, a maior parte dos minerais portadores de titânio eram recuperados no concentrado. Embora não haja uma especificação contratual para o teor de TiO_2 no concentrado destinado à produção de *pellet feed*, Budzik (2007) relatou que altas concentrações de titânio podem prejudicar a resistência das pelotas de minério de ferro produzidas. Os teores de P nos concentrados obtidos variaram de 0,020 a 0,023%, valores abaixo do especificado para a produção do *pellet feed* (<0,045%), segundo Ferreira (2017). O autor menciona que altos teores de fósforo no minério de ferro é prejudicial ao processo produtivo do aço, pois pode causar a fragilização do mesmo.

Assim como foi constatado na segunda etapa, os ensaios *cleaner* nas condições padrão com o *gritz* de milho e a farinha de sorgo apresentaram o mesmo desempenho. Isso reforça o fato de que, independentemente da variação dos demais parâmetros, a substituição do *gritz* de milho pela farinha de sorgo como depressor na flotação do minério de ferro da Serra do Sapo não causou interferência significativa na performance do processo. Em um estudo derivado do presente trabalho, realizado por França Neto *et al.* (2023), foi avaliado o efeito da variação de fatores referentes ao coletor na flotação do mesmo minério de ferro da Serra do Sapo. Os autores realizaram baterias de testes utilizando tanto o *gritz* de milho quanto a farinha de sorgo como depressor nas mesmas condições. Neste caso, também foi verificado que, independentemente das variações de utilização do coletor, como o tempo de condicionamento e a dosagem, não houve diferença significativa no desempenho entre os ensaios com o *gritz* e a farinha. Silva (2018) também concluiu, com base dos resultados da microflotação de hematita e quartzo, que não houve diferença significativa quando se comparam os testes com utilização dos depressores derivados do sorgo e do amido de milho, de acordo com os parâmetros estudados pela autora. Portanto, os resultados de todas as etapas dos ensaios realizados ao longo deste trabalho e dos

autores citados, comprovam que a farinha de sorgo é tão eficaz no processo de flotação em escala de bancada com o minério em estudo quanto o amido de milho não-convencional aplicado industrialmente.

Do ponto de vista econômico, deve ser levado em consideração que a saca de sorgo é mais barata do que a saca de milho, devido aos menores custos envolvidos no processo produtivo do sorgo. Isso se deve a diversos fatores, incluindo o ciclo de crescimento mais curto do sorgo, a menor demanda por água, além de questões de mercado como a oferta e demanda do produto. Segundo dados da cooperativa dos produtores rurais do sudoeste goiano (COMIGO, 2023) sediada em Rio Verde-GO, uma das principais regiões produtoras de milho e maior produtora de sorgo do país, no mês de setembro de 2023, a saca de milho (60kg) no mercado físico estava sendo vendida em média por R\$ 42,00, enquanto a saca de sorgo estava no patamar de R\$ 30,00. Isso representa uma diferença de custo de cerca de 28,5% a menos para o sorgo em comparação com o milho.

Esta tendência de menor preço do sorgo indica uma oportunidade de redução dos custos operacionais do processo industrial de flotação do minério de ferro, caso haja a substituição parcial ou total do depressor padrão à base de milho. Entretanto, deve-se considerar que o preço final a ser pago pela empresa de mineração leva em conta os custos com frete e acordos contratuais. Além disso, o próprio aumento da demanda pelo sorgo, que passaria a ter um novo nicho de mercado, poderia impactar na elevação dos preços. Logo, uma avaliação econômica mais aprofundada se torna essencial para comprovar a vantagem econômica da farinha de sorgo frente ao *gritz* de milho.

Capítulo 6 - CONCLUSÕES

Tendo em vista o potencial do sorgo da variedade granífera *Sorghum bicolor* (L.) Moench, demonstrado em trabalhos anteriores como depressor de hematita, este estudo de doutorado investigou a utilização de depressores derivados do sorgo na flotação catiônica reversa de minério de ferro. O trabalho trouxe contribuições significativas para o conhecimento, sendo pioneiro na avaliação desses depressores em ensaios de flotação em escala de bancada, o que proporciona resultados mais representativos e alinhados com as condições industriais.

A principal hipótese que motivou este estudo foi a possibilidade de que os depressores derivados do sorgo poderiam apresentar desempenho igual ou superior aos depressores convencionais à base de milho utilizados na indústria de minério de ferro. Isso é particularmente importante, pois a substituição de depressores padrão por alternativas mais eficazes pode ter implicações significativas no processo de flotação, incluindo redução de custos e a diversificação dos insumos disponíveis, permitindo um ambiente de mercado mais competitivo entre os fornecedores e mais favorável às empresas mineradoras.

Além disso, esta pesquisa também se destacou ao investigar os efeitos da variação das condições de gelatinização química dos depressores derivados do sorgo no desempenho da flotação, uma área que carecia de estudos anteriores. Isso é particularmente relevante, uma vez que a gelatinização é essencialmente realizada na indústria por meio de um processo químico com o uso de NaOH, um insumo caro que afeta o custo operacional.

Primeiramente, realizou-se uma abrangente caracterização do minério utilizado para compreender como suas propriedades poderiam influenciar o processo de flotação. Observou-se que o material se encontra em uma faixa granulométrica adequada para a produção de *pellet feed* por meio da flotação. A distribuição de tamanhos de partículas é uniforme e contínua, o que propicia uma melhor interação dos reagentes com as partículas minerais durante o processo. Além disso, foi obtido um modelo de Rosin-Hammler que representa de forma satisfatória a frequência acumulada da distribuição do tamanho de partículas do minério analisado.

Na análise química foi verificado que os teores de Fe tendem a aumentar nas frações mais finas do minério, sendo que aproximadamente 64% do Fe se concentra na fração com tamanho inferior a 38 μm . Portanto, é essencial ajustar adequadamente o processo de deslamagem para evitar perdas consideráveis de ferro no rejeito. Além disso, o método alternativo de estimar os teores de Fe por meio da medição da massa específica do minério e dos concentrados provou ser eficaz. Isso sugere que essa abordagem pode ser uma alternativa

confiável para avaliar os teores de Fe com maior celeridade, até que se tenha em mãos os resultados da análise química.

A caracterização mineralógica, realizada por meio da combinação de diversas técnicas, destacou a predominância dos minerais hematita e quartzo na amostra. Tanto na difração de raios X quanto na microscopia eletrônica de varredura, foram identificados traços de goethita associada às partículas de hematita, principalmente nas frações mais finas.

A análise modal, conduzida por meio do processamento das fotomicrografias usando o MLA, revelou a presença de traços de outras espécies minerais, além das mencionadas anteriormente. Além disso, foi observado que acima de 150 μm , cerca de 87,3% das partículas de hematita estão completamente liberadas. Esse grau de liberação aumenta para 98,5% nas frações abaixo de 25 μm . Isso significa que, considerando a amostra global do minério, as partículas de hematita estão bem liberadas, o que cria condições adequadas para uma boa seletividade durante o processo de flotação.

