

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO GERADOR DE MICRO E NANOBOLHAS PARA PROCESSO DE FLOTAÇÃO ASSOCIADO AO DESENVOLVIMENTO DE DEPRESSOR A BASE DE AMIDO MODIFICADO

MATHEUS FURLAN PINHEIRO

OURO BRANCO – MG 2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI CAMPUS ALTO PARAOPEBA PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MATHEUS FURLAN PINHEIRO

DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO GERADOR DE NANOBOLHAS PARA PROCESSO DE FLOTAÇÃO ASSOCIADO AO DESENVOLVIMENTO DE DEPRESSOR A BASE DE AMIDO MODIFICADO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São João Del-Rei como pré-requisito para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Bolsista FAPEMIG

Orientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

OURO BRANCO – MG 2022

Ficha catalográfica elaborada pela Divisão de Biblioteca (DIBIB) e Núcleo de Tecnologia da Informação (NTINF) da UFSJ, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

| P427d | Pinheiro, Matheus . DESENVOLVIMENTO DE PROTÓTIPO GERADOR DE NANOBOLHAS PARA PROCESSO DE FLOTAÇÃO ASSOCIADO AO DESENVOLVIMENTO DE DEPRESSOR A BASE DE AMIDO MODIFICADO / Matheus Pinheiro ; orientador Fabiano Naves Ouro Branco, 2022. 69 p. |
|-------|--|
| | Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) Universidade Federal de São João del-Rei, 2022. |
| | Flotação Catiônica Reversa. 2. NBI. 3. Minério. Rejeito. 5. Amido. I. Naves, Fabiano, orient. II. Título. |
| | |

23/01/2023 17:07

https://sipac.ufsj.edu.br/sipac/protocolo/documento/documento_visualizacao.jsf?imprimir=true&idDoc=798848



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 55 / 2022 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.051949/2022-19

Ouro Branco-MG, 20 de dezembro de 2022.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **MATHEUS FURLAN PINHEIRO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 11 DE NOVEMBRO DE 2022.

BANCA EXAMINADORA:

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 11:02) EDUARDO PRADO BASTON PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1863340

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 10:14) RENATA CAROLINA ZANETTI LOFRANO PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1491686 (Assinado digitalmente em 23/01/2023 11:22) FABIANO LUIZ NAVES PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR DEQUI (12.29) Matrícula: 1985765

(Assinado digitalmente em 21/12/2022 12:47) JOSÉ IZAQUIEL SANTOS DA SILVA ASSINANTE EXTERNO CPF: 043.208.624-22

Para verificar a autenticidade deste documento entre em https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp informando seu número: 55, ano: 2022, tipo: NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA, data de emissão: 20/12/2022 e o código de verificação: 6d7b81ff3d

Agradecimentos

Agradeço à Deus por sua presença em minha vida e no decorrer deste desafio, me garantindo saúde, calma, e força para encarar todas as etapas.

Aos meus pais, Oto e Joana e irmã, Marianna, por serem meu apoio e porto seguro durante toda minha vida e jornada acadêmica, sempre me incentivando a buscar o melhor, mesmo que signifique abrir mão de pequenas vontades.

À minha namorada, Daniela, pelo zelo, ouvido e conselhos nos momentos desafiadores que vivi e viverei. Aos meus sogros, Dimas e Maria Salete, pelo suporte e acolhimento na fase final dessa caminhada.

Ao meu orientador Professor Doutor Fabiano Luiz Naves, por toda a sabedoria passada, boa vontade e ajuda nas variadas etapas da construção deste trabalho.

À Universidade Federal de São João Del-Rei pela estrutura física, fornecimento de insumos e realização de análises.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais, FAPEMIG, e à CAPES pela importância no fomento à pesquisa e pelo auxílio financeiro dado a este docente.

Aos demais colegas e amigos que colaboraram de forma direta ou indireta para a realização e construção deste trabalho científico.

Resumo

A redução de reservas de alto teor de ferro, junto à necessidade de aproveitamento econômico de todos os recursos minerais extraídos em lavras torna a separação de finos e ultrafinos de minério motivo de importantes recursos de pesquisa. A flotação é a operação unitária mais utilizada na separação das partículas de granulometria entre 10 µm e 300 µm, mas a cominuição presente nas etapas iniciais do beneficiamento produz particulado de menor tamanho, comumente descartado na forma de rejeito úmido ou seco. A utilização de micro e nanobolhas na flotação catiônica reversa, utilizando o amido modificado como depressor, é objetivo de pesquisa para melhorar a capacidade de recuperação dos finos por diferentes mecanismos. Este trabalho avaliou a influência da utilização de micro e nanobolhas no processo de flotação catiônica reversa, de rejeito do beneficiamento do minério de ferro, junto à utilização de amido modificado por associação térmica e alcalina com Hidróxido de Amônio (NH4OH). A gelatinização e modificação do amido de milho com NH4OH foi otimizada através de resultados de viscosidade como indicador indireto de dissolução do polissacarídeo, levando em consideração as seguintes variáveis: massa de amido, massa de NH4OH, temperatura e tempo. Para a geração das bolhas foi confeccionado sistema de bombeamento, com utilização de tubo de Venturi para aspiração de ar na sucção da bomba e posterior pressurização do sistema a 5 bar em vaso de saturação. O amido e o aparato gerador de micro e nanobolhas foram aplicados em testes de flotação de bancada com amostra de finos de minério cedido pela companhia Ferro + Mineração. Como resultados foi obtida elevação de concentração de ferro de 49% da amostra inicial para até 80,8% no concentrado. Em todos os experimentos foi aplicado planejamento de experimentos (Design of Experiments - DOE), para modelagem utilizando metodologia de superfície de resposta Central Composite Design (CCD) e otimização do processo através do algoritmo Normal Boundary Intersection (NBI).

Palavras-chaves: Flotação, Nanobolhas, Minério, Rejeito, NBI, Amido.

Abstract

The reduction of high iron content reserves and the necessity for economic use of all mineral resources extracted in mines, makes the separation of fine and ultrafine ore a reason for important research resources. Flotation is the most used unit operation for separating particles with granulometry between 10 µm and 300 µm, but the comminution present in the initial stages of processing produces smaller particles, commonly discarded in the form of wet or dry waste. The use of micro and nanobubbles in reverse cationic flotation, using modified starch as a depressant, is a research objective to improve the recovery capacity of fines by different mechanisms. This work evaluated the influence of the use of micro and nanobubbles in the process of reverse cationic flotation, of waste from iron ore processing, together with the use of starch modified by thermal and alkaline association with Ammonium Hydroxide (NH₄OH). The gelatinization and modification of corn starch with NH4OH was optimized through viscosity results as an indirect indicator of polysaccharide dissolution, taking into account the following variables: mass of starch, mass of NH4OH, temperature and time. A pumping system was created for the generation of bubbles, using a Venturi tube for air aspiration in the pump suction and subsequent pressurization of the system at 5 bar in a saturation vessel. The starch and the micro and nanobubble generating apparatus were applied in bench flotation tests with a sample of ore fines provided by the company Ferro + Mineração. As a result, an increase in iron concentration was obtained from 49% in the initial sample to up to 80.8% in the concentrate. Design of Experiments - DOE was used in all experiments for modeling using Central Composite Design (CCD) response surface methodology and process optimization through the Normal Boundary Intersection (NBI) algorithm.

Keywords: Flotation, Nanobubbles, Ore, Tailings, NBI.

| LISTA DE FIGURAS | VII |
|--|------|
| LISTA DE TABELAS | VIII |
| LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS | IX |
| 1. INTRODUÇÃO | 8 |
| 2. OBJETIVOS | |
| 2.1 Objetivo Geral | |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | |
| 3.1 Ferro e seus Óxidos | |
| 3.2 BENEFICIAMENTO DO MINÉRIO DE FERRO | |
| 3.3 Barragens de Rejeito | |
| 3.2 Produção do Aço | |
| 3.3 Flotação | |
| 3.4 Амідо | 20 |
| 3.5 Gelatinização do Amido | 21 |
| 3.6 Modificação do Amido | 22 |
| 3.7 Aminas | 23 |
| 3.8 Amido e Aminas na Flotação Catiônica Reversa | 24 |
| 3.9 Partículas Finas | |
| 3.10 Mecanismos de Geração de Micro e Nanobolhas | |
| 3.11 TUBO DE VENTURI | |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS | |
| 4.1 MATERIAIS | |
| 4.2 Métodos | |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES | |
| 5.1 Caracterização das Amostras | |
| 5.2 Gelatinização do Amido | |
| 5.3 Otimização dos parâmetros — Modificação do Amido | |
| 5.4 Respostas dos Ensaios - Flotação de Bancada | 50 |
| 5.5 Otimização — Processo de Flotação em Bancada | 53 |
| 6. CONCLUSÃO | 56 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 57 |

SUMÁRIO

Lista de Figuras

| Figura 1: Diagrama de Fases do Sistema Fe-O (Fonte: SILVA, 2013) | . 12 |
|--|------|
| Figura 2: Fluxograma Beneficiamento de Minério | . 14 |
| Figura 3: Métodos de Construção de Barragens (Fonte: Gigolotti et al., 2022) | . 15 |
| Figura 4: Fluxograma – Minério de Ferro - Fabricação do aço (Fonte: Duarte, 2019) | . 17 |
| Figura 5: Transferências de Massa - Flotador (Fonte: Autoria Própria) | . 18 |
| Figura 6: Esquema – Flotação Catiônica Reversa (Fonte: Autoria Própria) | . 20 |
| Figura 7: Estrutura molecular da Amilose (Fonte: Autoria Própria – Chemsketch) | 21 |
| Figura 8: Estrutura molecular da Amilopectina (Fonte: Autoria Própria – Chemsketch) | 21 |
| Figura 9: Reação de complexação Amido – Hematita | 25 |
| Figura 10: Estrutura da interação hematita-amido. (Fonte: Kar et al. (2013) | . 26 |
| Figura 11. Esquema da adsorção de coletor na superfície do quartzo (Wang et al.; 2021) | . 26 |
| Figura 12. Estrutura das aminas na composição da espuma | . 28 |
| Figura 13. Coleta de partículas pelas bolhas na flotação | . 29 |
| Figura 14: Esquema Tubo de Venturi | . 32 |
| Figura 15: Fluxograma do projeto | . 35 |
| Figura 16: Esquema do sistema gerador de bolha | . 39 |
| Figura 17: Protótipo gerador de bolhas | . 40 |
| Figura 18: Distribuição granulométrica da amostra para flotação | . 43 |
| Figura 19: Percentuais de elementos e seus óxidos – Caracterização da amostra | . 44 |
| Figura 20: Gráfico da distribuição de resíduos pelo teste de Anderson Darling | . 47 |
| Figura 21: Gráfico de efeitos principais e interações – Viscosidade Amido Modificado | . 48 |
| Figura 22: Gráfico dos efeitos principais e interações para % Fe e % SiO ₂ | . 52 |
| Figura 23: Representação Gráfica - Modelos teores de Fe e SiO2 no concentrado | . 53 |
| Figura 24: Fronteira de Pareto – Respostas % Fe e % SiO ₂ | . 48 |
| Figura 25: Cinética do processo de flotação com condições otimizadas | . 48 |

Lista de Tabelas

| Tabela 1: Aplicações – Óxidos de Ferro (Oliveira et al. (2013) 1 | 0 |
|--|----|
| Tabela 2: Estudos com aplicação de MBs e NBs para flotação de quartzo 2 | 28 |
| Tabela 3. Materiais utilizados confecção sistema gerador de bolha | 2 |
| Tabela 4. Fatores e níveis adotados - Gelatinização do Amido | 4 |
| Tabela 5: Planejamento Experimental CCD – Gelatinização do Amido | 64 |
| Tabela 6: Fatores e níveis adotados - Flotação Bancada | 7 |
| Tabela 7: Planejamento Experimental CCD – Flotação de Bancada | 37 |
| Tabela 8: Resultado Análises de Viscosidade | 9 |
| Tabela 9: Coeficientes estimados - Modelos lineares completos - Modificação do amido 4 | 1 |
| Tabela 10: Resultados ANOVA – Viscosidade Modificação do Amido | 11 |
| Tabela 11: Condições Otimizadas – Modificação Amido | .3 |
| Tabela 12: Validação dos Dados Experimentais – Modificação Amido | 4 |
| Tabela 13: Respostas - Ensaios de Flotação em Bancada | 14 |
| Tabela 14: Resultados ANOVA – Ensaios Flotação - %SIO2 do concentrado | 5 |
| Tabela 15: Resultados ANOVA – Ensaios Flotação - %Fe do concentrado | 6 |

Lista de Abreviaturas e Símbolos

- CCD Central Composite Design
- $\mathbf{NBs}-\mathbf{Nanobolhas}$
- MBs Microbolhas
- **DOE** Design of Experiments

1. INTRODUÇÃO

A alta demanda pela produção do minério de ferro tem reduzido a disponibilidade de jazidas com alto teor de minério e produzido grandes quantidades de rejeito depositados em barragens (Arol; Iwasaki 2003). Estas barragens correspondem ao depósito para acondicionamento da lama formada por partículas ultrafinas geradas durante o processo de cominuição e beneficiamento do minério (Zhang *et al.*, 2021). O descarte de lamas é um processo que visa a elevação da eficiência dos processos de concentração do minério, uma vez que partículas de variados tamanhos possuem diferentes comportamentos em relação a propriedades como hidrofobicidade, área, massa específica, entre outras importantes para o ajuste das operações (Lima *et al.*, 2020).

