



Universidade Federal
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAÓPEBA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

*Recuperação de minério de ferro utilizando óleos vegetais como
coletores*

LORENA MYRELLE ANDRADE ARAÚJO

Ouro Branco – MG

2024



Universidade Federal
de São João del-Rei

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI
CAMPUS ALTO PARAPEBA
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química

LORENA MYRELLE ANDRADE ARAÚJO

*Recuperação de minério de ferro utilizando óleos vegetais como
coletores*

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.

Orientadora: Prof^a Dr^a Cristiane Medina Finzi Quintão

Coorientador: Prof. Dr. Fabiano Luiz Naves

Ouro Branco – MG

2024



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

NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA Nº 24 / 2024 - PPGEQ (13.13)

Nº do Protocolo: 23122.013761/2024-26

Ouro Branco-MG, 06 de maio de 2024.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **LORENA MYRELLE ANDRADE ARAÚJO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO JOÃO DEL-REI, EM 29 DE ABRIL DE 2024.

(Assinado digitalmente em 07/05/2024 09:39)

CRISTIANE MEDINA FINZI QUINTAO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
PROEN (12.00)
Matrícula: 1861356

(Assinado digitalmente em 06/05/2024 21:22)

JUAN CANELLAS BOSCH NETO
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DEQUI (12.29)
Matrícula: 1742695

(Assinado digitalmente em 07/05/2024 10:34)

KÁTIA MONTEIRO NOVACK
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 793.997.467-04

Visualize o documento original em <https://sipac.ufsj.edu.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número: **24**, ano: **2024**, tipo: **NOMEAÇÃO DE BANCA EXAMINADORA**, data de emissão: **06/05/2024** e o código de verificação: **d169095873**

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)

A663r Araújo, Lorena Myrelle Andrade Araújo.
Recuperação de Minério de Ferro Utilizando Óleos Vegetais como coletores / Lorena Myrelle Andrade Araújo Araújo ; orientadora Cristiane Medina Finzi Quintão; coorientador Fabiano Luiz Naves. -- Ouro Branco, 2024.
72 p.

Dissertação (Mestrado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química) -- Universidade Federal de São João del-Rei, 2024.

1. Flotação Aniônica Direta de Ferro. 2. Óleos Vegetais como Coletores. I. Quintão, Cristiane Medina Finzi, orient. II. Naves, Fabiano Luiz, co orient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

O primeiro agradecimento é sempre a Ele. Agradeço a Deus a cada segundo por me permitir senti-Lo tão forte em meu coração, pois sem tal convicção nada do daqui escrito teria sido realizado.

Agradeço aos meus pais, Lilia e Carlos, por serem a minha base. Obrigada por sempre acreditarem nos meus sonhos e fazerem o possível e impossível para que eu os realizasse. Obrigada por serem o colo que tudo cura. Vocês são força, garra, amor e acalento. Amo vocês com todo meu coração.

Aos meus irmãos por nossa conexão inexplicável. Laryssa, obrigada por ser minha companheira e meu consolo diante de cada angústia. O seu ser me acalma. À Lívia por trazer a leveza determinante nos meus dias e me fazer enxergar o lado positivo em cada situação. Você me inspira. Ao Pedro e minha irmã de coração, Nathália, por toda a companhia, cuidado e carinho. Vocês são aconchego.

À minha família tão incrível que se faz sempre presente. Em especial às famílias da dinda Aline e da tia Tamiris, que me acompanham a cada passo. Às minhas avós por toda a preocupação e orações. À dinda Cristina e Flávia, sinônimos de cuidado. Aos meus afilhados Lucca e Luísa, vocês são minha vida e o porquê de tudo.

Ao meu amor, Laércio, por me incentivar a cada dificuldade, tornando leve toda e qualquer situação.

Às minhas amigas e irmãs do coração Carol e Alinne, por todo o apoio e conexão.

Aos meus amigos mestrandonhos, por deixarem muito mais divertida essa fase tão intensa. E à República Si Integra por me receber de braços abertos.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro para realização desta pesquisa.

Agradeço ao professor Vagner Knupp no auxílio das análises.

Por fim, agradeço à Finzi por todo o apoio, dedicação e auxílio desde o dia em que nos conhecemos. Por toda a calma e confiança durante a orientação, mesmo diante de situações mais difíceis.