Em relação à caracterização dos depressores utilizados, foi verificado que o *gritz* de milho possui um teor de óleo ($1,253 \pm 0,113\%$) inferior à farinha de sorgo ($2,780 \pm 0,057\%$) devido à etapa de degerminação incluída no seu processo de produção, o que não ocorreu na fabricação da farinha. A inclusão de uma operação de retirada do gérmen do sorgo poderia aprimorar ainda mais seu desempenho na flotação, uma vez que o excesso de lipídeos pode ser nocivo ao processo, prejudicando a espumação e a seletividade devido a formação de sabões de ácidos graxos que atuam como coletores da hematita.

Na análise do amido de sorgo no microscópio ótico, sob diferentes condições de gelatinização, foi observado que, até uma proporção de dez partes de amido para uma parte de NaOH (10:1), a quantidade de NaOH aplicada é insuficiente para promover uma gelatinização completa do amido. Nessas condições, a maioria dos grânulos de amido permaneceu intacta. A gelatinização foi mais pronunciada em proporções de amido:NaOH inferiores a 7,5:1. Na condição padrão utilizada industrialmente, com uma razão de 5:1, observou-se a completa solubilização das moléculas de amido, indicando que o processo padrão da usina de concentração é eficaz na gelatinização do amido de sorgo.

O planejamento dos ensaios de flotação foi dividido em cinco etapas, sendo a primeira dedicada a avaliar a influência da variação do tempo de flotação na qualidade do concentrado. Através da análise de variância, verificou-se que o fator tempo, dentro do intervalo estudado, exerceu um impacto significativo nos resultados da flotação. A otimização do modelo de regressão, que relaciona o teor de Fe no concentrado com o tempo de flotação, indicou um

tempo ótimo de flotação de aproximadamente quatro minutos. Esse tempo foi escolhido como ideal para conduzir as próximas fases dos ensaios de flotação.

Na segunda etapa do estudo, comparou-se o desempenho entre o *gritz* de milho e os depressores à base de sorgo e milheto nas condições padrão de ensaio da flotação de minério de ferro. Os resultados revelaram que a substituição do *gritz* de milho pela farinha de sorgo não teve um impacto estatisticamente significativo nos resultados da flotação. Ambos os depressores geraram concentrados com teores de Fe em torno de 63% e recuperações de Fe de aproximadamente 83%. Essa equivalência de desempenho pode ser explicada por semelhanças nas propriedades do sorgo e do milho, como os teores de amilopectina em sua composição, características térmicas no processo de gelatinização e similaridades nas proteínas presentes em ambas as espécies botânicas. O amido de sorgo apresentou um desempenho ainda mais favorável na flotação em comparação com sua farinha correspondente, produzindo concentrados com teores de Fe em torno de 65% e recuperações de Fe superiores a 90%.

Na terceira etapa dos ensaios de flotação, foi constatado que tanto a variação da dosagem dos depressores à base de sorgo quanto do pH da flotação foram significativas no desempenho do processo. De modo geral, o amido de sorgo promoveu uma maior recuperação de Fe e teor de Fe no concentrado em comparação aos testes com farinha de sorgo, principalmente em dosagens mais baixas, alcançando teores médios acima de 64% e recuperações acima de 90%, o que reforça as observações realizadas na etapa anterior. Na condição otimizada com a farinha, foram alcançados concentrados com teores médios de Fe superiores a 64% e recuperações de Fe na faixa de 93%, resultados que superam o desempenho das condições padrão.

Na quarta etapa dos ensaios ficou evidente que o excesso de NaOH, que leva à formação de uma pasta de depressor mais viscosa e completamente gelatinizada, prejudica o desempenho da flotação. Os resultados mais satisfatórios foram obtidos com uma razão de amido para NaOH entre 5:1 e 10:1, o que indica a possibilidade de reduzir a dosagem de NaOH no processo, sem comprometer a qualidade do concentrado. Isso abre a perspectiva de economizar na utilização desse reagente, embora seja necessário avaliar o impacto dessa redução no processo produtivo em escala industrial. A solução otimizada com base no modelo de regressão obtido indicou uma proporção de 7,5:1 de amido para NaOH, sendo uma quantidade de NaOH menor do que a adotada nas práticas industriais padrão.

Por fim, foram executados os ensaios *cleaner* de acordo com condições selecionadas das etapas anteriores. Os ensaios que utilizaram farinha de sorgo gelatinizada com uma razão amido:NaOH de 7,5:1 culminaram em um bom desempenho do processo de flotação, não

apresentando diferença significativa em relação as condições padrão. Neste caso, foram obtidos concentrados com teores médios de Fe acima de 67%, teor de SiO₂ de cerca de 3% e recuperação de Fe por volta de 90%. Portanto, uma das contribuições do presente trabalho foi apontar que a redução da dosagem de NaOH até a proporção de 7,5:1, mesmo que não promova uma gelatinização completa da farinha de sorgo, possibilita a manutenção do desempenho da flotação.

Assim como observado nos ensaios *rougher* da segunda etapa, os resultados dos ensaios de flotação realizados na etapa *cleaner* entre o *gritz* de milho e a farinha de sorgo nas condições padrão foram similares, não apresentando diferenças significativas entre eles. Esses resultados reforçam a conclusão de que a farinha de sorgo possui desempenho comparável ao depressor padrão utilizado na indústria, que é o *gritz* de milho. Essa constatação está alinhada com a hipótese inicial levantada neste estudo, que sugeria que os depressores derivados do sorgo teriam um desempenho similar aos depressores à base de milho na flotação de minério de ferro em escala de bancada. Portanto, os resultados obtidos corroboram a ideia de que a farinha de sorgo pode ser uma alternativa tecnicamente eficaz como depressor na indústria de mineração de minério de ferro.

A implementação bem-sucedida do sorgo na indústria de mineração não apenas poderia proporcionar benefícios técnicos e econômicos, mas também impactaria positivamente as regiões produtoras desse grão. A introdução do sorgo como uma matéria-prima viável para a produção de depressores poderia estimular a produção agrícola de sorgo, criando novas oportunidades de emprego e renda em regiões agrícolas. Isso, por sua vez, poderia melhorar a qualidade de vida das pessoas envolvidas no processo produtivo e impulsionar a economia local.