A geração de alto volume de rejeitos a serem dispostos em barragens representa, em primeiro lugar, um problema ambiental. As barragens podem apresentar elevadas concentrações de metais pesados, o que aumenta o risco do processo de lixiviação deste material, que pode contaminar as águas subterrâneas (Changul *et al.*, 2010). Não menos importante é o risco de segurança à populações expostas a estes grandes depósitos de rejeitos, e aos impactos ambientais gerados em rios e outros ecossistemas em possíveis ocorrências de rompimento de barragem, como ocorrido em 2015, no município de Mariana, Minas Gerais, quando ocorreu o rompimento da Barragem do Fundão com vazamento estimado de 43 milhões m³ de rejeito e em 2019, no município de Brumadinho, Minas Gerais, com rompimento da Barragem I da Mina do Córrego do Feijão, com o vazamento estimado de 11 milhões m³ de rejeito (Silva Rotta *et al.*, 2020).

A necessidade de redução do volume de barragens tradicionais com rejeito coloidal pode ser associada à remissão ambiental, redução de riscos às comunidades vizinhas e à importância econômica do aproveitamento de componentes remanescentes na lama, como por exemplo, o ferro (Matiolo *et al.*, 2020; Padhi *et al.*, 2022).

A lama descartada, do processo de britagem e beneficiamento, possui concentração de ferro que pode variar entre 35 % - 60 % (Padhi *et al.*, 2022; Matiolo *et al.*, 2020). No Brasil, estima-se que de todo minério de ferro explorado, cerca de 20 - 40 % em massa de ferro são descartados como rejeito (Matiolo *et al.*, 2020). A recuperação do ferro, além do aspecto econômico do processo, possui cunho social e ambiental que pode ser explorado para que menores lavras sejam exploradas e menores depósitos sejam destinados.

A operação unitária mais utilizada para recuperação de partículas finas de minério é a flotação catiônica reversa, com amido gelatinificado como depressor da hematita e a amina como coletor de sílica (quartzo)(Shrimali; Miller, 2016). Entretanto, a presença de finos influencia negativamente a flotação, demandando maior quantidade de coletor e reduzindo a eficiência total de separação ferro/sílica (Matiolo *et al.*, 2020).

Este trabalho desenvolve um protótipo gerador de nano e microbolhas para aplicação em flotação catiônica reversa objetivando a recuperação de finos de minério. O processo baseiase no método de utilização de micro e nano bolhas associado ao desenvolvimento de depressor a base de amido modificado, com processo de gelatinificação térmico e alcalino com hidróxido de amônio, como substituto ao hidróxido de sódio.

2. Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Aumentar a eficiência de concentração de finos de minério por processo de flotação catiônica reversa, através da aplicação de micro e nano bolhas geradas por protótipo desenvolvido em laboratório, junto ao desenvolvimento de depressor a base de amido modificado.

2.2 Objetivos Específicos

Desenvolver protótipo gerador de micro e nano bolha baseado na elevação da pressão do sistema água/ar, com conseguinte cavitação hidrodinâmica.

Desenvolver depressor de hematita à base de amido gelatinizado e modificado com Hidróxido de Amônio (NH4OH), agitação e adição de energia térmica.

Aplicar o depressor e protótipos desenvolvidos em flotação catiônica reversa de bancada, de forma a estudar os resultados encontrados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Ferro e seus Óxidos

O ferro é o quarto elemento químico de maior abundância na crosta terrestre, ficando atrás apenas do oxigênio, silício e alumínio, e pode ser encontrado principalmente em grandes jazidas na forma de diferentes óxidos. Ele se apresenta principalmente com dois números de oxidação 2⁺ e 3⁺, possui versatilidade química em meio aquoso alternando sua espécie de acordo com o pH (Duarte, 2019).

O Brasil é um dos 3 maiores produtores de minério de ferro do mundo, e a quinta maior reserva do mundial. As principais reservas brasileiras estão, nas regiões do Quadrilátero Ferrífero, Vale do Rio Peixe Bravo e Bacia do Santo Antônio, em Minas Gerais, na região do Carajás, no estado de Pará, em Caetité, no estado da Bahia e na região de Morraria de Urucum, no estado do Mato Grasso do Sul. Atualmente, a maior produção ocorre no Quadrilátero Ferrífero, mas logo será ultrapassada pelo Carajás, região reconhecida pelo seu minério de alta qualidade, com alto teor de hematita e presença de magnetita (Duarte, 2019).

Os óxidos e oxi-hidróxidos de ferro naturais encontrados em maior quantidade são a hematita (α - Fe₂O₃), a goetita (FeOOH) e a magnetita (Fe₃O₄). Eles formam uma quantidade variada de materiais que possuem diferentes características elétricas, magnéticas, morfológicas que garante a eles aplicações variadas nas indústrias e no meio científico como os exibidos na Tabela 1 (Oliveira *et al.*, 2013).

| Nome Processo | Produto/Função | Função do Ferro |
|-----------------|-------------------------------------|---------------------------|
| Haber-Bosch | Amônia | Componente do catalisador |
| Fischer-Tropsch | Hidrocarbonetos líquidos (gasolina) | Componente do catalisador |
| Fenton | Radicais do Peróxido | Decomposição do Peróxido |
| Fotocatálise | Diversos | Componente do catalisador |

Tabela 1: Aplicações – Óxidos de Ferro (Oliveira et al. (2013)

Além dos 3 óxidos principais, podem também ser encontrados também a maghemita (γ-Fe₂O₃) e a wusita (FeO). A ocorrência dos óxidos é dependente da disponibilidade de oxigênio ou concentração e temperatura, conforme pode ser observado na sistematização dessa relação no Diagrama de Fases do Sistema Fe-O, exibido na Figura 1 (SILVA, 2013).



Figura 1: Diagrama de Fases do Sistema Fe-O (Fonte: SILVA, 2013)

A hematita é um óxido de ferro encontrado no solo e em rochas de coloração vermelho sangue (*haima*, quer dizer sangue, em grego). É o mais antigo óxido de ferro conhecido pelo o homem e o mais abundante minério de ferro encontrado na natureza. Essa abundância se justifica pela sua estabilidade molecular e por ser a última etapa na transformação de óxidos de ferro, conforme pode ser visto no Diagrama de Fases Fe-O (Oliveira *et al.*, 2013). A hematita possui estrutura hexagonal com periodicidade de simetria de *spin*, gerando caráter fracamente ferromagnético em temperatura ambiente, sendo classificada como paramagnética (Duarte, 2019).

A magnetita é um óxido de ferro com forte propriedade magnética que possui em sua composição íons Fe^{2+} e Fe^{3+} na forma de FeO e Fe_2O_3 em sua composição, podendo ter sua fórmula escrita como FeO.Fe₂O₃. Ela possui empacotamento de íons CFC (Cúbico de Face Centrada) de espinélio invertido, com íons Fe^{3+} nas posições tetra e octaédricas, e Fe^{2+} nos interstícios, sendo estes últimos responsáveis pelo comportamento magnético desse oxido (Oliveira *et al.*, 2013).

3.2 Beneficiamento do Minério de Ferro

As espécies minerais não são encontradas naturalmente em concentrações altas, como necessário para sua aplicação na indústria. Para tanto, faz-se necessária a concentração, baseada na separação do mineral de interesse, de suas impurezas. No caso do minério de ferro, a maior impureza encontrada é a sílica na forma do mineral de quartzo (Luz *et al.*, 2010).

O beneficiamento de minérios consiste na sequência de operações unitárias com objetivo de modificar a granulometria, a concentração e a forma dos minerais, conforme pode ser observado por meio do diagrama de blocos da Figura 2. Para isso, o solo com minério é lavrado e direcionados a cominuição, com objetivo de liberar o material fisicamente através de britagem e moagem. Após a cominuição o material passa para classificação granulométrica por peneiramento ou ciclonagem, e segue para as etapas de concentração (Luz *et al.*, 2010; Almada, 2021).

Os dois métodos mais importantes de concentração são a separação magnética e a flotação. A separação magnética consiste na separação dos compostos de acordo com sua suscetibilidade magnética. Esta propriedade está relacionada ao comportamento do mineral ao ser exposto a um campo magnético, podendo ser atraído, repelido ou não interagir (Dwari *et al.*, 2013). A flotação consiste na diferença da interação dos minerais a serem separados, com a água, ou sua hidrofobicidade (Braga *et al.*, 2020).



Figura 2: Diagrama de Blocos - Beneficiamento de Minério (Fonte: Autoria Própria)

3.3 Barragens de Rejeito

O beneficiamento do minério produz além do concentrado, uma corrente de resíduos composta de ganga (componentes sem valor para a indústria mineradora), e finos de minério não recuperados pelos processos de concentração. As barragens são estruturas utilizadas para destinação desses resíduos, que são intrínsecos ao beneficiamento mineral. A disposição ocorre com o lançamento da polpa de rejeito em estrutura de contenção construída com uma ou mais etapas de alteamento (Leão; Santiago, 2022; Massignan; Sánchez, 2022).

De Andrade (2018) citou como impactos ambientais das barragens: o desmatamento inicial da área para o empreendimento, a geração de poeira do rejeito, poluição de águas durante e após a operação e o impacto visual. Além disso, o risco de segurança é inerente a essas estruturas de grande porte, e deve ser observado com atenção visto os últimos grandes acidentes que produziram perdas humanas e ambientais para o ecossistema ao redor.

As barragens são divididas 3 categorias que variam com seu método de construção e expansão, conforme pode ser visualizado na Figura 3. O método a montante, se baseia na construção de nova contenção para alteamento suportado pela camada de rejeito assentada. O método a jusante, se baseia na construção de nova contenção que se deslocada a jusante ao depósito de rejeito, ou com apoio na parte externa da contenção inicial. O último método é chamado de linha de centro, e os alteamentos seguintes se apoiam de forma centralizada ao primeiro. (Leão; Santiago, 2022).

Figura 3: Métodos de Construção de Barragens: a) Montante; b) Jusante; c) Linha de Centro (Fonte: Gigolotti *et al.*, 2022)



Com o rompimento das barragens da Barragem do Fundão, em Mariana-MG, e da Barragem I da Mina do Córrego do Feijão, em Brumadinho-MG, ambas construídas sob o método de alteamento a montante, levou a alteração na Lei da Política Nacional de Segurança de Barragens, através da Lei Nº 14.066 de 30 de setembro 2020 proibindo novas construções e alteamentos a montante e exigindo a descaracterização até 25 de fevereiro de 2022. A descaraterização ganhou prazo adicional para até 2027 após publicação da Resolução Nº 95 de 7 de Fevereiro de 2022, emitida pelo Ministério de Minas e Energia (Massignan; Sánchez, 2022).

As descaracterização da barragem deve incluir o encerramento das operações e remoção das estruturas e materiais relacionados, controle hidrológico e hidro geológico,

estabilização física e química das estruturas a longo prazo e monitoramento sem período definido para garantir a eficácia das medidas de estabilização (Gigolotti *et al.*, 2022).

A necessidade latente de descaracterização pode ser aliada a capacidade de reprocessamento desses rejeitos. As barragens são resultado de décadas de depósito de rejeito e apresentam grande volume de finos de minério, os quais possuem vias de processamento industrial (Massignan; Sánchez, 2022). Estudos atestam a viabilidade do reprocessamento do rejeito depositado em barragem, como o realizado em usina de beneficiamento localizada no sul do Pará, onde se verificou a capacidade de processamento de 76 milhões de metros cúbicos de rejeitos, com 200 milhões de toneladas de finos, sendo 70% desse material recuperável (De Souza et al., 2019).

3.2 Produção do Aço

A facilidade de obtenção do ferro, e de sua redução em Fe⁰, além das propriedades mecânicas desse material que incluem resistência, fácil conformação e maleabilidade, fazem dele material base para produção industrial de ferramentas e equipamentos. Essas propriedades pode ser manipuladas ainda com adição de outros componentes, como o carbono, níquel, cromo, silício, produzindo ligas especiais como o aço (Ferro e Carbono) e aço inoxidável (Ferro, Carbono e Níquel) (Duarte, 2019).

A produção do ferro e suas ligas parte da redução dos óxidos de ferro, principalmente hematita e magnetita, utilizando o carbono como agente redutor e combustível para aquecimento do meio reacional. O processo é conduzido em alto forno com temperaturas entre 800 °C e 1600 °C. As reações de redução indireta podem ser observadas a seguir na Equações 1, 2 e 3 (Ünal *et al.*,2015).

$$3Fe_2O_3 + CO \rightarrow 2Fe_3O_4 + CO_2 \tag{1}$$

$$Fe_3 O_4 + CO = 3FeO + CO_2 \tag{2}$$

$$FeO + CO = Fe(s) + CO_2 \tag{3}$$

O minério de ferro deve passar por beneficiamento e processos de controle de granulometria para aplicação em alto-forno. O minério com granulometria não adequada, com elevado teor de finos deve passar por processos de aglomeração, como a sinterização e pelotização. A Figura 4 exibe um diagrama de blocos sintetizado das matérias primas do minério utilizadas para fabricação do aço (Duarte, 2019).



Figura 4: Diagrama de Blocos - Minério de Ferro - Fabricação do aço (Fonte: Duarte, 2019)

A sinterização é uma operação utilizada para aglomerar os finos de minério a quente com outras matérias primas e resíduos. São utilizados na sinterização: coque (combustível), calcário(fundente) e rejeitos, como o sínter de retorno (sem especificação requerida para o altoforno). Os finos de minério e rejeitos são inicialmente misturados em um agitador a frio, com adição de água, para formar micropelotas. A seguir são adicionados o coque e o calcário, e o material segue em esteira para a máquina de sínter. Na sinterizadora ocorre a combustão com forte circulação de ar, mantendo a temperatura o mais uniforme possível. O material sólido formado é poroso e possui granulometria ajustada para aplicação no alto-forno (Telles, 2013; Fernández-González *et al.*, 2017).