Capítulo 7 - SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Com base nos resultados promissores obtidos ao longo deste estudo, que destacou o potencial do sorgo como uma fonte botânica para a produção de depressores na flotação catiônica reversa de minério de ferro, sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Realizar os mesmos ensaios de flotação com os depressores a base de sorgo utilizando água destilada ou desmineralizada, de modo a evitar os possíveis efeitos prejudiciais que os íons presentes na água podem causar no processo;
- b) Investigar se íons Cl^- provenientes da adição de solução de HCl na polpa e da própria água utilizada nos ensaios geram algum impacto negativo no desempenho da flotação;
- c) Conduzir ensaios de flotação em bancada com o fracionamento do minério em diferentes faixas de tamanho;
- d) Avaliar o desempenho da farinha de sorgo em circuito de flotação em bancada com múltiplos estágios (LCT), para observar com mais clareza o efeito do teor de lipídeos do sorgo na espumação.
- e) Realizar ensaios de flotação em escala piloto e escala industrial com minério de ferro;
- f) Estudar a viabilidade econômica da substituição dos depressores derivados do milho pelos derivados do sorgo no processo em questão, através de uma análise econômica mais robusta;
- g) Caracterizar a proteína do sorgo e estudar sua influência no desempenho da flotação;
- h) Avaliar o uso dos depressores derivados do sorgo na flotação de outros bens minerais;

- i) Estudar os efeitos da retrogradação do amido de sorgo no desempenho do processo;
- j) Medir o NaOH livre dos depressores de sorgo gelatinizados em diferentes proporções de amido:NaOH;
- k) Conduzir ensaios mais abrangentes utilizando os depressores derivados do milho na flotação do minério de ferro, com ênfase na redução do teor de lipídeos da farinha para obtenção de melhores resultados.

REFERÊNCIAS

AQUINO, T.V.P.; LEAL FILHO, L.S.; LIMA, J.R.B. **Propriedades reológicas de soluções de amido/ influência do método de preparação e desempenho da flotação**. XXII Encontro nacional de tratamento de minérios e metalurgia extrativa, Ouro Preto-MG, 2007, p.415-422.

ALEXANDRINO, J. S. **Correlação entre estado de dispersão, propriedades eletrocinéticas e flotabilidade de hematita**. Tese (doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2013, 124 p.

ALVES, F. E. e CHAVES, A. P. **Paulo Abib Andery**. In: CHAVES, A. P. Teoria e prática de tratamento de minérios: Flotação. São Paulo: Signus Editora, 2006, v. 4, 1ª ed, p. 73-82.

ARAUJO, A. C. **Starch modification of the flocculation and flotation of apatite**. Tese [Doutorado]. Department of Mining and Mineral Process Engineering, University Of British Columbia, Vancouver, 1988, 379 p.

ARAUJO, A.C.; VIANA, P.R.M.; PERES, A.E.C., **Reagents in iron ores flotation**. Minerals Engineering. 2005, v.18, p.219-224.

ARAUJO, A.C.; PERES, A.E.C.; VIANA, P.R.M.; OLIVEIRA, J. F. Flotação de minérios de ferro. In: CHAVES, A.P. **A Flotação no Brasil**. São Paulo: Oficina de textos. 2012, 5ª ed., v. 4, p. 354-366.

BALL, D. W.; HILL, J. W.; SCOTT, R. J. **The basics of general, organic, and biological chemistry**. Saylor foundation, 2011, 1203 p.

BALTAR, C. A. M. **Flotação no tratamento de minérios**. Recife: Editora Universitária da UFPE, 2010, 2ª Ed., 238 p.

BALTAR, C.A.M.; OLIVEIRA, J.F. **Flocculation of colloidal silica with polyacrylamide and the effect of dodecylamine and aluminium chloride pre-conditioning.** Minerals Engineering. 1998, v. 11, n. 5, p. 465-667.

BARROS, L. A. F.; FERREIRA, E. E.; PERES, A. E. C. **Floatability of apatites and gangue minerals of an igneous phosphate ore.** Minerals Engineering, 2008 v. 21, p. 994-999.

BATEY, I. L. e CURTIN, B. M. **Measurement of amylose/amylopectin ratio by high-performance liquid chromatography.** Starch/Stärke, 1996, v. 48, n. 9, p. 338-344.

BARBOSA, J. L. O.; BALTAR, C. A. M. **Influência do tamanho de partícula na flotação com amina.** Holos, 2021, v. 5, p. 93-100.

BEMILLER, J. & WHISTLER, R. **Starch: chemistry and technology.** Third Edition. Elsevier. USA. 900p., 2009.

BEAN, S.R.; LOERGER, B.P.; PARK, S.H.; SINGH, H. **Interaction Between Sorghum Protein Extraction and Precipitation Conditions on Yield, Purity, and Composition of Purified Protein Fractions.** Cereal chem., 2006, v. 83, n. 1, p. 99-107.

BERTOLINI, A.C. **Starches: characterization, properties and applications.** CRC Press, Taylor & Francis Group, USA, 2010, 290p.

BLENNOW, A.; HANSEN, M.; SCHULZ, A.; JORGENSEN, K.; DONALD, A. M.; SANDERSON, J. **The molecular deposition of transgenically modified starch in the starch granule as imaged by functional microscopy.** Journal of Structural Biology, 2003, v. 143, p. 229-241.

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

BRASIL. Portaria n.º 2914, de 12 de dezembro de 2011. **Dispõe sobre os procedimentos de controle e de vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de**

potabilidade. Diário Oficial da República Federativa do Brasil. Brasília. Acesso em jun/2023, disponível em: https://bvsmms.saude.gov.br/bvs/saudelegis/gm/2011/prt2914_12_12_2011.

BRÜCKNER, S. **Estimation of the background in powder diffraction patterns through a robust smoothing procedure.** Journal of Applied Crystallography, 2000, v. 33, p.977-979.

BULATOVIC, S. M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice - Flotation of Industrial Minerals.** Peterborough: Elsevier, 2015. v. 3, 222 p.

CASTRO, E.B.; FELIPE, E.A.; RIBEIRO, F.S. **Avaliação da aplicação de reagentes “CMC” na flotação catiônica de minério de ferro.** In: XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Natal, 2005, v.1, p. 450-456.

CAXITO, F.; DIAS, T. G. **Recursos minerais de Minas Gerais – Ferro.** Belo Horizonte: Centro de Pesquisa Professor Manoel Teixeira de Costa (CPMTC), 2018, 1ª ed., 34 p.

CARIOCA, A. C.; BRANDÃO, P. R. G. **Caracterização mineralógica de minérios de ferro itabiríticos principalmente por Mineral Liberation Analyzer (MLA).** Technol. Metal. Mater. Miner, 2018, v. 15, n. 4, p. 415-421.

CDC. **CDC: Equipamentos e montagens industriais,** 2023. Equipamentos de laboratório. Disponível em: < <http://cdc.ind.br/equipamentos-laboratorio/>>. Acesso em: 05 jul. de 2023.

CEPEA – Centro de Estudos Avançados em Economia Aplicada. **INDICADOR DO MILHO ESALQ/BM&FBOVESPA.** Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz – USP, 2021.

CHAU, T.T., BRUCKARD, W. J., KOH, P.T.L., NGUYEN, A.V. **A review of factors that affect contact angle and implications for flotation practice.** Adv. Colloid Interface Sci. 2009, v. 150, n. 2, p. 106-115.

CHAVES, A. P.; LEAL FILHO, L. S.; BRAGA, P. F. A. **Flotação.** In: LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. Tratamento de Minérios. Rio de Janeiro: Centro de Tecnologia Mineral – CETEM, 2010, 5ª ed., p. 465-512.

CHEMALE JR, F.; TAKEHARA, L. **Minério de Ferro – Geologia e Geometalurgia**. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda. (Coleção de livros Metalurgia, Materiais e Mineração). Série Fundamentos), 2013, 1ª ed., 202 p.

CHEN, P.; YU, L.; SIMON, G. P.; LIU, X.; DEAN, K.; CHEN, L. **Internal structures and phase-transitions of starch granules during gelatinization**. Carbohydrate Polymers, 2011, v. 83, p. 1975 – 1983.

CLAVER, I.P., ZHANG, H., LI, Q., ZHU, K. & ZHOU, H. **Impact of the soak and the malt on the physicochemical properties of the sorghum starches**. International Journal of Molecular Sciences, 2010, v. 11, p.3002-3015.

COMIGO, **Página oficial da cooperativa dos produtores rurais do sudoeste goiano**, 2023. Cotação dos produtos agrícolas. Disponível em: <https://comigo.coop.br/>. Acesso em: 10 de set. 2023.

COOKE, D.; GIDLEY, M. J. **Loss of crystalline and molecular order during starch gelatinization: origin of the enthalpic transition**. Carbohydrate Research, 1992, v. 227, p. 103-112.

COSTA, J. L. **Seletividade na Flotação de Minérios Ferríferos Dolomíticos**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Ouro Preto. 2009, 136 p.

COSTA, D.S. **Uso de óleos vegetais amazônicos na flotação de minérios fosfáticos**. Tese (doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Programa de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas, Belo Horizonte, 2012, 191 p.

CRUZ, D.G. **influência dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e Mn^{2+} na flotação catiônica de minério de ferro: estudos de bancada**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Pós-Graduação em Engenharia Mineral, Ouro Preto. 2015, 76p.

CRUZ, D.G.; LIMA, R.M.F. **Influence of Mn²⁺ ion in reverse cationic flotation of iron ore.** Revista Escola de Minas, 2015, v. 68, n.3, p. 319-322.

DAS, B. M. **Fundamentos de Engenharia Geotécnica.** Thomson Learning, 6^a ed., 2007.

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

DORR, J. V. N. **Supergene iron ores of Minas Gerais, Brazil.** Econ. Geol., 1964, v. 59, n. 7, p. 1203 - 1240.

DUARTE, L.C., *ET AL.* **Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e sistema de energia dispersiva (EDS) no estudo de gemas: exemplos brasileiros.** Pesquisas em Geociências, 2003, v. 30, n. 2, p. 3-15.

DUCKER, W.A.; PASHLEY, R.M.; NINHAM, B.W. **The flotation of quartz using a double-chained cationic surfactant.** Journal of Colloid Interface science. 1989, v. 128, n. 1, p. 66-77

DUQUE, T.F.M.B.; DUTRA, A.J.B.; MONTE MELLO, M.B. **Influência do condicionamento em meio redutor na hidrofobicidade de amostras de pirita e hematita.** Revista Matéria, Suplemento, 2017.

FAO – FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **El sorgo y el mijo en la nutrición humana.** Roma: Organizacion de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentacion, 1995.

FERREIRA, K.C. **Beneficiamento de minério de ferro maciço com alto teor de fósforo.** Anais do XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belém-PA, 2017.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, L.V. **An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation.** International Journal of Mineral Processing. 2014, v. 127, p. 62-69.

FRANÇA NETO, P.P.; MATA, C.E.D.; SILVA, A.C.; SILVA, E.M.S; SILVA, L.A.. **Influência da dosagem e do tempo de condicionamento de amina na flotação de minério de ferro utilizando a farinha de sorgo como depressor.** Tecnologia em metalurgia, materiais e mineração, v. 20, p. e2807, 2023.

FROST, K., KAMINSKI, D., KIRWAN, G., LASCARIS, E. & SHANKS, R. **Crystallinity and structure of starch using wide angle X-ray scattering.** Carbohydrate Polymers, 2009, v. 78, n.3, p.543-548.

FU, Z.Q.; LI, J.W.; LI, D.; ZHOU, Y.G.; ADHIKARI, B. **The effect of partial gelatinization of corn starch on its retrogradation.** Carbohydrate polymers, 2013, v. 97, p. 512-517.

FUERSTENAU, D.W. **A century of developments in the chemistry of flotation processing.** In: Fuerstenau, M.C., *et al.*, (Eds.), Froth Flotation: A Century of Innovation. SME, Littleton CO, USA, 2007, p. 3-64.

FUERSTENAU, M.C., SOMASUNDARAN, S. **Flotation.** In: Fuerstenau, M.C., Han, K.N. (Eds.), Principles of Mineral Processing. SME, Littleton, CO, USA, 2003, p. 245-306.

GIACOMETTO, A.P.; WOSIACKI, G. **Grânulos e pastas de amido: o estado da arte.** Semina, 1985, v. 6, n. 3, p.155-159.

GIBSON, T. S.; SOLAH, V. A.; MCCLEARY B. V. **A procedure to measure amylose in cereal and flours with concavalin A.** Journal of Cereal Science, 1997, v. 25, p. 111-119.

GLICKSMAN, M. **Gum technology in the food industry.** Academic Press, New York, 1969, 554 p.

GOMES, O.F.M.; PACIORNIK, S. **Caracterização quantitativa de minério de ferro por microscopia co-localizada.** Tecnol. Metal. Mater. Miner., 2009, v. 6, n. 2, p. 91-95.

GONÇALVES, R. A.; SANTOS, J. P.; TOMÉ, P. H. F. **Rendimento e composição química de cultivares de milho em moagem a seco e produção de grits.** Ciência e Agrotecnologia, 2003, v. 27, n. 3, p. 643-650.

HOUOT, R. **Beneficiation of iron ore by flotation — review of industrial and potential applications.** International Journal of Mineral Processing. 1983, v. 10, p.183–204.

IFAG – Instituto para o Fortalecimento da Agropecuária de Goiás. **Cotações.** 2020. Disponível em: <<http://ifag.org.br/>> . Acesso em: novembro de 2021.

IMA – **International Mineralogical Association.** 2020. Disponível em <<https://www.ima-mineralogy.org/Minlist.htm>>. Acesso em: março de 2020.

IMBERTY, A; CHANZY, H.; PÉREZ, P.; BULÉON, A.; TRAN, V. **The double-helical nature of the crystalline part of A-starch.** J. Mol. Biol., 1988, v. 201, p. 365-378.