No entanto, a utilização de partículas ultrafinas se apresenta como um gargalo para a sinterização, visto que sua presença excessiva causa perda da permeabilidade da esteira, reduzindo a transferência de calor e eficiência do processo (Pal, 2019).

A pelotização é outra alternativa para o tratamento de finos de minério e consiste na aplicação de processo de filtragem da polpa de finos, prensagem e adição de aglomerante que auxilia na formação de pelotas cruas. O material passa por tambores de pelotização onde as pelotas cruas são formadas e seguem para peneiras classificatórias e forno de pelotização, onde são submetidas a altas temperaturas passando por secagem e queima, finalizando com o resfriamento (Forsmo *et al.*, 2006).

3.3 Flotação

A flotação é uma operação unitária utilizada para a separação de misturas heterogêneas que se baseia na interação da água e ar com partículas, como minerais, carvões e fibras celulósicas. A eficiência do processo pode ser alterada pela manipulação artificial da hidrofobicidade dos materiais pela adição de reagentes químicos (Braga *et al.*, 2020).

A flotação, conforme ilustrado na Figura 5, é um processo resultante de duas etapas: reação e separação. A reação consiste na coleta das partículas hidrofóbicas dispersas na polpa inicial, através da colisão com bolhas de ar, que formam agregados e ascendem para a zona de espuma. Durante a ascensão do agregado pode haver o arraste de partículas hidrofílicas, que são também direcionadas à espuma (Yianatos; Contreras, 2010).

A separação ocorre na zona da espuma, quando as partículas hidrofílicas, tem a possibilidade de retornar à polpa, devido à sua baixa interação com o ar. Esse retorno, chamado *drop-back* preferencial, garante o aumento do grau de pureza do mineral flotado. Por fim, são retiradas duas correntes do processo, uma de flotado na parte superior do equipamento (*upstream*) e um não flotado na parte inferior (*downstream*) (Yianatos; Contreras, 2010).



Figura 5: Transferências de Massa - Flotador (Fonte: Autoria Própria)

Os reagentes utilizados na flotação são separados em: coletores, depressores. Além destes são utilizados ativantes, espumantes e reguladores de pH. Os coletores se associam ao sólido, tornando-o hidrofóbico ou elevando sua hidrofobicidade para que seja coletado pelas bolhas e direcionados à corrente superior do processo de flotação. Os ativadores preparam a

superficie do mineral para a interação com o coletor. Os depressores, por sua vez, associam-se a sólidos que precisam ser mantidos como hidrofílicos para serem coletados como não flotados (Pattanaik; Venugopal 2018). Os espumantes são utilizados no controle de tamanho e estabilidade da bolha, além da estabilidade da espuma. Os reguladores de pH são aplicados com a função de ajustar o pH do meio para condições ótimas de processo (Zhang *et al.*, 2021).

Para a flotação do minério de ferro as partículas do mineral devem ser trituradas à uma granulometria preferencialmente menor que 150 µm, com objetivo de melhorar a liberação e a separação do material. Além disso, existem três diferentes rotas de flotação utilizadas para recuperação do minério de ferro, que são: Flotação Direta, Flotação Aniônica Reversa e Flotação Catiônica Reversa (Shrimali; Miller 2016).

O primeiro método de flotação utilizado no beneficiamento de minérios foi a Flotação Direta, na qual reagentes aniônicos compostos de cadeias carbônicas, como ácidos graxos são adicionados à polpa. A parte iônica (negativa) destes compostos se associa à partícula de minério de ferro enquanto a parte orgânica apolar interage com as bolhas de ar, sendo carreadas para a superfície da mistura (Nakhaei; Irannajad 2018). Esse método vem sendo substituído por flotações reversas devido à sua alta sensibilidade à presença de lamas ou finos e pela similaridade de carga entre a ganga comum e a partícula de minério, o que reduz a eficiência de separação (Zhang *et al.*, 2021).

A flotação reversa coleta o minério no *downstream* da operação e a sílica no seu *upstream*. A Flotação Aniônica Reversa é baseada na alteração da carga superficial da sílica (positiva) pela utilização de compostos a base de Magnésio, como cloreto de magnésio (MgCl₂) e Cálcio como MgCl₂ e/ou de Cálcio, como o óxido de cálcio (CaO). Estes compostos alteram a carga superficial da sílica tornando-a positiva, enquanto o amido de milho protege a superfície do minério, agindo como depressor. Dessa forma, utiliza-se ácidos graxos que atuam como ponte entre a superfície modificada da sílica e as bolhas de ar, levando as partículas à superfície (*upstream*) (Zhang *et al.*, 2021).

A flotação catiônica reversa é baseada utilização de amido de milho como depressor da hematita, de aminas que atuam como coletores do quartzo e espumantes na solução (Braga *et al.*, 2020). As aminas associam-se ao quartzo através de sua carga parcial positiva no elemento nitrogênio, e às bolhas através de suas cadeias carbônicas (Rocha *et al.*, 2022). O esquema ilustrado na Figura 6, resume os processos de transferência de massa da flotação catiônica reversa aplicada ao beneficiamento do minério de ferro.



Figura 6: Esquema – Flotação Catiônica Reversa (Fonte: Autoria Própria)

3.4 Amido

O amido é um polímero natural, biodegradável, produzido de forma abundante por vegetais como forma de armazenamento energético. No Brasil, as maiores fontes de amido são o milho e a mandioca. O amido possui preço baixo devido a facilidade de sua obtenção pela abundância de matérias primas. Além disso, possui numerosas aplicações industriais, como no beneficiamento do minério, produção de papel, e indústria alimentícia (Jiang *et al.*, 2020; Almeida, 2016).

O amido é um polissacarídeo encontrado naturalmente na forma de grânulo composto de amilose e amilopectina. A amilose apresenta estrutura polimérica linear, composta por monômeros de α -D-Glicose conectados por ligações glicosídicas no carbono α -(1-4) (Figura 7). Amilopectina, por sua vez, é formada por monômeros de α -D-Glicose conectados por ligações glicosídicas no carbono α -(1-4), que por vezes formam ligações glicosídicas no carbono α -(1-6), constituindo assim cadeias ramificadas (Figura 8)(Jiang *et al.*, 2020; Almeida, 2016).



Figura 7: Estrutura molecular da Amilose (Fonte: Autoria Própria).





3.5 Gelatinização do Amido

A gelatinização do amido é um processo irreversível de perda da estrutura cristalina do grânulo. A mistura de água e amido, à temperatura ambiente, faz com que os grânulos absorvam água e inchem em um processo reversível. Entretanto, a adição de energia à solução através do aquecimento provoca inchamento irreversível do amido com solubilização dos cristais e perda de sua birrefringência (perda da organização cristalina) (Denardin; Silva 2009; Liu *et al.*, 2009).

A gelatinização se inicia nas regiões amorfas do grânulo, geralmente na parte central do grão (hilum) onde as ligações de hidrogênio são mais enfraquecidas. Após o inchamento dos grânulos, inicia-se a dissolução da amilose, fato que altera as propriedades reológicas do meio com o possível aumento da viscosidade dinâmica. A dissolução da amilose ocorre devido à formação de ligações de hidrogênio da água com a amilose e a amilopectina, que expõe os grupos hidroxila ao meio. As temperaturas ideais para gelatinização variam principalmente com o grau de cristalinização do grânulo (Narpinder *et al.*, 2003; Denardin; Silva 2009).

Fredriksson e colaboradores (1998) analisaram a temperatura de gelatinização de dez amidos com diferentes teores de amilose, obtendo variações de 48 °C até 64 °C. Durante os experimentos foi observado que a temperatura mais alta de gelatinização foi encontrada para amidos com menor teor de amilose. O resultado sobre a relação composição e temperatura de gelatinização foi corroborado por Kong e colaboradores (2015) por meio de estudos aplicados no amido de arroz, obtendo temperaturas de gelatinização entre 49,1 °C e 56,1 °C.

A necessidade do aumento da temperatura decorre do maior grau de cristalinização do grânulo provocado pelo maior teor de amilopectina e consequente redução de zonas amorfas geradas pela amilose, podendo atingir valores próximos de 80 °C. (Taylor; Duodu, 2022; Narpinder *et al.*, 2003).

Yu e colaboradores (2006) estudaram a variação da viscosidade durante o processo de gelatinização térmica de diferentes amidos com temperatura variando de 50 °C a 90 °C, e notaram a presença de dois importantes momentos: o inchamento do amido e a dissolução de todo o grânulo. Durante o inchamento do amido a viscosidade se eleva gradualmente em virtude do aumento do grânulo o que eleva o cisalhamento. Na segunda etapa, com a dissolução do grânulo a viscosidade aumenta de forma repentina devido, principalmente, a presença de amilopectina no meio, após o rompimento e dissolução do "envelope" de amilose. Dessa forma, conclui-se que, amidos com teor mais altos de amilopectina apresentam maior viscosidade após a gelatinização.

3.6 Modificação do Amido

O amido de milho é comumente modificado para adaptação a aplicação industrial, a qual ele será utilizado. Esta modificação pode ser resultado de alterações biotecnológicas, físicas, por processos térmicos ou de secagem, ou químicas produzindo amido hidrolisado, oxidado, dextrinizado, amido catiônico, entre outros (Averous; Halley, 2014).

As modificações alteram características como cozimento, capacidade de retrogradação, estabilidade da pasta gelatinizada, e textura, por alterações estruturais nas partículas de amido, ou pela adição de grupamentos na molécula (Masina *et al.*,2017; Da Silva *et al.*, 2006).

Os amidos catiônicos são obtidos pela adição de grupamentos de carga positiva (amônio, amino, etc) na molécula de amido por reação catalisada por meio básico. As moléculas produzidas possuem propriedades dependentes dos grupos adicionados, podendo ser assim modificadas (Sartor, 2021).

Além disso, utilização de meio básico melhora o processo de dissolução dos componentes do amido. Em vista disso, ele pode ser utilizado em associação ao tratamento térmico de gelatinização, elevando a eficiência do processo (Yang *et al.,* 2017). Segundo Cardoso e colaboradores (2007), o meio alcalino promove a dissociação das ligações de hidrogênio que mantém o amido granulado e cristalinizado, com a difusão inicial das moléculas de amilose pela canais cristalinos de amilopectina, reduzindo a rigidez e a estabilidade, da organização granular do amido (Han; Lim, 2004).

A dissolução alcalina do amido pode ocorrer pela presença de diferentes compostos, por sua vez o hidróxido de sódio é o mais utilizado (Yang et al., 2017) . Olayinka e colaboradores (2008) estudaram a utilização de solução 0,1 M de Bicarbonato de Sódio (NaHCO₃) obtendo significativa melhora na solubilização do polissacarídeo. Por outro lado, Contreras-Jiméneze e colaboradores (2019) estudaram a influência de solução de Ca(OH)₂ e notaram o aumento da temperatura necessária para o processo, devido à interação do cátion Ca²⁺ com a amilose e amilopectina.

3.7 Aminas

As aminas são compostos orgânicos, alifáticos, derivados da amônia (NH₃), após a substituição de hidrogênios por cadeias carbônicas saturadas ou não. Elas podem ser classificadas de acordo com o número de cadeias carbônicas substituinte, como: primária, secundária, terciária ou quaternária (sal de amônio). Elas possuem natureza anfipática, com características polares na região molecular próxima ao nitrogênio devido à presença de um par de elétrons não compartilhado, e caraterísticas apolares na região da cadeira carbônica, o que permite que sejam utilizadas como surfactantes (Neder; Leal Filho, 2007).

Os surfactantes, com seus grupos hidrofilicos e hidrofóbicos, distribuem-se na interface dos fluidos, principalmente quando a diferença de polaridade gera redução da tensão superficial, através do enfraquecimento das interações intermoleculares da solução (Nitschke; Pastore, 2002). Essa capacidade de disposição entre superfícies com comportamentos de polaridade diferentes faz com o que o surfactante funcione como ponte interfacial. Esta atuação permite, por exemplo, a dissolução de certa quantidade de óleo em água, a interações entre água e partículas minerais ou ainda capacidade de atuação como agente espumante, por meio do posicionamento do espumante na interface entre água e ar (Monte; Peres, 2010).

Aminas são pouco solúveis em água, exigindo uma neutralização parcial em processos onde a dissolução é necessária, como na flotação. Para tanto é comum a neutralização com ácido acético conforme pode ser observado na Equação 4. O grau de neutralização deve ser controlado em níveis de 25 % a 50 %, o que eleva sua solubilidade com o aumento da polaridade da molécula. As moléculas de amina não neutralizadas atuam como espumantes (Araujo *et al.,* 2005; Lima *et al.,* 2005).

$$R - NH_2 + CH_3COOH \leftrightarrow R - NH_3^+ + CH_3COO^-$$
(4)

3.8 Amido e Aminas na Flotação Catiônica Reversa

O amido é a principal substância utilizada como depressor no processo de flotação catiônica reversa. A condição ideal de processo incorrem em pH igual a 10,5, concentração de amido entre 500 ppm e 1000 ppm, e polpa com 50 % de concentração mássica (Rohem Peçanha *et al.*, 2019).

Moreira e colaboradores (2017), concluíram que sob condições alcalinas a superfície da hematita sofre hidroxilação formando FeO(OH). Quando em mesma solução, o amido gelatinizado interage com a superfície da hematita formando um complexo Amido-Hematita através de ligações de hidrogênio.