IWASAKI, I., COOKE, S.R.B., CHOI, H.S. **Flotation characteristics of hematite, goethite, and activated quartz with 18-carbon aliphatic acids and related compounds.** US Bureau of Mines - Report of Investigation 5593. 1960, v. 217, p. 237-244.

JAMES H.L. **Sedimentary facies of iron-formation.** Economic Geology, 1954, v. 49, p. 235-293.

JAMES, H.L.; TRENDALL, A.F. **Banded Iron Formation: Distribution in Time and Paleoenvironmental Significance.** In: Holland H.D., Schidlowski M. Mineral Deposits and the Evolution of the Biosphere. Dahlem Workshop Report, 1982, v. 3. Springer, Berlin, Heidelberg.

JOYE, J. I. **Starch.** Encyclopedia of Food Chemistry, 2019, v. 01, p. 256-264.

KAR, B.; SAHOO, H.; RATH, S. S.; DAS, B. **Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation.** Minerals Engineering, 2013, v. 49, p. 1-6.

KATSUTA, N.; SHIMIZU, I.; HELMSTAEDT, H.; TAKANO, M.; KAWAKAMI, S.;

KLEIN, C.; DUTROW, B. **Manual de Ciência dos Minerais.** 23^a ed., Porto Alegre, Artmed Editora S.A. 2012. 706 p.

KLIMPEL, R., ISHERWOOD, S. **Some industrial implications of changing frother chemical structure.** Int. J. Miner. Process, 1991, v. 33, n. (1-4), p. 369-381.

KOAKUZU, S. N.; BASSINELLO, P. Z.; CARVALHO, R. N. **Procedimento para determinação do teor de amilose em arroz por cromatografia de exclusão por tamanho (SEC).** Embrapa Arroz e Feijão, 2015, comunicado técnico 226, 6p.

KONIG, U.; POLLMANN, H.; ANGÉLICA, R.S. **O refinamento de Rietveld como um método para o controle de qualidade de minérios de ferro.** REM: Revista Escola de Minas 2002; 55(2); 111-114.

KULLERUD, G., DONNAY, G., DONNAY, J. D. H. **Omission solid solution in magnetite: Kenotetrahedral magnetite.** Zeitschrift für Kristallographie, 1969, v. 128, n.1-6, p. 1-17.

KUMAZAWA, M. **Major element distribution in Archean banded iron formation (BIF): influence of metamorphic differentiatio.** Journal of Metamorphic Geology, 2012, v. 30, n. 5, p. 457–472.

LANGE, A.G.; SKINNER, W.M.; SMART, R.S.C. **Fine: Coarse particle interactions and aggregation in sphalerite flotation.** Minerals Engineering. 1997, v.10, p.681–693.

LEACH, H.W., MCCOWEN, L.D. & SCHOCH, T.J. **Structure of the starch granule, swelling and solubility patterns of various starches.** Cereal Chem., 1959 v.36, p.534-544.

LEAL FILHO, L. S.; SEIDL, P.R.; CORREIA, J.C.G.; CERQUEIRA, L.C.K. **Molecular Modelling of reagents for flotation processes.** Minerals Engineering, v. 13, p. 1495-1503, 2000.

LEAL FILHO, L. S.; MARTINS, M.; HORTA, D. G. **Concentration of igneous phosphate ores via froth flotation: Challenges and developments.** In: INTERNACIONAL MINERAL PROCESSING CONGRESS, 25, 2010, Brisbane. Proceedings – Brisbane: IMPC, p. 3-13.

LIMA, N.P.; VALADÃO, G.E. **Avaliação do efeito da granulometria no processo de flotação**. Revista da Escola de Minas - REM, 2008, v. 61, p.473-477.

LIMA, N.P.; VALADÃO, G.E., PERES, A. E. C. **Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore**. Minerals Engineering, 2013, v. 45, p. 180-184.

LIPPER, G. C.; PERES, A. E. C. **Rota de processo para concentração de minérios de ferro hidratados**. HOLOS, 2014, v. 3, p. 272-283.

LIU, Q. e LASKOWSKI, J. S. **The role of metal hydroxides at mineral surfaces in dextrin adsorption, I. Studies on modified quartz samples**. International Journal of Mineral Processing, 1989, v. 26, p. 297-316.

LIU, Q.; ZHANG, Y.; LASKOWSKI, J. S. **The adsorption of polysaccharides onto mineral surfaces: an acid/base interaction**. International journal of mineral processing, 2000, v. 60, n 3-4, p. 229-245.

LIU, Q., WANNAS, D., PENG, Y. **Exploiting the dual functions of polymer depressants in fine particle flotation**. International Journal of Mineral Processing, 2006, v. 80, p. 244–254.

LUZ, J.A.M. **Anionic flotation of itabirite tailings: study on alternative reagents and polyphasic process modelling**. Tese (doutorado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 1996, 253 p.

LUZ, J.A.M. **Flotation of iron ore**. In: TOTTEN, G.E.; COLAS, R. Encyclopedia of Iron, Steel, and Their Alloys. Taylor & Francis, 1ª Ed., 2016, p. 1249-1288.

MAGALHÃES, P. C.; DURÃES, F. O. M.; CARNEIRO, N. P.; PAIVA, E. **Fisiologia do milho**. Circular técnica – Embrapa Milho e Sorgo, 2003, n. 22, 23p.

MARK, M. **Iron Ore Flotation**. Middletown: CreateSpace Independent Publishing Platform, 2012. 136 p.

MAHER, G. G. **Alkali Gelatinization of Starches**. Starch/Stärke, 1983, v. 35, n. 7, p. 226–234.

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

MARTINS, F.L.; JARDIM, R.J; LIMA, R.M.F. **Quantificação mineralógica de minério de ferro pelo método de rietveld: efeito da absorção da radiação k α** . Anais do XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa, Belo Horizonte, 2019.

MATA, C. E. D.; PEREIRA, C. A.; SILVA, A. C. **Characterization of the Angico dos Dias alkaline-carbonatite complex for phosphate rock processing**. Journal of Materials Research and Technology-JMR&T, v. 9, p. 12236-12243, 2020.

MATTOS, M.D.C. **Elaboração de uma barra de cereal com ingredientes prebióticos e isenta de glúten**. Dissertação (Mestrado Profissional em Ciência e Tecnologia de Alimentos). Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 72p., 2015

MEDEIROS, K.A. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas**. Agência Nacional de Mineração (ANM). Brasília, 2023, 23 p.

MENEZES, K. B.; TURRER, H. D. G.; MACHADOR, L. C. R.; MALINGA, T.; DUARTE, B. B. O.; SILVA, J. C.; RUSSO, J. F. C. **Ferramentas para a investigação do desempenho da flotação no Minas-Rio**. In: 18º Simpósio de Mineração, Anais dos Seminários de Redução, Minério de Ferro e Aglomeração, 2017, v. 47, n. 2, 11p.