A estrutura desse complexo foi sugerida por Weissenborn, Warren e Dunn (1995) após testes de espectroscopia e testes de dessorção, conforme exibido na Figura 9. A natureza dessa interação foi corroborada por Moreira e colaboradores (2017) em estudo comparativo entre hematita pura, hematita agitada a pH 10.5 e hematita com amido adsorvido após Espectroscopia de Raio X, Espectroscopia de Infravermelho, Análise de Potencial Zeta,



Figura 9: Reação de complexação Amido – Hematita (Weissenborn, P. K.; Warren; L.J.;

Dunn, 1995).

As sugestões de Weissenborn, P. K.; Warren; L.J.; Dunn (1995) foram atualizados por Kar e colaboradores (2013) que mantiveram a compreensão de que a depressão da hematita na presença de amido de milho é devida à interação de grupo hidroxila do amido com a do grupo OH na superfície de hematita. Porém, por meio de análises de Espectroscopia de Infravermelho (FTIR) comparativas entre hematita e hematita com amido adsorvido, concluíram que, dos quatro grupos OH⁻ disponíveis nas moléculas de amido, apenas os grupos OH⁻ mais próximos do oxigênio heterocíclico presente no amido são mais polarizáveis em comparação com os outros grupos OH⁻. O par solitário de elétrons em átomos de oxigênio polarizáveis irá interagir com os orbitais d vazios disponíveis nos átomos de ferro, que fazem parte da estrutura do óxido de ferro. Um esquema do modelo proposto é exibido na Figura 10.



Figura 10: Estrutura da interação hematita-amido (Fonte: Kar et al. (2013).

Após ser adicionado ao meio da polpa, o amido interage preferencialmente com a hematita, quando em faixa de pH alcalino 10,5. Em faixa de pH ácido entre 1,8 e 5 o amido pode adsorver na superfície do quartzo em sítios superficiais de silício, o que reduziria a eficiência da separação por flotação (Rohem Peçanha *et al.*, 2019). Além disso, segundo Shrimali e colaboradores (2016) a hematita apresenta comportamento hidrofóbico em pH ácido (5,5), e hidrofílico em pH básico (10,5), o que pode se justifica pela hidroxilação instantânea da superfície da hematita em pH alcalino.

O amido protege a hematita de interações com as aminas a serem adicionadas ao processo, através da formação do complexo molecular. As aminas possuem a função de coletar o quartzo, através de interação eletrostática de superfície. Essa interação é explicada pelo modelo de Gaudin-Fuerstenau no qual os grupamentos polares com carga parcialmente positiva das aminas interagem com a carga superficial negativa do quartzo, preenchendo os sítios disponíveis para adsorção eletrostática (Fuerstenau; Pradip, 2005; Wang *et al.*,2021; Porfiro, 2019).

Em caso de excesso de coletor pode ocorrer a formação de uma segunda camada de coletor, conforme exibido na Figura 11. Nesta segunda camada, predominam forças de Van der Walls entre as cadeias carbônicas dos coletores, o que gera a perda da hidrofobicidade com nova polarização da estrutura. Em vista disto, deve ser determinada a Condição Micelar Crítica (CMC), ou condição de concentração de coletor para formação apenas da monocamada, para se evitar queda de eficiência na flotação de quartzo (Fuerstenau; Pradip, 2005; Wang *et al.*, 2021; Porfiro, 2019).



Figura 11: Esquema da adsorção de coletor na superfície do quartzo (Wang et al., 2021).

Os reagentes aminados mais utilizadas como coletores no processo de flotação catiônica reversa, inicialmente, eram os sais de amônio. Com a evolução dos estudos direcionados à coleta, observou-se aumento da eficiência do processo ao utilizar reagentes hidrolisados que se dispõem em solução aquosa como uma mistura em espécies iônicas e moleculares, como a dodecilamina. O aumento da eficiência desta coleta dos minerais na flotação leva a melhores resultados com, maiores teores de concentrados e economia de coletores. (Filippov *et al.*, 2014).

As aminas graxas, provenientes de óleos e gorduras, saturadas ou insaturadas foram também aplicadas como coletores, mas foram substituídas pelas eteraminas, que são mais solúveis em água, devido a sua maior polaridade (nova região polar na molécula localizada próximo do oxigênio). Além disso, é comum a utilização de óleos combustíveis que auxiliam na emulsificação da mistura e economia de aminas, como óleo diesel. São exemplos de aminas utilizadas como coletores catiônicos: éter monoamina, éter diamina, dodecilamina, dodecilamina, dodecilamina, 2005).

As aminas, em forma molecular, possuem função de espumante na operação da flotação, quando em meio de pH próximo a 10. O seu grupamento polar direcionado à parte aquosa e o grupamento apolar para o ar, se posicionando na interface das duas espécies, conforme exibido na Figura 12 (Moura *et al.*, 2019; Araujo *et al.*, 2005).

A espuma é um sistema trifásico composto de bolhas de ar, sólidos e água com função de reter as partículas flotadas na parte superior do sistema, para tão logo serem retiradas com auxílio de um raspador. A espuma permite o fluxo de água e sólidos em canais por entre as bolhas, proporcionando, que partículas hidrofílicas flotadas por arraste retornem à polpa. Um

parâmetro importante para o processo de flotação é a estabilidade da espuma: se muito estável a espuma retém partículas hidrofóbicas com eficiência, mas também impede o retorno das hidrofílicas, e, se pouco estável, retém poucas partículas hidrofóbicas (Farrokhpay, 2011).



Figura 12: Estrutura das aminas na composição da espuma (Fonte: Autoria Própria).

3.9 Partículas Finas

Um sistema de flotação catiônica reversa para indústria de beneficiamento de minério de ferro necessita de uma faixa granulométrica de alimentação entre 10 µm e 300 µm, com uma etapa de deslamagem para remoção de partículas abaixo de 10 µm (ultra finas) por hidrociclones (Matiolo *et al.*, 2020). Esta remoção é necessária pois as partículas ultrafinas possuem uma área superficial específica maior que as partículas grandes, e demandam a maior parte do coletor adicionado à polpa sem eficiência de recuperação (Vieira; Peres, 2007).

A capacidade de flotação das partículas ultrafinas é baixíssima, quando comparada com partículas de maiores dimensões. As partículas ultrafinas são facilmente deslocadas pela turbulência da polpa e movimentação das bolhas do processo devido à sua massa reduzida. Por isso são arrastadas hidraulicamente pelo fluido e impedidas de entrar em contato com o ar, conforme visualizado na Figura 13 (Arriagada *et al.*, 2020).





A utilização de novas tecnologias que envolvem a utilização de micro e nanobolhas na flotação estão sendo propostas, na busca pela redução do volume de rejeitos no setor da mineração, e pelo melhor aproveitamento econômico do material extraído nas lavras. As micro e nanobolhas possuem maior tempo de residência na polpa, levando mais tempo para percolar do fundo do tanque à superfície da mistura (Rosa; Rubio, 2018).

O maior tempo de residência proporciona maior tempo de exposição à polpa e aumenta a chance de choque bolha-mineral, elevando a probabilidade de coleta. Além disso, micro e nanobolhas se aderem mais facilmente às partículas que as bolhas convencionais, devido à sua grande área superficial, baixa velocidade de ascensão, e melhor ângulo de contato (Rosa; Rubio, 2018; Tao, 2022).

Por fim, as micro bolhas (MBs) e nano bolhas (NBs) tem a capacidade de servir de núcleo para adesão de outras bolhas de tamanho maior, coletando partículas pequenas e aderindo às bolhas grandes (Rosa; Rubio, 2018). As MBs e NBs atuam portanto, como coletor secundário na flotação, proporcionando economia de reagentes e elevando a eficiência de flotação de finos (Tao, 2022).

Na flotação catiônica reversa as bolhas atuam como coletores de sílica, flotando essas partículas para a parte superior do tanque. Rulyov e colaboradores (2015) aplicaram o método do micro flotação combinada para recuperar finos de quartzo, associando a utilização de bolhas convencionais (>1 mm) e microbolhas (<50 µm). Eles obtiveram aumento de recuperação de

quartzo de 77 % para 89 % em soluções de quartzo 34 g.L⁻¹ e de 66 % para 87 % em soluções de quartzo de 68 g.L⁻¹.

Em teste similar Farrokhpay e colaboradores (2020) aplicaram bolhas convencionais associadas a diferentes vazões de microbolhas para recuperação de quartzo. Como principais resultados observou-se a redução da quantidade necessária de coletor após a aplicação das microbolhas, e a elevação da recuperação de partículas finas de quartzo em até 25 %, quando em baixas concentrações de coletor.

Li e colaboradores (2022) estudaram a aplicação das microbolhas na flotação comparando sua atuação em partículas hidrofílicas e hidrofóbicas. Como resultado foi concluído a melhoria de eficiência de flotação em partículas hidrofóbicas, por contato direto partícula fina-microbolha, mas principalmente pela sua atuação como coletor secundário, formando aglomerados com bolhas maiores.

Calgaroto e colaboradores (2015) estudaram a flotação de amostras de quartzo, com diferentes associações de bolhas grandes (400-800 μ m) e nanobolhas (200-720 nm). Eles observaram que nanobolhas quando utilizadas de forma isolada não foram eficientes para flotar quartzo, devido à sua baixa velocidade de flutuação. Quando aplicadas bolhas grandes e nanobolhas de forma associada a recuperação de partículas finas de quartzo foi melhorada entre 20 % e 30 %.

Rosa e Rubio (2018) avaliaram a influência da associação de nanobolhas (150-200 nm) a microbolhas (70 µm) ou macrobolhas (1mm) na flotação de quartzo com presença de finos. Foi registrado um aumento de recuperação de 23 % quando associadas nano, micro e macro bolhas, em relação à flotação apenas com macrobolhas. Os autores também justificam a melhoria da eficiência na natureza de formação de aglomerados de partículas, que melhoram a flotabilidade. Os resultados aqui apresentados foram sintetizados na Tabela 2.

Tabela 2: Estudos com aplicação de MBs e NBs para flotação de quartzo.

| Autor | Tipos de Bolha | Recuperação Adicional de Quartzo |
|--------------------------|----------------------|----------------------------------|
| Rulyov et al. (2015) | Convenc. + MBs | + 12% / + 21% |
| Farrokhpay et al. (2020) | Convenc. + MBs | +25% |
| Li et al. (2022) | MBs | Sem informação quantitativa |
| Calgaroto et al. (2015) | Convenc. +MBs + NBs | +20% a 30% |
| Rosa e Rubio (2018) | Convenc. + MBs + NBs | +23% |

Na flotação de outros minerais e partículas hidrofílicas, a aplicação de MBs e NBs também foi investigada, como na flotação de partículas ultrafinas de molibdenita, calcopirita e de carvão, obtendo efetivas melhoras na eficiência do processo, além de economia de coletor e espumante (Wang *et al.*,2022; Ahmadi *et al.*, 2014; Chang *et al.*, 2020).

3.10 Mecanismos de Geração de Micro e Nanobolhas

A geração de micro (MBs) e nanobolhas (NBs) pode ser realizada com a aplicação de diferentes mecanismos, como a cavitação hidrodinâmica, cavitação acústica, e por vezes, com agitação mecânica associada (Rajapakse *et al.*, 2022).

A cavitação acústica consiste na aplicação de ondas ultrassônicas na água que produzem a nucleação de bolhas na solução aquosa, com consequente crescimento do volume e colapso dessas bolhas em nano e microbolhas (Takahashi *et al.*, 2007; Yasuda *et al.*, 2019).

A cavitação hidrodinâmica se baseia na mistura de correntes de ar e água com agitação mecânica, seguida de elevação da pressão da mistura para valores entre 4 bar e 6 bar. De acordo com a Lei de Henry a solubilidade de um gás dissolvido na água é diretamente proporcional à pressão parcial deste gás, portanto, com a elevação da pressão aplicada, a quantidade de ar dissolvido aumenta. A equação da Lei de Henry pode ser analisada a seguir:

$$C = H x P_g \tag{5}$$

Nesta equação, tem-se C como a concentração de saturação do gás a uma temperatura definida e solvente determinado, P_g como pressão parcial do gás, e H como constante da Lei de Henry.

Após a pressurização, a solução é liberada através de um mecanismo de estrangulamento que permita a queda repentina da pressão, promovendo a cavitação do ar. Ocorre inicialmente a nucleação homogênea das bolhas com diâmetro crítico (d_{cb}) que depende da tensão superficial da água (σ) e da variação de pressão (ΔP), como pode ser observado da Equação 2 (Rajapakse *et al.*, 2022; Faustino *et al.*, 2019; Ferraro *et al.*, 2020).

$$d_{cb} = \frac{4\sigma}{\Delta P} \tag{6}$$

Após a nucleação, o ar presente na solução começa a precipitar nos núcleos, aumentando o volume de ar na bolha e consequentemente aumentando seu diâmetro. Ao seguir

para o processo de flotação por exemplo, ocorre também a nucleação heterogênea, com formação de bolhas nas superfícies dos minerais (Rajapakse *et al.*, 2022).

Com objetivo de entender a relação entre pressão e tensão superficial no processo de formação de NBs, Azevedo e colaboradores (2016) utilizaram o α-Terpineol como redutor de tensão superficial, analisando não apenas a formação das NBs, mas também sua estabilidade no meio. Para a geração das NBs foi aplicado a cavitação hidrodinâmica com pressão de saturação variando de 2,5 bar a 6 bar. Como resultado obtiveram a concentração satisfatória de 1,6.10⁹ NBs.mL⁻¹, com longevidade de duas semanas, aplicando pressão de saturação de apenas 2,5 bar.

Etchepare e colaboradores (2017) utilizaram a cavitação hidrodinâmica para comparar o comportamento da geração de nanobolhas entre meios com presença ou não de agente redutor de tensão superficial. A solução com α -Terpineol (agente redutor) produziu uma concentração de NBs final com concentração até 25 vezes maior que a solução de água pura. A maior concentração foi de 4.10⁹ NBs.mL⁻¹, com a pressão de 5 bar.

3.11 Tubo de Venturi

O Tubo de Venturi é um dispositivo com diversas aplicações industriais como a medição de vazão e injeção de um fluido em outro, através da variação de pressão no escoamento. O Venturi consiste na aplicação de um estrangulamento na seção da tubulação, seguido de retorno ao diâmetro original de fluxo, conforme pode ser visualizado na Figura 14 (Baylar *et al.*, 2007).

Figura 14: Esquema Tubo de Venturi (Yadav et al., 2021)



Ao escoar por uma tubulação e encontrar o estrangulamento, o líquido é forçado em um menor espaço de seção, transformando-se em um jato de alta velocidade. O aumento dessa velocidade, resulta na redução de pressão no trecho estrangulado. Com a redução de pressão torna-se possível a sucção de ar externo para a corrente, por entre orifícios posicionados neste trecho (Baylar *et al.*, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

4.1.1 Amostra de Finos de Minério

A amostra de rejeito utilizada em todo o experimento de flotação foi cedida pela empresa Ferro + Mineração, localizada na cidade de Miguel Burnier, Bairro Fazenda dos Pires, Rodovia BR 040, Km 595, e é composta de rejeito fino do processo de beneficiamento da empresa.

4.1.2 Sistema de Geração de Bolhas e Flotação

Para confecção do sistema gerador de MBs e NBs anexo à flotação foram utilizados os materiais exibidos na Tabela 3. O protótipo foi instalado no laboratório de mestrado da Universidade Federal de São João Del-Rei, campus Alto do Paraopeba.

| Materiais | Quantidade |
|--|------------|
| Tubulação PVC 1/2" | 1 metro |
| Tubulação PVC ¾" | 4 metros |
| Cotovelo PVC ³ / ₄ " | 6 un. |
| Redução $\frac{3}{4}$ " > $\frac{1}{2}$ " | 1 un. |
| T 3⁄4" | 3 un. |
| Válvula Globo 3/4" | 5 un. |
| Válvula Agulha ¾" | 2 un. |
| Tubo de Venturi ³ /4" | 1 un. |
| Bomba de Água Periférica 1Cv | 1 un. |
| Filtro de Água | 1 un. |
| Recipiente Transparente (Teste) | 1 un. |
| Flotador | 1 un. |
| | |

Tabela 3: Materiais utilizados na confecção sistema gerador de bolha.

4.1.3 Gelatinização do Amido

Para o preparo das soluções de gelatinizadas do amido de milho foram utilizados os seguintes reagentes: Amido de Milho Solúvel P.A (CAS 9005-84-9, Neon), Hidróxido de Amônio P.A (CAS 1336-21-6, Alphatec) e água deionizada.

Os equipamentos utilizados foram: Balança Analítica Marte – Série AY – Shimadzu AY220 e Chapa Aquecedora/Agitadora Thelga 127V. A análise de viscosidade do sobrenadante foi efetuada em viscosímetro digital IKA ROTAVISC.

4.1.4 Análise dos Produtos

A análise semi-quantitativa da amostra e dos produtos do processo de flotação foram realizadas por método de fluorescência de raio x, utilizando o Benchtop X-ray Diffractometer.

4.2 Métodos

4.2.1 Etapas do Projeto

O projeto foi subdividido em uma pré etapa e duas etapas, das quais são complementares, conforme fluxograma apresentado na Figura 15. A pré etapa foi utilizada para aquisição do volume de 200 litros lama de ferro retirada da etapa de processo de disposição de rejeitos, bem como sua caracterização. Primeiramente um volume de 10 litros foi separado seco sob temperatura de 110 °C ± 10 °C em estufa durante 7 dias para remoção de toda humidade presente na amostra e determinação da massa correspondente a mistura de óxido de ferro e outros materiais.

Nesta etapa foram determinados os parâmetros de distribuição granulométrica e avaliação dos principais elementos químicos a partir de fluorescência de raio x.

A primeira etapa foi a modelagem e otimização do amido, visando alterações nas cargas positivas em sua superfície (Coelho *et al.*,2010). A segunda etapa refere-se à verificação da efetividade do amido modificado no processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro.



Figura 15: Diagrama de blocos do projeto (Fonte: Autoria Própria)

4.2.2 Gelatinização do Amido

O estudo da gelatinização do amido com NH4OH foi realizada partindo de planejamento experimental *Central Composite Design* (CCD), obtendo como resultado a viscosidade do sobrenadante. Os experimentos foram realizados analisando a influência dos fatores: Massa de Amido, Massa de Amônio, Temperatura e Tempo de Aquecimento.

Os fatores e níveis utilizados para o planejamento podem ser observados na Tabela 4, e o delineamento experimental completo na Tabela 5. Os experimentos foram realizados com sequência de atividades padronizadas:

- 1) Pesagem do amido;
- 2) Adição de 20 mL de água deionizada;
- 3) Adição do Hidróxido de Amônio;
- 4) Aquecimento e agitação por tempo pré-determinado;
- 5) Solução deixada em repouso;

Após a realização do procedimento, foi coletado o sobrenadante da solução, acondicionado em recipiente e enviado para análise de viscosidade, em viscosímetro digital.

| Fatores | Unidade | | | | | |
|----------------|---------|--------|------|-------|------|--------|
| | | -1,682 | -1 | 0 | +1 | +1,682 |
| Massa de Amido | g | 1,245 | 3,62 | 5,995 | 8,37 | 10,745 |
| Massa NH4OH | g | 0,62 | 1,81 | 3 | 4,19 | 5,38 |
| Temperatura | °C | 26 | 38 | 50 | 62 | 74 |
| Tempo | S | 2,5 | 5 | 7,5 | 10 | 12,5 |

Tabela 4: Fatores e níveis adotados - Gelatinização do Amido.

Tabela 5: Planejamento Experimental CCD – Gelatinização do Amido.

| | Pa | râmetros | Codifica | dos | Parâ | metros I | Decodifi | cados |
|-------------|----------------|----------------|----------|--------|----------------|----------------|----------|-------|
| Experimento | M _A | M _M | Т | Tempo | M _A | M _M | Т | Тетро |
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 2 | -1 | 1 | -1 | -1 | 3,62 | 4,19 | 38 | 5 |
| 3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 4 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 5 | 0 | 0 | 0 | -1,682 | 5,995 | 3 | 50 | 2,5 |
| 6 | 1 | -1 | -1 | 1 | 8,37 | 1,81 | 38 | 10 |
| 7 | -1,682 | 0 | 0 | 0 | 1,245 | 3 | 50 | 7,5 |
| 8 | -1 | 1 | -1 | 1 | 3,62 | 4,19 | 38 | 10 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 10 | -1 | -1 | -1 | 1 | 3,62 | 1,81 | 38 | 10 |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 1,682 | 5,995 | 3 | 50 | 12,5 |
| 12 | 0 | -1,682 | 0 | 0 | 5,995 | 0,62 | 50 | 7,5 |
| 13 | 1 | -1 | -1 | -1 | 8,37 | 1,81 | 38 | 5 |
| 14 | 0 | 0 | -1,682 | 0 | 5,995 | 3 | 26 | 7,5 |
| 15 | 1 | -1 | 1 | -1 | 8,37 | 1,81 | 62 | 5 |
| 16 | 1,682 | 0 | 0 | 0 | 10,745 | 3 | 50 | 7,5 |
| 17 | -1 | -1 | -1 | -1 | 3,62 | 1,81 | 38 | 5 |
| 18 | 1 | 1 | -1 | 1 | 8,37 | 4,19 | 38 | 10 |
| 19 | -1 | -1 | 1 | -1 | 3,62 | 1,81 | 62 | 5 |
| 20 | 0 | 1,682 | 0 | 0 | 5,995 | 5,38 | 50 | 7,5 |
| 21 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |

| 23 | -1 | 1 | 1 | 1 | 3,62 | 4,19 | 62 | 10 |
|----|----|----|-------|----|-------|------|----|-----|
| 24 | 1 | 1 | 1 | 1 | 8,37 | 4,19 | 62 | 10 |
| 25 | 1 | 1 | 1 | -1 | 8,37 | 4,19 | 62 | 5 |
| 26 | 1 | 1 | -1 | -1 | 8,37 | 4,19 | 38 | 5 |
| 27 | -1 | 1 | 1 | -1 | 3,62 | 4,19 | 62 | 5 |
| 28 | 1 | -1 | 1 | 1 | 8,37 | 1,81 | 62 | 10 |
| 29 | 0 | 0 | 0 | 0 | 5,995 | 3 | 50 | 7,5 |
| 30 | -1 | -1 | 1 | 1 | 3,62 | 1,81 | 62 | 10 |
| 31 | 0 | 0 | 1,682 | 0 | 5,995 | 3 | 74 | 7,5 |

4.2.3 Análise da Amostra

Para análise granulométrica da amostra foram utilizadas peneiras com malhas entre 1 mm e 0,0032 mm. A análise de determinação quantitativa dos componentes da amostra foi realizada Fluorescência de Raio X, utilizando o Benchtop X-Ray Diffractometer.

4.2.4 Sistema de Flotação

O sistema de flotação construído para geração de MBs e NBs pode ser visualizado na Figura 16. O mecanismo baseia-se na geração de bolhas por agitação mecânica e cavitação hidrodinâmica.

A inserção de ar na corrente de água ocorre na região da sucção, com auxílio de um Tubo de Venturi posicionado em cavalete paralelo à tubulação principal, controlada por rotâmetro com vazão de 2 L.min⁻¹. A mistura de ar e água é recalcada por uma bomba de 1 Cv de potência nominal em um sistema de tubulação de meia polegada de PVC. Em seguida, segue para o aparato de pressurização composto de um vaso de saturação (filtro de água com elemento filtrante) e duas válvulas de agulha. Através das válvulas pode-se ajustar a vazão e pressão no vaso de saturação atingindo valores de até 5 bar.

Para a inicialização do sistema a entrada de ar foi fechada. Com a sucção de água estabilizada a entrada de ar foi aberta e foi realizado o ajuste da pressão para 5 bar no vaso de saturação através do estrangulamento da válvula de agulha posicionada em sua saída.

A produção de micro e nanobolhas ocorre após o estrangulamento na segunda válvula de agulha, localizada imediatamente antes do Recipiente Teste. A geração de bolhas foi visualizada inicialmente no Recipiente Teste, mantendo a válvula de passagem para o flotador

fechada. Assim que o sistema se estabilizou com vazão, pressão e geração de bolhas constante a válvula de acesso ao flotador foi aberta, iniciando o processo de separação por flotação.

A Figura 16 exibe esquema do sistema gerador de micro e nanobolhas, montado com os componentes citados na Tabela 1. A Figura 17 apresenta quatro imagens do sistema real montado, exibindo: i) reservatório e sistema de mistura/bombeamento; ii) vaso de saturação, válvula de agulha e manômetro; iii) recipiente teste e flotador; iv) visão panorâmica do protótipo.

🔀 Válvula Globo

Figura 16: Esquema do sistema gerador de bolha (Fonte: Autoria Própria)





Figura 17: Protótipo gerador de bolhas

4.2.3 Ensaios de Flotação – Amostra de Finos de Minério

Os ensaios de flotação foram realizados utilizando como reagentes o amido de milho gelatinizado com NH₄OH como depressor, e NH₄OH (P.A) como regulador de pH. As variáveis analisadas foram a dosagem de depressor e tempo de flotação. Foi realizado planejamento

experimental CCD, obtendo como resultado o teor de ferro no material não flotado. Os fatores e níveis utilizados para o planejamento podem ser observados na Tabela 6, e o delineamento experimental completo na Tabela 7.

Os experimentos foram realizados na seguinte sequência:

1 - Adição de 2 Litros de rejeito ao flotador;

2 - Acionamento do equipamento gerador de nanobolhas com abertura liberada apenas para o recipiente teste;

3 - Pressão do vaso saturador ajustada para 5 bar;

4 - Verificação da formação de MBs e NBs;

5 - Adição do amido de milho gelatinizado ao rejeito condicionado no flotador;

6 - Ajuste do pH do rejeito em 10,5, com adição de NH4OH;

7 - Abertura da válvula para acesso das MBs e NBs com início da contagem do tempo;

8 - Adição de NH4OH no decorrer do experimento para manutenção do pH;

9 - Ao fim do tempo de experimento, a entrada de MBs e NBs no flotador foi fechada;

O material não flotado foi mantido do flotador, até a decantação de todo particulado sólido, para retirada do sobrenadante. A lama decantada foi coletada, seca e enviada para análise de Fluorescência de Raio X.

Tabela 6: Fatores e níveis adotados - Flotação Bancada.

| Fatores | Unidade | | | Níveis | | |
|----------------|-------------------------|--------|----------|--------|----------|--------|
| | 0 | -1,682 | -1 | 0 | +1 | +1,682 |
| Massa de Amido | g.ton rej ⁻¹ | 400 | 429,2893 | 500 | 570,7107 | 600 |
| Tempo | min | 2 | 2,43934 | 3,5 | 4,56066 | 5 |

| Experimento | Parâmetros | Codificados | Parâmetros I | Decodificados |
|-------------|------------|-------------|--------------|---------------|
| | Mamido | Tempo | MAMIDO | Tempo |
| 1 | 1 | 1 | 570,7107 | 4,56066 |
| 2 | -1 | 1 | 429,2893 | 4,56066 |
| 3 | -1 | -1 | 429,2893 | 2,43934 |
| 4 | +1,682 | 0 | 600 | 3,5 |
| 5 | 0 | -1,682 | 500 | 2 |
| 6 | 0 | 0 | 500 | 3,5 |
| 7 | 0 | 0 | 500 | 3,5 |
| 8 | 0 | 0 | 500 | 3,5 |
| 9 | 1 | -1 | 570,7107 | 2,43934 |
| 10 | 0 | 0 | 500 | 3,5 |
| 11 | 0 | +1,682 | 500 | 5 |
| 12 | 0 | 0 | 500 | 3,5 |
| 13 | -1,682 | 0 | 400 | 3,5 |

Tabela 7: Planejamento Experimental CCD – Flotação de Bancada.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização das Amostras

Primeiramente foram realizadas análises da distribuição granulométrica das amostras, conforme Figura 17. Nesta caracterização foi possível observar significativa presença de material grosseiro, cerca de 8 % na fração acima de 0,210 mm, e cerca de 60 % na fração abaixo de 0,100 mm. O passante em 0,045 mm é de 22 %, contendo 3,97 % de materiais ultrafinos, inferiores a 0,015 mm.