MESA-STONESTREET, N.J.; ALAVI, S.; BEAN, S.R **Sorghum proteins: the concentration, isolation, modification and food applications of kafirins**. Journal of food science, 2010, v. 75, n.5, p. 90-104.

MICELI, R.S.D. **Estudo de quartzo olho-de-gato com inclusões distribuídas em um padrão incomum**. Trabalho de conclusão de curso, Instituto de Geociências, Departamento de Geologia, UFRJ, 2009, 28p.

MME – Ministério de Minas e Energia. Secretaria de Geologia, Mineração e Transformação mineral.. **Boletim do Setor Mineral (ano base 2021)**. 7ª ed. Disponível em <<http://www.mme.gov.br/documents/78404/0/BOLETIM+SETOR+MINERAL.pdf>>. Acesso em: agosto de 2023.

MOHAMED, H. I.; FAWZI, E.M.; BASIT, A. LONE, R.; SOFY, M. R. **Sorghum: Nutritional Factors, Bioactive Compounds, Pharmaceutical and Application in Food Systems: A Review**. *Phyton: International Journal of Experimental Botany*, 2022, p. 1-23.

MORAIS, F. P.; SILVA, R. C. F.; EOSIÉRE, C. A.; DIAS, G. S. **Caracterização dos contaminantes do minério de ferro do depósito mineral da Serra do Sapo, Conceição do Mato Dentro, Minas Gerais**. *Revista do instituto de geociências – USP*. 2020, v. 20, n. 1, p. 81-100.

MOREIRA, W. R. **Fontes de amido aplicáveis à flotação de minério de ferro**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 2013, 127 p.

MOREIRA, G.F.; PEÇANHA, E. R.; MONTE, M.B.M.; LEAL FILHO, S.L.; STAVALE, F. **XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation**. *Miner. Eng.* 110, 2017, p. 93-103.

NAGARAJ, D.R., RAVISHANKAR, S.A. **Flotation reagents—a critical overview from an industry perspective**. In: Fuerstenau, M.C., *et al.*, (Eds.), *Froth Flotation: A Century of Innovation*. SME, Littleton, CO, USA, 2007, p. 375-423.

NEITZKE, P. R. M. C.; DANTAS, T. N. C.; MOURA, M. C. P. A.; PERES, A. E. C.; DANTAS NETO, A. A. **Depressants in nanoemulsion systems applied to quartz and hematite microflotation**. *Journal of Materials Research and Technology*, 2019, v. 9, p. 18-25.

NEUPPMANN, P. H. **Enriquecimento de finos hematíticos via flotação por carreador**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Pós-graduação em Engenharia Mineral, Ouro Preto, 2019, 89 p.

NOGUEIRA, F. C. **Agregação hidrofóbica aplicada ao beneficiamento de finos de minério de ferro**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, Pós-graduação em Engenharia mineral, Ouro Preto, 2019, 131 p.

OFORI AMANKONAH, J.; SOMASUNDARAN, P.; ANANTHAPADMABHAN, K.P. **Effects of Dissolved Mineral Species on the Dissolution/Precipitation Characteristics of Calcite and Apatite**. *Colloids and Surfaces*, 1985, v. 15, p. 295-307.

OLIVEIRA, M. S.; PERES, A. E. C. **Flotabilidade de apatita e minerais de ganga provenientes de minério silico-carbonatado com oleato de sódio**. *REM – Revista Escola de Minas*, 2010, v. 63, p. 551-557.

OLKKUT, J.; RHA, C. **Gelatinisation of starch and wheat flour starch – a review**. *Food Chemistry*, 1978, v. 3, p. 293 – 317.

PACHECO, M.H. **Análise da influência dos íons Ca^{2+} , Mg^{2+} e PO_4^{3-} na flotação de calcita em tubo de hallimond**. Trabalho de Conclusão de Curso, Faculdade de Engenharia da Universidade Federal de Catalão, Catalão/GO, 2021, 65p.

PAES, M. C. D. **Aspectos físicos, químicos e tecnológicos do grão de milho**. Circular técnica – Embrapa Milho e Sorgo, 2006, n. 75, 6p.

PATTANAIAK, A.; VENUGOPAL, R. **Investigation of adsorption mechanism of reagents (surfactants) system and its applicability in iron ore flotation – An overview**. *Colloid and Interface Science Communications*. 2018, n.25, p. 41-65.

PAPINI, R.M., BRANDÃO, P.R.G., PERES, A.E.C. **Cationic flotation of iron ores: amine characterisation and performance**. *Minerals & Metallurgical Processing*. 2001, v. 17, n. 2, p. 1–5.

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

PEÇANHA, E. R.; ALBUQUERQUE, M. D. F.; SIMÃO, R. A.; LEAL FILHO, L. S.; MONTE, M. B. M. **Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation.** Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2018.

PERES, A.E.C.; CORREA, M.I. **Depression of iron oxides with corn starches.** Minerals Engineering, 1996, v.9, n.12, p.1227-1234.

PINHEIRO, V. S.; BALTAR, C.A.M; LEITE, J.Y.P. **Influência da qualidade da água na flotação de quartzo com amina.** HOLOS, v. 3, 2010, pp. 28-36.

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

PIRES, F. R. M. **Textural and mineralogical variations during metamorphism of the Proterozoic Itabira Iron Formation in the Quadrilátero Ferrífero, Minas Gerais, Brazil.** An. Acad. Brasileira de Ciências, 1995, v. 67, n. 1, p. 77-105.

PUGH, R. e STENIUS P. **Solution chemistry studies and flotation behaviour of apatite, calcite and fluorite minerals with sodium oleate collector.** International Journal of Mineral processing, 1985, v. 15, p. 193-218.

RAGHEB, A.A.; ABD EL-THALOUTH, I.; TAWFIK, S. **Gelatinization of starch in aqueous alkaline solutions.** Starch/stark, 1995, v. 46, n. 9, p. 338-345.

RAMALHO, H. F.; SUAREZ, P. A. Z. **A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino.** Revista Virtual Quim., 2012, v. 5, p. 2 – 15.

RAO S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation – Reagents and Mechanisms.** New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. 2º ed., v. 2, 744 p.

RESENDE, A.J.C. **Influência da perda por calcinação na sedimentação de concentrados de minério de ferro da Samarco Mineração S.A.** Dissertação (mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2009, 187 p.

ROCHA, G.M. **Avaliação de depressores na flotação de rejeito de minério de ferro.** Dissertação (mestrado), Universidade Federal de Ouro Preto, Escola de Minas, curso de Pós-graduação em Engenharia Mineral, Ouro Preto, 2017, 98 p.