Figura 18: Distribuição granulométrica da amostra para flotação

É possível observar a partir da análise granulométrica, que aproximadamente 42,8 % das partículas são menores que 0,075 mm, o que remete a grande dificuldade de separação por métodos convencionais, sendo necessário utilização de flotação catiônica reversa (Rocha *et al.,* 2022).

O resultado da análise de luorescência de raio x para determinação do teor e composição química dos compostos presentes na amostra são exibidos na Figura 18. Através dos resultados é possível verificar que as maiores composições dos óxidos são representadas pelo óxido de ferro, com 49,24 %, e pelo quartzo, com 28,36 %.



Figura 19: Percentuais de elementos e seus óxidos - Caracterização da amostra

Pelo perfil granulométrico e de composição da amostra, é possível verificar a necessidade de utilização de flotação catiônica reversa para separação das partículas de óxidos menores de 0,075 mm. Além disso, foi realizado a modificação no amido para que possibilite maior cargas positivas na superfície do amido, facilitando sua capacidade como depressor de minério de ferro (Coelho et al., 2010).

5.2 Gelatinização do Amido

Como já exposto, o amido foi utilizado como depressor de minério de ferro e, para isso, foi modificado afim de melhorar sua eficiência de atuação. Neste contexto, a Tabela 8 apresenta os dados dos experimentos planejados por CCD.

| Ordem | M _{AMIDO} (g) | M _{NH4OH} (g) | Temp. (°C) | Tempo (min) | Viscosidade (Pa.s) |
|-------|------------------------|------------------------|------------|-------------|--------------------|
| 1 | 3,62 | 1,81 | 38 | 5,0 | 1794,00 |
| 2 | 8,37 | 1,81 | 38 | 5,0 | 1796,00 |
| 3 | 3,62 | 4,19 | 38 | 5,0 | 1801,70 |
| 4 | 8,37 | 4,19 | 38 | 5,0 | 1794,00 |
| 5 | 3,62 | 1,81 | 62 | 5,0 | 1763,73 |
| 6 | 8,37 | 1,81 | 62 | 5,0 | 1806,13 |
| 7 | 3,62 | 4,19 | 62 | 5,0 | 1786,00 |
| 8 | 8,37 | 4,19 | 62 | 5,0 | 1801,71 |

Tabela 8: Resultado Análises de Viscosidade.

| 9 | 3,62 | 1,81 | 38 | 10,0 | 1796,00 |
|----|-------|------|----|------|---------|
| 10 | 8,37 | 1,81 | 38 | 10,0 | 1806,13 |
| 11 | 3,62 | 4,19 | 38 | 10,0 | 1796,00 |
| 12 | 8,37 | 4,19 | 38 | 10,0 | 1796,00 |
| 13 | 3,62 | 1,81 | 62 | 10,0 | 1754,00 |
| 14 | 8,37 | 1,81 | 62 | 10,0 | 1796,00 |
| 15 | 3,62 | 4,19 | 62 | 10,0 | 1767,26 |
| 16 | 8,37 | 4,19 | 62 | 10,0 | 1794,00 |
| 17 | 1,25 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1760,31 |
| 18 | 10,75 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1790,56 |
| 19 | 6,00 | 0,62 | 50 | 7,5 | 1776,76 |
| 20 | 6,00 | 5,38 | 50 | 7,5 | 1786,10 |
| 21 | 6,00 | 3,00 | 26 | 7,5 | 1839,22 |
| 22 | 6,00 | 3,00 | 74 | 7,5 | 1809,03 |
| 23 | 6,00 | 3,00 | 50 | 2,5 | 1790,47 |
| 24 | 6,00 | 3,00 | 50 | 12,5 | 1783,44 |
| 25 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1794,00 |
| 26 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1792,87 |
| 27 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1793,71 |
| 28 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1794,00 |
| 29 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1794,00 |
| 30 | 6,00 | 3,00 | 50 | 7,5 | 1796,00 |
| 31 | 6,00 | 3 | 50 | 7,5 | 1793,39 |

Analisando os resultados experimentais da variação de viscosidade do amido modificado, foram obtidos modelos matemáticos com regressão linear múltipla determinada a partir do algoritmo Ordinary Least Square (OLS), e modelo quadrático de superfície de resposta que representa, de forma satisfatória o desenvolvimento experimental, visto que o valor do R² (adj) foi de 98,98 % com capacidade de predição do modelo de 97,20 %.

Para todas as avaliações estatísticas foram utilizados intervalos de confiabilidade de 95 %. Sendo assim, os coeficientes estimados para o modelo estão indicados conforme a Tabela 9. O ajuste do modelo foi realizado a partir da análise de variância (ANOVA) conforme a Tabela 10.

| Termo | Coef |
|---------------------------|--------|
| Constante | 1794 |
| Massa amido | 7,569 |
| Massa amônia | 2,229 |
| Temperatura | -7,563 |
| Tempo | -1,742 |
| Massa amido*Massa amido | -4,987 |
| Massa amônia*Massa amônia | -3,488 |
| Temperatura*Temperatura | 7,186 |
| tempo*tempo | -2,107 |
| Massa amido*Massa amônia | -3,228 |
| Massa amido*Temperatura | 7,018 |
| Massa amido*tempo | 2,287 |
| Massa amônia*Temperatura | 2,729 |
| Massa amônia*tempo | -2,034 |
| Temperatura*tempo | -2,788 |

Tabela 9: Coeficientes estimados - Modelos lineares completos - Modificação do amido.

Tabela 10: Resultados ANOVA – Viscosidade Modificação do Amido.

| Fonte | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | p-Value |
|---------------------------|----|---------|---------|----------------|---------|
| Modelo | 14 | 7237,57 | 516,97 | 208,38 | 0,000 |
| Linear | 4 | 2939,66 | 734,92 | 296,22 | 0,000 |
| Massa Amido | 1 | 1374,86 | 1374,86 | 554,17 | 0,000 |
| Massa Amônia | 1 | 119,22 | 119,22 | 48,05 | 0,000 |
| Temperatura | 1 | 1372,75 | 1372,75 | 553,32 | 0,000 |
| Tempo | 1 | 72,84 | 72,84 | 29,36 | 0,000 |
| Quadrático | 4 | 2949,64 | 737,41 | 297,23 | 0,000 |
| Massa Amido*Massa Amido | 1 | 711,05 | 711,05 | 286,6 | 0,000 |
| Massa Amônia*Massa Amônia | 1 | 347,86 | 347,86 | 140,21 | 0,000 |
| Temperatura*Temperatura | 1 | 1476,63 | 1476,63 | 595,19 | 0,000 |
| Tempo*Tempo | 1 | 126,89 | 126,89 | 51,15 | 0,000 |
| Interação com 2 Fatores | 6 | 1348,26 | 224,71 | 90,57 | 0,000 |
| Massa Amido*Massa Amônia | 1 | 166,73 | 166,73 | 67,21 | 0,000 |
| Massa Amido*Temperatura | 1 | 788,07 | 788,07 | 317,65 | 0,000 |
| Massa Amido*Tempo | 1 | 83,68 | 83,68 | 33,73 | 0,000 |
| Massa Amônia*Temperatura | 1 | 119,19 | 119,19 | 48,04 | 0,000 |
| Massa Amônia*Tempo | 1 | 66,22 | 66,22 | 26,69 | 0,000 |
| Temperatura*Tempo | 1 | 124,38 | 124,38 | 50,13 | 0,000 |
| Erro | 16 | 39,7 | 2,48 | | |

| Lack of Fit | 10 | 33,96 | 3,4 | 3,55 | 0,067 |
|-------------|----|---------|------|------|-------|
| Pure Error | 6 | 5,73 | 0,96 | | |
| Total | 30 | 7277,26 | | | |

É possível verificar a partir da Tabela 10, que todos valores de *p*-value para os fatores e suas interações são menores que 0,05, indicando que houve significância na modificação do amido medida a partir da viscosidade. Além disso, é possível verificar que o modelo não possui falta de ajuste, com valor de *p*-value maior que 0,05. O teste de normalidade dos resíduos, demonstram a partir da análise de Anderson Darling que o erro tipo I associado a fase experimental não interferiu de forma significante no modelo, de forma a prejudicar os resultados de viscosidade final, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Gráfico da distribuição de resíduos pelo teste de Anderson Darling.



Afim de avaliar o comportamento da viscosidade em relação aos fatores e suas interações, a Figura 21 representa os gráficos de efeitos principais e suas interações.



Figura 21: Gráfico de efeitos principais e suas interações – Viscosidade Amido Modificado.

É possível verificar que o aumento da massa de amido gera aumento da viscosidade do amido modificado. Contudo, esse aumento também se deve ao aumento da massa de NH4OH, o que favorece a quebra das ligações de hidrogênio do amido favorecendo o cruzamento das cadeias (Coelho *et al.*, 2010). O aumento da massa de amido também deve ser concomitantemente à elevação da temperatura, visto que há necessidade de maior solubilização do amido. É notável também que a interação entre temperatura e tempo são inversas, ou seja, o aumento da temperatura pode levar a redução do tempo com aumento da viscosidade.

Importante observar que o gráfico de viscosidade em função do aumento da massa de amido apresenta ponto de máximo, a partir do qual o aumento da massa não gera elevação da viscosidade. Esse comportamento pode ser explicado pela saturação da solução, ponto a partir do qual não há mais solubilização de polissacarídeos que elevariam mais ainda a viscosidade.

Tal comportamento também pode ser observado no gráfico de viscosidade em função do aumento da massa de amônia. A curva possui ponto de máximo, sendo este o ponto de maior dissolução dos polissacarídeos, ou ponto de saturação.

5.3 Otimização dos parâmetros - Modificação do Amido

Visando otimizar o processo de modificação do amido, foi utilizado algoritmo GRG. As condições otimizadas estão apresentadas na Tabela 11.

Tabela 11: Condições Otimizadas – Modificação Amido.

| M. Amido (g) | M. Amônio (g) | Temp. (°C) | Tempo (min) | Viscosidade (Pa.s) |
|--------------|---------------|------------|-------------|--------------------|
| 9,9 | 3,8 | 74 | 5 | 1832 |

A validação das condições otimizadas foi realizada a partir do teste de comparação de médias. Para isso foram executados 5 experimentos determinados a partir do teste de tamanho de amostragem Power and Sample Size (Paixão et al., 2019). A Tabela 12 apresenta os valores do teste de validação.

O aquecimento do amido em suspensão acima de 56 °C em água enfraquece os laços intergranulares de hidrogênio e causa inchaço dos grânulos até uma temperatura nas quais ocorre o rompimento dos mesmos e perda da birrefringência, com distribuição da ordem molecular e mudança irreversível nas suas propriedades (Chimonyo et al., 2020), demonstrando que a temperatura de 74 °C nas condições otimizadas de gelatinização estão de acordo com a literatura.

 Tabela 12: Validação dos Dados Experimentais – Modificação Amido.

| | Teste 1 | Teste 2 | Teste 3 | Teste 4 | Teste 5 | Média | Desvio Padrão |
|-------------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------------|
| Viscosidade (Pa.s) | 1825 | 1798 | 1813 | 1845 | 1872 | 1830,6 | 25,78836947 |
| Teste <i>p</i> -value 2-sample t | | | | 0,919 |) | | |

Com valor de *p*-value de 0,919 ou seja, maior que o nível de significância de 0,05, é possível no teste de hipótese adotar hipótese nula, ou seja, as médias experimentais e do modelo são estatisticamente as mesmas.

A partir da otimização do amido modificado, este foi utilizado no processo de flotação de bancada do minério de ferro juntamente com o tempo em um arranjo de superfície de resposta CCD conforme apresentado na Tabela 13.

| | Condições Expe | Respostas | | | |
|-------|---------------------------|-------------|-------------------------|-----------|--|
| Ordem | Massa de Amido (g/ton) | Tempo (min) | %SiO ₂ Conc. | %Fe Conc. | |
| 1 | 429,29 | 2,44 | 1,5 | 71,8 | |
| 2 | 570,71 | 2,44 | 1,3 | 70,3 | |
| 3 | 429,29 | 4,56 | 0,6 | 79,0 | |
| 4 | 570,71 | 4,56 | 1,4 | 78,1 | |
| 5 | 400,00 | 3,50 | 1,8 | 75,6 | |
| 6 | 600,00 | 3,50 | 2,3 | 73,9 | |
| 7 | 500,00 | 2,00 | 0,7 | 69,0 | |
| 8 | 500,00 | 5,00 | 0,2 | 80,8 | |
| 9 | 500,00 | 3,50 | 1,0 | 70,8 | |
| 10 | 500,00 | 3,50 | 1,0 | 70,8 | |
| 11 | 500,00 | 3,50 | 1,1 | 70,1 | |
| 12 | 500,00 | 3,50 | 1,1 | 70,7 | |
| 13 | 500,00 | 3,50 | 1,1 | 70,9 | |

Tabela 13: Respostas - Ensaios de Flotação em Bancada.