ROCHA, G. M.; GONÇALVES, G.M.C.; RAMOS, K.S.; COTA, T.G.; LIMA, R.M.F. **Caracterização física, química e mineralógica de uma amostra de minério de ferro de Brucutu.** *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, São Paulo, v. 16, n. 1, p. 88-94, 2019.

RODRIGUES, R. S.; BRANDÃO, P. R. G. **Influência da liberação nas etapas de moagem e flotação do minério de ferro.** *Tecnol. Metal. Mater. Miner.*, 2017, v. 14, n. 3, p. 279-287.

ROESER, H. M. P.; ROESER, P. A. **O Quadrilátero Ferrífero - MG, Brasil: aspectos sobre sua história, seus recursos minerais e problemas ambientais relacionados.** *Geonomos*, 2010, v. 18, p. 34-37.

ROLIM V.K. **As formações ferríferas da região de Conceição do Mato Dentro – MG: Posicionamento estratigráfico, evolução tectônica, geocronologia, características geoquímicas e gênese do minério.** Tese (doutorado), Instituto de Geociências, UFMG, Belo Horizonte, 215 p. + anexos.

ROSIÉRE, C. A.; CHEMALE, F. Jr. **Itabiritos e minérios de ferro de alto teor do quadrilátero ferrífero – uma visão geral e discussão.** *Geonomos*, 2000, v. 8, n. 2, p. 27 – 43.

ROSIN, P e RAMMLER, E. **The Laws Governing the Fineness of powdered coal.** *Journal of the Institute of Fuel*, v. 7, 1934, p. 29-36.

ROWLAND Jr., C.A. **Testing for the selection of comminution circuits to prepare concentration feed.** Mill Operator's Conference. The Australasian Institute of Mining and Metallurgy, 1982.

RUPOLLO, G. **Efeitos das condições e do tempo de armazenamento na qualidade de grãos de feijão carioca**. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia Agroindustrial). Universidade Federal de Pelotas/UFPEL, 2011, 75p.

RUNGE, K., 2010. **Laboratory flotation testing—an essential tool for ore characterization**. In: Greet, C.J. (Ed.), *Flotation Plant Optimisation: A Metallurgical Guide to Identifying and Solving Problems in Flotation Plants (Spectrum Series)*, 2010, v. 16, AusIMM, Carlton, Australia, pp. 155-174.

SALES, C. G.;LIPPER, G.;PAULA, N. N.;PEREIRA, J. M.;ROBERTO, J. B.; FONSECA, A.;MACHADO, B. H. (2010) **Otimização do circuito de flotação reversa de minério de ferro da usina de concentração de Brucutu**. In: *Anais do 40º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas e 11º Seminário Brasileiro de Minério de Ferro*.p.111-118.

SANDHU, K.S.; SINGH, N. **Some properties of corn starches II: Physicochemical, gelatinization, retrogradation, pasting and gel textural properties**. *Food Chemistry*, 2007, v. 101, pp.1499-1507.

SANSON, A.; MATHON, O.; PASCARELLI, S. **Local vibrational dynamics of hematite (α -Fe₂O₃) studied by extended x-ray absorption fine structure and molecular dynamics**. *Journal of chemical Physics*, 2014, v. 140, n. 22, 224504.

SCHUHMANN Jr, R. **Principles of comminution, I. Size distribution and surface calculation**. *Publications AIME* 1189, 1940.

SCOTT, J.L., SMITH, R.W. **Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite**. *Minerals Engineering*, v. 6, n. 12, 1993 p. 1245-1255.

SHOBANA, S.; KRISHNASWAMY, K.; SUDHA, V.; MALLESHI, N. G.; ANJANA, R. M.; PALANIAPPAN, L.; MOHAN, V.; FINGER, M.; RAGI, E. C. L. **A review of its nutritional properties, processing, and plausible health benefits**. *Adv. Food Nutr. Res.*, v. 69, p. 1-39, 2013.

SILVA, L. S. S.; LUZ, J. A. M.; MILHOMEM, F. O. **Cotejando tubo de Hallimond com célula de Fuerstenau**. Anais do XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de minérios e Metalurgia Extrativa (ENTMME), Belo Horizonte, 2019, 8 p.

SILVA, E. M. S.; PERES, A. E. C.; SILVA, A. C.; LEAL, M. C. M.; LIÃO, L. M.; ALMEIDA, V. O. **Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 1 – extraction and characterization**. Journal of Materials Research and Technology, 2018, v. 368, p. 1-7.

SILVA, E. M. S.; PERES, A. E. C.; SILVA, A. C.; FLORÊNCIO, D. L.; CAIXETA, V. H. **Sorghum starch as depressant in mineral flotation: part 2 – flotation tests**. Journal of Materials Research and Technology, 2018, v. 369, p. 1-8.

SILVA, E. M. S. **Utilização de amido de sorgo como depressor na flotação de minérios**. Tese (doutorado), Faculdade de Engenharia, UFMG, Belo Horizonte, 2018, 323 p.

SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S.; PERES, A. E. C.; SOUSA, D. N. **Temperature influence in cornstarch gelatinization for froth flotation**. REM – int. Eng. J., 2017, v. 70, n. 2, p. 231-235.

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

SILVA, A. Q. N.; MONTENEGRO, L. C. M.; GALERY, R.; TURRER, H. D. G.; MAZZINGHY, D. B.; AQUINO JUNIOR, L. C. **Concentração de minério de ferro itabirítico através de célula de flotação pneumática**. Technol. Metal. Mater. Miner., 2015, v. 12, n. 2, p.129-133.

SILVEIRA, M. A. C. W.; PAULA, N. N.; FERREIRA, R. F.; PEIXOTO, R.V.; OLIVEIRA, V.; MATA, V. O. A. **Efeito da variação da relação amido/soda no processo de flotação catiônica de quartzo**. Anais do 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro & 1º Simpósio de Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, Belo Horizonte, 2013, 14p.

SINGH, N.; SINGH, J.; KAUR, L.; SOGHI, N. S.; GILL, B. S. **Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources**. Food Chemistry, 2003, v.81, p.219-231.

SINGH, M.; KUMARA, S.; KUMARA, S.; NANDANB, G.; GUPTAC, M. **Characterization of Iron-ore suspension at In-situ conditions**. Materials Today: Proceedings, v. 5, 2018, p. 17845–17851.

SOMASUNDARAN, P. **Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions**. Journal of Colloid and Interface Science, 1969, v. 31, n. 4, p. 557–565.

SOUSA, D. N. **Depressores alternativos na flotação catiônica reversa de minério de ferro**. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-graduação em Gestão Organizacional, UFG, Catalão, 2016, 106 p.

SOUSA, D. N. **Avaliação do uso da farinha e amido de milho como depressores na flotação de minerais**. Tese (doutorado), Programa de Pós-graduação em Ciências Exatas e Tecnológicas, UFG, Catalão, 2019, 136 p.