É possível verificar a partir da Tabela 13 que praticamente todas as concentrações de ferro nos ensaios foram acima de 70 %, indicando uma certa efetividade na separação. A partir do algorítmico OLS foi possível determinar os coeficientes do modelo, com R²(adj) de 99,74 % e R(pred) de 99,42 %, indicando que o modelo foi satisfatório com os dados experimentais encontrados. Juntamente com ANOVA, foi possível verificar que o modelo da % Ferro e %SiO² no concentrado possui um bom ajuste conforme apresentado nas Tabelas 14 e Tabela 15.

| Fonte | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | p-Value |
|--------|----|---------|---------|----------------|---------|
| Modelo | 5 | 3,59918 | 0,71984 | 935,99 | 0,000 |
| Linear | 2 | 0,56421 | 0,28210 | 366,82 | 0,000 |

Tabela 14: Resultados ANOVA – Ensaios Flotação - %SIO₂ do concentrado.

| Massa Amido | 1 | 0,27955 | 0,27955 | 363,49 | 0,000 |
|-------------------------|----|---------|---------|---------|-------|
| Tempo | 1 | 0,28499 | 0,28466 | 370,14 | 0,000 |
| Quadrático | 2 | 2,78291 | 1,39146 | 1809,29 | 0,000 |
| Massa Amido*Massa Amido | 1 | 1,70044 | 1,70044 | 2211,06 | 0,000 |
| Tempo*Tempo | 1 | 0,74208 | 0,74208 | 964,92 | 0,000 |
| Interação com 2 Fatores | 1 | 0,25206 | 0,25206 | 327,75 | 0,000 |
| Massa Amido*Tempo | 1 | 0,25206 | 0,25206 | 327,75 | 0,000 |
| Erro | 7 | 0,00538 | 0,00077 | | |
| Lack of Fit | 3 | 0,00224 | 0,00075 | 0,95 | 0,497 |
| Pure Error | 4 | 0,00315 | 0,00079 | | |
| Total | 12 | 3,60456 | | | |

Tabela 15: Resultados ANOVA – Ensaios Flotação - %Fe do concentrado.

| Fonte | DF | Adj SS | Adj MS | F-Value | p-Value |
|-------------------------|----|---------|---------|----------------|---------|
| Modelo | 5 | 181,369 | 36,274 | 365,48 | 0,000 |
| Linear | 2 | 129,103 | 64,051 | 645,36 | 0,000 |
| Massa Amido | 1 | 2,836 | 2,836 | 28,58 | 0,000 |
| Tempo | 1 | 125,266 | 125,266 | 1262,13 | 0,000 |
| Quadrático | 2 | 53,194 | 26,597 | 267,98 | 0,000 |
| Massa Amido*Massa Amido | 1 | 29,160 | 29,160 | 293,81 | 0,000 |
| Tempo*Tempo | 1 | 30,968 | 30,968 | 312,02 | 0,000 |
| Interação com 2 Fatores | 1 | 0,073 | 0,073 | 0,73 | 0,420 |
| Massa Amido*Tempo | 1 | 0,073 | 0,073 | 0,73 | 0,420 |
| Erro | 7 | 0,695 | 0,099 | | |
| Lack of Fit | 3 | 0,313 | 0,104 | 1,09 | 0,449 |
| Pure Error | 4 | 0,382 | 0,095 | | |
| Total | 12 | 182,064 | | | |

A ANOVA para % de SiO² no concentrado segundo Tabela 14, possui todos os valores de p-value menores que 0,05 para todos fatores, indicando que foram significantes no processo de separação na flotação. No entanto, para % de Fe no concentrado, conforme Tabela 15, a interação entre tempo e massa de amido não foi significante com p-value maior que 0,05. Visando compreender melhor as interações, a Figura 22 apresenta os gráficos de efeitos principais e suas interações para ambas respostas.



Figura 22: Gráfico dos efeitos principais e interações para % Fe e % SiO₂.

O aumento do tempo relacionado favorece ambas respostas, sendo que no concentrando deve-se ter menores percentuais de SiO₂ e maiores concentrações de ferro. Massa de amido modificado menores, favorecem a separação de ferro, visto que, massas em excesso podem conduzir a efeitos eletrostáticos nas ligações entre as hidroxilas do amido com o Ferro.

O gráfico de massa de SiO₂ versus tempo apresenta concavidade para baixo, com elevação inicial de SiO₂ em primeiro momento, até ponto de máximo, e conseguinte redução do teor de SiO₂. Esse comportamento pode ser explicado pela transferência de massa que ocorre na espuma da flotação. No primeiro momento, as partículas de sílica são flotadas, mas acabam arrastando partículas de ferro para a espuma, reduzindo o teor de ferro no concentrado. Com o decorrer do processo, as partículas de ferro arrastadas retornam à polpa, garantindo a eficiência do processo.

O gráfico de interação massa de amido com tempo apresenta concavidade voltada para baixo tanto na concentração de ferro, quanto para redução do teor de sílica. Além disso, em ambos os processos estudados as concentrações de melhor eficiência foram atingidas nas curvas de maior tempo de processo. Tal fenômeno pode ser entendido pela necessidade de estabilização das transferências de massa entre espuma e polpa, reduzindo a interferência de material arrastado.

Os gráficos de contorno apresentados na Figura 23, representam as melhores regiões onde é possível ter menores teores de SiO2 e maiores teores de Fe no concentrado, confirmando os resultados observados nos gráficos de efeitos principais e interações.



Figura 23: Representação Gráfica - Áreas dos modelos teores de Fe e SiO₂ no concentrado.

5.5 Otimização - Processo de Flotação em Bancada

Para o processo de otimização foi utilizado o algoritmo NBI para geração da fronteira de Pareto e com isso obter maiores números de setups de processo de acordo com os níveis de tempo e massa de amido. A Figura 24 apresenta a fronteira de Pareto para otimização concomitante de ambas as respostas.



Figura 24: Fronteira de Pareto – Respostas % Fe e % SiO₂.

Afim de verificar a cinética do processo de flotação, foi utilizado um ponto na fronteira de Pareto segundo a Figura 24.



Figura 25: Cinética do processo de flotação com condições otimizadas.

Como é possível verificar a partir da Figura 25, 270 segundos após o início do processo de flotação, tem-se 77,83 % de recuperação de ferro e 0,33 % de SiO2 presente no concentrado, indicando que os valores experimentais condizem com os valores da fronteira de Pareto 78,33 % e 0,3127 % respectivamente. Comparando esses valores por teste de comparação de médias, é possível verificar que as medias experimentais e do modelo são estatisticamente iguais.

6. CONCLUSÃO

O estudo da gelatinificação do amido com NH₄OH indicou a influência significativa de todos os fatores principais do processo, Massa de Amido, Massa de Amônia, Temperatura e Tempo. A partir dos resultados experimentais foi realização otimização do processo através de algoritmo GRG, com seguinte validação dos resultados.

A modificação do amido com NH4OH para utilização como depressor de finos de minério se provou eficaz, com resultados de produção de concentrados com teor de ferro entre 70% e 80%. Os ensaios aplicaram ensaios de flotação catiônica reversa em bancada com rejeito fino de minério de ferro. Além dos resultados obtidos foi possível confirmas a significância dos fatores Massa de Amido e Tempo, no processo de flotação e os respectivos comportamentos de processo gerados com suas variações.

Através do NBI, foi possível verificar que para a otimização foram realizados experimentos em várias configurações de processo, com validação satisfatória, visto que o teste de comparação de médias identificou semelhança estatística entre as respostas declaradas em termos do modelo e os resultados experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMADI, R.; KHODADADI, D. A.; ABDOLLAHY, M.; FAN, M. Nanomicrobubble flotation of fine and ultrafine chalcopyrite particles. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 24, n. 4, p. 559–566, 2014. China University of Mining & Technology.

ALMADA, B. S. Influência da heterogeneidade de rejeitos de minério de ferro utilizados como adição mineral nas propriedades de microconcretos. , p. 119, 2021.

ALMEIDA, J. DE F. Síntese e caracterização de dextrinas esterificadas com ácido málico a partir dos amidos de mandioca e milho. *Dissertação de Mestrado*, p. 77, 2016.

DE ANDRADE, L. C. R. Barragens de Rejeitos da Mineração de Ferro: Panorama Geral Brasileiro e Avaliação de Impactos Associados. *Revista de Ciências Exatas e Tecnologia*, v. 13, n. 13, p. 29, 2018.

ARAUJO, A. C.; VIANA, P. R. M.; PERES, A. E. C. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering*, v. 18, n. 2 SPEC. ISS., p. 219–224, 2005.

AROL, A. I.; IWASAKI, I. Effect of sodium silicate on flocculation of hematite with starch in the presence of calcium. *Separation Science and Technology*, v. 38, n. 3, p. 647–659, 2003.

ARRIAGADA, S.; ACUÑA, C.; VERA, M. New technology to improve the recovery of fine particles in froth flotation based on using hydrophobized glass bubbles. *Minerals Engineering*, v. 156, n. June, p. 106364, 2020. Elsevier.

AVEROUS, L.; HALLEY, P. J. Starch Polymers: From the Field to Industrial Products. *Starch Polymers: From Genetic Engineering to Green Applications*, p. 3–10, 2014.

AZEVEDO, A.; ETCHEPARE, R.; CALGAROTO, S.; RUBIO, J. Aqueous dispersions of nanobubbles: Generation, properties and features. *Minerals Engineering*, v. 94, p. 29–37, 2016. Elsevier Ltd.

BAYLAR, A.; OZKAN, F.; UNSAL, M. On the use of venturi tubes in aeration. *Clean* - *Soil, Air, Water*, v. 35, n. 2, p. 183–185, 2007.

BRAGA, F. Y. A.; LUZ JOSÉ, A. M.; MILHOMEM, F. O. Size-dependent kinetics of iron ore reverse flotation. *Particulate Science and Technology*, v. 38, n. 4, p. 419–426, 2020. Taylor & Francis.

BRASIL. Lei Nº 14.066, de 30 de setembro. Diário Oficial da União: Seção 1, Brasília-DF, Ed 189, Pag 3. Poder Legislativo. , 2020.

BRASIL. Resolução Nº 95, de 7 de Fevereiro 2022. Diário Oficial da União: Seção 1, Brasília-DF, Ed 33, Pag 49. Ministério de Minas e Energia. , 2022.

CALGAROTO, S.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Flotation of quartz particles assisted by nanobubbles. *International Journal of Mineral Processing*, v. 137, p. 64–70, 2015. Elsevier B.V.

CARDOSO, M. B.; PUTAUX, J. L.; SAMIOS, D.; DA SILVEIRA, N. P. Influence of alkali concentration on the deproteinization and/or gelatinization of rice starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 70, n. 2, p. 160–165, 2007.

CHANG, G.; XING, Y.; ZHANG, F.; et al. Effect of nanobubbles on the flotation performance of oxidized coal. *ACS Omega*, v. 5, n. 32, p. 20283–20290, 2020.

CHANGUL, C.; SUTTHIRAT, C.; PADMANAHBAN, G.; TONGCUMPOU, C. Chemical characteristics and acid drainage assessment of mine tailings from Akara Gold Mine in Thailand. *Environmental Earth Sciences*, v. 60, n. 8, p. 1583–1595, 2010.

CHIMONYO, W.; FLETCHER, B.; PENG, Y. Starch chemical modification for selective flotation of copper sulphide minerals from carbonaceous material: A critical review. *Minerals Engineering*, v. 156, n. May, p. 106522, 2020. Elsevier.

COELHO, T. M.; PARAGUAIO, T.; NETO, J. B. S. DOS S.; FILHO, N. A.; LUDEWIG, D. R. Estudo Comparativo Da Floculação Entre Amido Catiônico E Amido Interligado Catiônico. *Xxx Encontro Nacional De Engenharia De Produção*, p. 5, 2010.

CONTRERAS-JIMÉNEZ, B.; VÁZQUEZ-CONTRERAS, G.; DE LOS ÁNGELES CORNEJO-VILLEGAS, M.; DEL REAL-LÓPEZ, A.; RODRÍGUEZ-GARCÍA, M. E. Structural, morphological, chemical, vibrational, pasting, rheological, and thermal characterization of isolated jicama (Pachyrhizus spp.) starch and jicama starch added with Ca(OH) 2. *Food Chemistry*, v. 283, n. January, p. 83–91, 2019. Elsevier.

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

DUARTE, H. Ferro – Um Elemento Químico Estratégico Que Permeia História, Economia E Sociedade. *Química Nova*, v. 42, n. 10, p. 1146–1153, 2019.

DWARI, R. K.; RAO, D. S.; REDDY, P. S. R. Magnetic separation studies for a low grade siliceous iron ore sample. *International Journal of Mining Science and Technology*, v. 23, n. 1, p. 1–5, 2013. China University of Mining & Technology.

ETCHEPARE, R.; OLIVEIRA, H.; NICKNIG, M.; AZEVEDO, A.; RUBIO, J. Nanobubbles: Generation using a multiphase pump, properties and features in flotation. *Minerals Engineering*, v. 112, n. May, p. 19–26, 2017. Elsevier.

FARROKHPAY, S. The significance of froth stability in mineral flotation - A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 166, n. 1–2, p. 1–7, 2011. Elsevier B.V.

FARROKHPAY, S.; FILIPPOVA, I.; FILIPPOV, L.; et al. Flotation of fine particles in the presence of combined microbubbles and conventional bubbles. *Minerals Engineering*, v. 155, n. January, p. 106439, 2020. Elsevier.