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, 2016, v. 13, n.2, p. 141-147.

TESTER, R.F.; KARKALAS, J.; QI, X. 2004. **Starch - composition, fine structure and architecture**. Journal of Cereal Science, 2004, v. 39, n. 2, p. 151–165.

TRAHAR W.J., **A rational interpretation of the role of particle size in flotation**. International Journal of Mineral Processing, 1981, v.8, p.289-327.

TURRER, H. D. G. **Polímeros depressores na flotação de minério de ferro**. Tese (Doutorado), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia, curso de pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas, 2007, 202 p.

TURRER, H. D. G.; PERES, A.E.C. **Investigation on alternative depressants for iron ore flotation**. Minerals engineering, 2010, v. 23, p. 1066-1069.

TURRER, H. D. G.; GONZAGA, F. H. P.; SILVA, J. C.; MENEZES, K. B.; ALMEIDA, J. A.; SAWASATO, E. Y.; GUIMARÃES, F. R. **Avaliação geometalúrgica de amostras da serra do sapo**. In: 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas, 14º Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro e 1º Simpósio Brasileiro de Aglomeração de Minério de Ferro, 2014, Belo Horizonte, 8p.

UDACHAN, I. S., SAHOO, A. K. & HEND, G. **Extraction and characterization of sorghum (*Sorghum bicolor*L. Moench) starch**. International Food Research Journal, 19:1, pp.315-319, 2012.

USGS – United States Geological Survey, 2017. **Global iron ore production data**. Disponível em <https://minerals.usgs.gov/.../iron_ore/global_iron_ore_data.pdf> Acesso em: maio de 2020.

VAMADEVAN, V.; LIU, Q. **Starch, Starch Architecture and Structure**. Reference Module in Food Science - Elsevier, 2016, p. 1-8.

VALDIVIESO, A. L., CERVANTES, T. C., SONG, S., CABRERA, A. R., LASKOWSKI, J.S. **Dextrin as a non-toxic depressant for pyrite in flotation with xanthates as collector**. Minerals Engineering, 2004, v.17, p.1001–1006.

VANDEPUTTE, G.E. **Rice starches. I. Structural aspects provide insight into crystallinity characteristics and gelatinisation behavior of granular starch**. Journal of Cereal Science, 2003, v.38, p.43-52.

VENTURA, R. J. **Efeito do uso de floculante e coagulante na sedimentação de rejeito de minério de ferro**. Trabalho de conclusão de curso. Curso de Engenharia de Minas do CEFET-MG, unidade Araxá, 2018, 54p.

VIANA, P.R.M.; SOUZA, H.S. **The use of corn grits as a depressant for the flotation of quartz in hematite ore.** Froth Flotation, Developments in Mineral Processing, 1988, Elsevier, Amsterdam.

VIEIRA, M. G. **Produção de um Pellet Feed a partir da Concentração do Rejeito da Flotação Mecânica da Samarco.** Dissertação (mestrado). Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas. Escola de Engenharia da UFMG, Belo Horizonte, 2008, 90 p.

VIEIRA, A. L. S.; DUARTE, G. B.; QUEIROZ, V. A. V.; CORREA, T. R.; SILVA, V. D. M.; ARAÚJO, R. L. B.; GARCIA, M. A. V.; FANTE, C. A. **Caracterização do amido isolado de diferentes cultivares de sorgo (*Sorghum bicolor* L. Moench).** Braz. J. of Develop., v. 6, n.5, 2020, p.24704-24718.

WASSON, P.A.; SORENSEN, R.T.; FROMMER, D.W. **Report of Investigations 6199.** U.S. Bureau of Mines, 1963.

WEBER, F.H.; COLLARES-QUEIROZ, F.P.; CHANG, Y. K. **Caracterização físico-química, reológica, morfológica e térmica dos amidos de milho normal, ceroso e com alto teor de amilose.** Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2009, v. 29, n. 4, p. 748-753.

WEBMINERAL. **Mineralogy Database.** 2020. Disponível em: <<http://webmineral.com/>>. Acesso em: março 2020.

WILLS, B. A.; FINCH, J. A. **Mineral Processing Technology.** Elsevier. 2015, 8ª ed., p. 265-380.

XIONG, D.; LIU, S.; CHEN, J. **New technology of pulsating high gradient magnetic separation.** International Journal of Mineral Processing. 1998, v.54, p. 111–127.

XINGHUA, L.; YONGFU, Y.; WEN, C.; XIAOHU, Y. **Effect of Selective Flocculation Desliming on Flotation of Fine Grained Yuanjiacun Iron Ore.** XXVI, IMPC, New Delhi, India, 2012. Paper No.633.

YANG, S.; LI, C.; WANG, L. **Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite.** Powder Technology, 2017, v. 320, p. 346-357.

YU, Y.; MA, L.; CAO, M.; LIU, Q. **Slime coatings in froth flotation: a review.** Minerals Engineering. 2017, v. 114, p. 26-36.

APÊNDICE A

Quadro A1 – Análise granulométrica do lote 1 de minério de ferro (réplica 1).

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	% retido simples	% retido acumulado	% passante acumulado
100	0.150	34.00	11.94	11.94	88.06
150	0.106	28.35	9.96	21.90	78.10
200	0.074	35.30	12.40	34.30	65.70
230	0.063	20.43	7.18	41.48	58.52
325	0.045	31.07	10.92	52.39	47.61
400	0.038	21.40	7.52	59.91	40.09
500	0.025	43.25	15.19	75.11	24.89
Fundo		70.84	24.89	100.00	0.00
Total		284.64	100.00	-	-

Quadro A2 – Análise granulométrica do lote 1 de minério de ferro (réplica 2).

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	% retido simples	% retido acumulado	% passante acumulado
100	0.150	30.18	10.21	11.94	88.06
150	0.106	32.03	10.83	22.77	77.23
200	0.074	39.80	13.46	36.23	63.77
230	0.063	21.46	7.26	43.49	56.51
325	0.045	29.51	9.98	53.46	46.54
400	0.038	25.33	8.57	62.03	37.97
500	0.025	42.91	14.51	76.54	23.46
Fundo		74.51	25.20	100.00	0.00
Total		295.73	100.00	-	-

Quadro A3 – Análise granulométrica do lote 1 de minério de ferro (média).

Peneira (mesh)	Abertura (mm)	Massa retida (g)	% retido simples	% retido acumulado	% passante acumulado
100	0.150	150	32.09	11.06	11.06
150	0.106	106	30.19	10.40	21.46
200	0.074	74	37.55	12.94	34.40
230	0.063	63	20.95	7.22	41.62
325	0.045	45	30.29	10.44	52.06
400	0.038	38	23.37	8.05	60.11
500	0.025	25	43.08	14.85	74.96
Fundo		72.68	25.04	100.00	0.00
Total		290.19	100.00	-	-