FAUSTINO, L. M.; BRAGA, A. S.; SACCHI, G. D.; et al. Removal of iron ore slimes from a highly turbid water by DAF. *Environmental Technology (United Kingdom)*, v. 40, n. 26, p. 3444–3455, 2019. Taylor & Francis.

FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, D.; RUIZ-BUSTINZA, I.; MOCHÓN, J.; GONZÁLEZ-GASCA, C.; VERDEJA, L. F. Iron Ore Sintering: Process. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 38, n. 4, p. 215–227, 2017.

FERRARO, G.; JADHAV, A. J.; BARIGOU, M. A Henry's law method for generating bulk nanobubbles. *Nanoscale*, v. 12, n. 29, p. 15869–15879, 2020. Royal Society of Chemistry.

FILIPPOV, L. O.; SEVEROV, V. V; FILIPPOVA, I. V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. *International Journal of Mineral Processing*, v. 127, p. 62–69, 2014. Elsevier B.V.

FORSMO, S. P. E.; APELQVIST, A. J.; BJÖRKMAN, B. M. T.; SAMSKOG, P. O. Binding mechanisms in wet iron ore green pellets with a bentonite binder. *Powder Technology*, v. 169, n. 3, p. 147–158, 2006.

FREDRIKSSON, H.; SILVERIO, J.; ANDERSSON, R.; ELIASSON, A. C.; ÅMAN, P. The influence of amylose and amylopectin characteristics on gelatinization and retrogradation properties of different starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 35, n. 3–4, p. 119–134, 1998.

FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 114–115, p. 9–26, 2005.

GIGOLOTTI, J. C. J.; FRANÇA DE FARIA, F. L.; GURGEL JÚNIOR, F. J. Descaracterização de barragens de contenção de rejeitos de mineração: marcos regulatórios, técnico-normativos e procedimentos. *Cadernos UniFOA*, v. 17, n. 49, p. 29–47, 2022.

HAN, J. A.; LIM, S. T. Structural changes in corn starches during alkaline dissolution by vortexing. *Carbohydrate Polymers*, v. 55, n. 2, p. 193–199, 2004.

JIANG, T.; DUAN, Q.; ZHU, J.; LIU, H.; YU, L. Starch-based biodegradable materials: Challenges and opportunities. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, v. 3, n. 1, p. 8–18, 2020. Elsevier Ltd.

KAR, B.; SAHOO, H.; RATH, S. S.; DAS, B. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering*, v. 49, p. 1–6, 2013. Elsevier Ltd.

KONG, X.; ZHU, P.; SUI, Z.; BAO, J. Physicochemical properties of starches from diverse rice cultivars varying in apparent amylose content and gelatinisation temperature combinations. *Food Chemistry*, v. 172, p. 433–440, 2015. Elsevier Ltd.

LEÃO, S. R.; SANTIAGO, A. M. DOS S. Cenário das barragens de rejeito: conhecer para evitar novas catástrofes. *Ambiente & Sociedade*, v. 25, 2022.

LI, M.; LIU, J.; LI, J.; et al. Enhancement of selective fine particle flotation by microbubbles generated through hydrodynamic cavitation. *Powder Technology*, v. 405, 2022.

LIMA, N. P.; SILVA, K.; SOUZA, T.; FILIPPOV, L. The characteristics of iron ore slimes and their influence on the flotation process. *Minerals*, v. 10, n. 8, p. 1–11, 2020.

LIMA, R. M. F.; BRANDAO, P. R. G.; PERES, A. E. C. The infrared spectra of amine collectors used in the flotation of iron ores. *Minerals Engineering*, v. 18, n. 2 SPEC. ISS., p. 267–273, 2005.

LIU, H.; XIE, F.; YU, L.; CHEN, L.; LI, L. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science (Oxford)*, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.

LUZ, A. B. DA; FRANÇA, S. C. A.; SAMPAIO, J. A. Tratamento de Minérios., p. 984, 2010.

MASINA, N.; CHOONARA, Y. E.; KUMAR, P.; et al. A review of the chemical modification techniques of starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1226–1236, 2017. Elsevier Ltd.

MASSIGNAN, R. S.; SÁNCHEZ, L. E. O que significa descaracterizar barragens de rejeitos de mineração? Uma revisão sistemática da literatura. *Engenharia Sanitaria e Ambiental*, v. 27, n. 2, p. 225–234, 2022.

MATIOLO, E.; COUTO, H. J. B.; LIMA, N.; SILVA, K.; DE FREITAS, A. S. Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes. *Minerals Engineering*, v. 158, n. August, p. 106608, 2020. Elsevier.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. *Tratamento de minérios, 5. ed.* p.399–457, 2010.

MOREIRA, G. F.; PEÇANHA, E. R.; MONTE, M. B. M.; LEAL FILHO, L. S.; STAVALE, F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering*, v. 110, n. April, p. 96–103, 2017. Elsevier.

MOURA, M. C. P. A.; DANTAS NETO, A. A.; PERES, A. E. C.; NEITZKE, P. R. M. C.; CASTRO DANTAS, T. N. DE. Microemulsions and nanoemulsions applied to iron ore flotation. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 8, n. 3, p. 2978–2986, 2019. The Authors.

NAKHAEI, F.; IRANNAJAD, M. Reagents types in flotation of iron oxide minerals: A review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 39, n. 2, p. 89–124, 2018. Taylor & Francis.

NARPINDER, S.; JASPREET, S.; LOVEDEEP, K.; NAVDEEP, S. S.; BALMEET, S. G. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources. *Food Chemistry*, v. 81, p. 1–31, 2003.

NEDER, E. E.; LEAL FILHO, L. DE S. O Uso De Aminas Graxas E Seus Derivados Na Flotação De Minérios Brasileiros. *Holos*, v. 1, p. 53, 2007.

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: Propriedades e aplicações. *Quimica Nova*, v. 25, n. 5, p. 772–776, 2002. OLAYINKA, O. O.; ADEBOWALE, K. O.; OLU-OWOLABI, B. I. Effect of heatmoisture treatment on physicochemical properties of white sorghum starch. *Food Hydrocolloids*, v. 22, n. 2, p. 225–230, 2008.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de ferro e suas aplicações em processos catalíticos: Uma revisão. *Quimica Nova*, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PADHI, M.; VAKAMALLA, T. R.; MANGADODDY, N. Iron ore slimes beneficiation using optimised hydrocyclone operation. *Chemosphere*, v. 301, n. October 2021, p. 134513, 2022. Elsevier Ltd.

PAIXÃO, K.; ABREU, E.; LAMAS SAMANAMUD, G. R.; et al. Normal boundary intersection applied in the scale-up for the treatment process of Eriochrome Black T through the UV/TiO2/O3 system. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 7, n. 1, p. 102801, 2019. Elsevier.

PAL, J. Innovative Development on Agglomeration of Iron Ore Fines and Iron Oxide Wastes. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 40, n. 4, p. 248–264, 2019. Taylor & Francis.

PATTANAIK, A.; VENUGOPAL, R. Investigation of Adsorption Mechanism of Reagents (Surfactants) System and its Applicability in Iron Ore Flotation – An Overview. *Colloids and Interface Science Communications*, v. 25, n. December 2017, p. 41–65, 2018. Elsevier.

PORFIRO, D. Nanotubos de Carbono em Associação com Coletores na Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro. *Dissertação de Mestrado*, p. 70, 2019.

RAJAPAKSE, N.; ZARGAR, M.; SEN, T.; KHIADANI, M. Effects of influent physicochemical characteristics on air dissolution, bubble size and rise velocity in dissolved air flotation: A review. *Separation and Purification Technology*, v. 289, n. July 2021, p. 120772, 2022. Elsevier B.V.

ROCHA, G. M.; DA CRUZ, M. V. M.; LIMA, N. P.; LIMA, R. M. F. Reverse cationic flotation of iron ore by amide-amine: bench studies. *Journal of Materials Research and Technology*, v. 18, p. 223–230, 2022. The Author(s).

ROHEM PEÇANHA, E.; DA FONSECA DE ALBUQUERQUE, M. D.; ANTOUN SIMÃO, R.; DE SALLES LEAL FILHO, L.; DE MELLO MONTE, M. B. Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 562, n. August 2018, p. 79–85, 2019. Elsevier.

ROSA, A. F.; RUBIO, J. On the role of nanobubbles in particle–bubble adhesion for the flotation of quartz and apatitic minerals. *Minerals Engineering*, v. 127, n. May, p. 178–184, 2018. Elsevier.

RULYOV, N. N.; TUSSUPBAYEV, N. K.; KRAVTCHENCO, O. V. Combined microflotation of fine quartz. *Transactions of the Institutions of Mining and Metallurgy, Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, v. 124, n. 4, p. 217–223, 2015.

SARTOR, D. Preparação de polímeros catiônicos orgânicos a partir do amido de milho e da fécula de batata para utilização no tratamento de água. *Dissertação de Mestrado*, p. 76, 2021.

SHRIMALI, K.; JIN, J.; HASSAS, B. V.; WANG, X.; MILLER, J. D. The surface state of hematite and its wetting characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 477, p. 16–24, 2016. Elsevier Inc.

SHRIMALI, K.; MILLER, J. D. Polysaccharide Depressants for the Reverse Flotation of Iron Ore. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, v. 69, n. 1, p. 83–95, 2016. Springer India.

SILVA, F. Estudo da Influência dos Parâmetros de Síntese na Preparação de Nanopartículas de Óxidos Magnéticos de Ferro por Rota Solvotérmica. *Dissertação*, p. 80, 2013.

DA SILVA, G. D. O.; TAKIZAWA, F. F.; PEDROSO, R. A.; et al. Características físico-químicas de amidos modificados de grau alimentício comercializados no Brasil. *Ciencia e Tecnologia de Alimentos*, v. 26, n. 1, p. 188–197, 2006.

SILVA ROTTA, L. H.; ALCÂNTARA, E.; PARK, E.; et al. The 2019 Brumadinho tailings dam collapse: Possible cause and impacts of the worst human and environmental disaster in Brazil. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation*, v. 90, n. April, 2020.

DE SOUZA, D. O.; MONTEIRO, F. F.; OLIVEIRA, F. H. L. DE; AGUIAR, M. F. P. DE. Estudo da Recuperação e Aproveitamento de Finos de Minério em um Reservatório de Rejeitos. *IX Congresso Brasileiro de Geotecnia Ambiental (REGEO 2019) VIII Congresso Brasileiro de Geossintéticos 2019)*, n. REGEO, 2019.

TAKAHASHI, M.; CHIBA, K.; LI, P. Free-radical generation from collapsing microbubbles in the absence of a dynamic stimulus. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 111, n. 6, p. 1343–1347, 2007.

TAO, D. Recent advances in fundamentals and applications of nanobubble enhanced froth flotation : A review. *Minerals Engineering*, v. 183, n. April, p. 107554, 2022. Elsevier Ltd.

TAYLOR, J. R. N.; DUODU, K. G. Resistant-Type Starch in Sorghum Foods— Factors Involved and Health Implications. *Starch/Staerke*, v. 2100296, p. 1–11, 2022.

TELLES, V. B. Produção de sínter de minério de ferro utilizando poeira de aciaria elétrica como matéria prima., p. 72–77, 2013.

ÜNAL, H. I.; TURGUT, E.; ATAPEK, S. H.; ALKAN, A. Direct Reduction of Ferrous Oxides to form an Iron-Rich Alternative Charge Material. *High Temperature Materials and Processes*, v. 34, n. 8, p. 751–756, 2015.

VIEIRA, A. M.; PERES, A. E. C. The effect of amine type, pH, and size range in the flotation of quartz. *Minerals Engineering*, v. 20, n. 10, p. 1008–1013, 2007.

WANG, X.; LIU, WENGANG; LIU, WENBAO; et al. Understanding adsorption of amine surfactants on the solvated quartz (1 0 1) surface by a jointed Dreiding-ClayFF force field. *Applied Surface Science*, v. 566, n. June, p. 150737, 2021. Elsevier B.V.

WANG, X.; YUAN, S.; LIU, J.; ZHU, Y.; HAN, Y. Nanobubble-enhanced flotation of ultrafine molybdenite and the associated mechanism. *Journal of Molecular Liquids*, v. 346, p. 118312, 2022. Elsevier B.V.

WEISSENBORN, P. K.; WARREN; L.J.; DUNN, J. G. Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. *Colloids and Surfaces*, v. 124, n. 96, p. 11–27, 1995.

YADAV, A.; KUMAR, A.; SARKAR, S. Performance evaluation of venturi aeration system. *Aquacultural Engineering*, v. 93, n. March, p. 102156, 2021. Elsevier B.V.

YANG, S.; LI, C.; WANG, L. Dissolution of starch and its role in the flotation separation of quartz from hematite. *Powder Technology*, v. 320, p. 346–357, 2017. Elsevier B.V.

YASUDA, K.; MATSUSHIMA, H.; ASAKURA, Y. Generation and reduction of bulk nanobubbles by ultrasonic irradiation. *Chemical Engineering Science*, v. 195, p. 455–461, 2019. Elsevier Ltd.

YIANATOS, J.; CONTRERAS, F. Particle entrainment model for industrial flotation cells. *Powder Technology*, v. 197, n. 3, p. 260–267, 2010. Elsevier B.V.

YU, L.; KEALY, T.; CHEN, P. Study of starch gelatinization in a flow field using simultaneous rheometric data collection and microscopic observation. *International Polymer Processing*, v. 21, n. 3, p. 283–289, 2006.

ZHANG, X.; GU, X.; HAN, Y.; et al. Flotation of Iron Ores: A Review. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, v. 42, n. 3, p. 184–212, 2021. Taylor & Francis.