RESUMO

A flotação é um processo de recuperação de minerais valiosos, amplamente utilizado na indústria de mineração e beneficiamento mineral, baseado em propriedades físico-químicas. Esta técnica é fundamentada na capacidade que alguns minerais apresentam de se aderir à bolhas de ar ou à agentes químicos, levando à formação de uma espuma passível de ser separada do restante do material. O processo de flotação é auxiliado pela adição de reagentes químicos sintéticos ou naturais. A recuperação de minério de ferro através do processo de flotação utiliza coletores químicos sintéticos à base de derivados de petróleo. Apesar de reconhecidamente eficiente, a literatura apresenta os resultados de pesquisas que substituem coletores sintéticos por alternativa naturais como os óleos vegetais. Os óleos vegetais são compostos por triglicerídeos de ácidos graxos, os quais apresentam grupos funcionais que podem ser capazes de interagir com as partículas de minério de ferro. Neste trabalho, foi avaliada a eficiência dos óleos vegetais de palma e de soja, saponificados, na recuperação de minério de ferro por flotação. O perfil coletor dos óleos foi definido a partir da análise de parâmetros físico-químicos, como Índices de Acidez e Iodo e Grau de Saponificação, além de testes analíticos como a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). A amostra utilizada para a recuperação do minério de ferro é um rejeito da Ferro+ Mineração caracterizado a partir de análise granulométrica e Fluorescência de Raios-X (XRF). A amostra passou por ensaios de microflotação realizados em tubo de Hallimond, de acordo com um Planejamento de Experimental de Superfície de Resposta baseado em fatores como pH, variando de 6 a 11; a concentração de coletor, variando entre 40 mg.L⁻¹ a 140 mg.L⁻¹; e a concentração de depressor variando entre 40 mg.L⁻¹ a 60 mg.L⁻¹. As variáveis de resposta escolhidas foram o teor de ferro (%) e Flotabilidade (%). O desempenho da flotação foi avaliado considerando três minutos como o tempo de condicionamento para cada reagente, aeração de 65 mL.min⁻¹ e variações de pH e concentração de reagentes. Os ensaios de eficiência da remoção do ferro, na ausência de depressor, para os pHs 5, 7, 8 e 9, a concentração de 75 mg.L⁻¹ indicaram que a máxima flotação da hematita ocorre na região de pH neutro. O ensaio para o pH 8 com variação da concentração em 10, 40, 80 e 120 mg.L⁻¹ indicou que a melhor flotabilidade de hematita ocorre na concentração de 40 mg.L⁻¹ para todos os coletores, enquanto o melhor teor de ferro se deu em 10 mg.L⁻¹ para o oleato, em 120 mg.L⁻¹ para o óleo de palma e em 80 mg.L⁻¹ para o óleo de soja.

Palavras-chave: Flotação; minério de ferro; óleos vegetais; palma; soja.

Abstract

Flotation is a process for recovering valuable minerals, widely used in the mining and mineral processing industry, based on physicochemical properties. This technique is based on the ability of some minerals to adhere to air bubbles or chemical agents, leading to the formation of a foam that can be separated from the rest of the material. The flotation process is aided by the addition of synthetic or natural chemical reagents. The recovery of iron ore through the flotation process generally uses synthetic chemical collectors based on petroleum derivatives. Despite being recognized as efficient, the literature presents the results of research that replace synthetic collectors with natural alternatives such as vegetable oils. Vegetable oils are composed of fatty acid triglycerides, which have functional groups that may be capable of interacting with iron ore particles. In this work, the efficiency of saponified palm and soybean vegetable oils in the recovery of iron ore by flotation will be evaluated. The oil collector profile can be defined based on the analysis of physical-chemical parameters, such as Acidity, Iodine and Saponification Values, in addition to analytical tests such as Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). The sample used to recover the iron ore is a mining waste that was characterized using granulometric analysis and X-ray Fluorescence (XRF). The sample underwent microflotation tests carried out in a Hallimond tube, according to a Response Surface Experimental Planning based on factors such as pH, ranging from 6 to 11; the collector concentration, varying between 40 mg.L⁻¹ to 140 mg.L⁻¹; and the depressant concentration varying between 40 mg.L⁻¹ to 60 mg.L⁻¹. The response variables chosen were iron content (%) and buoyancy (%). Flotation performance was evaluated considering three minutes as the conditioning time for each reagent, aeration of 65 mL.min⁻¹ and variations in pH and reagent concentration. The iron removal efficiency tests, in the absence of depressant, for pHs 5, 7, 8 and 9, at a concentration of 75 mg.L⁻¹ indicated that the maximum flotation of hematite occurs in the neutral pH region. The test for pH 8 with concentration variation of 10, 40, 80 and 120 mg.L⁻¹ indicated that the best hematite flotation occurs at a concentration of 40 mg.L⁻¹ for all collectors, while the best hematite content iron occurred at 10 mg.L⁻¹ for oleate, at 120 mg.L⁻¹ for palm oil and at 80 mg.L⁻¹ for soybean oil.

Keywords: Flotation; iron ore; vegetable oil; palm; soy

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Representação esquemática da distribuição de grupos $FeOH_2^+$, $FeOH$ e FeO^- em uma superfície de óxido de ferro	15
Figura 2- Esquema simples da dupla camada elétrica mostrando a carga superficial no sólido e os contra-íons adsorvidos na camada difusa	16
Figura 3- Ângulo de contato e forças de tensão superficial agindo nos limites da interface sólido-líquido-gás ..	17
Figura 4- Tensões interfaciais sólido-ar (γ_1) e sólido-água (γ_{13}) plotadas como funções do ângulo de contato ($\cos\theta$).....	18
Figura 5- Bordas mínimas de flotação de quartzo em função do pH (Condições: 1×10^{-4} M.....	22
Figura 6- Estrutura dos ácidos oleico e eláidico	24
Figura 7- Reação de Saponificação	26
Figura 8- Mudanças estruturais que ocorrem durante a termoconversão do amido.....	29
Figura 9- Estrutura da molécula de dextrose.....	29
Figura 10- Sistema de aquecimento em refluxo	37
Figura 11- Tubo de Hallimond modificado.....	38
Figura 12- Método da bureta para medição de vazão de ar.....	40
Figura 13- Gráfico da distribuição granulométrica da amostra de minério	43
Figura 14- Composição química da amostra pela análise de XRF.....	44
Figura 15- Espectro de FTIR de comparação entre o óleo de palma in natura e saponificado	47
Figura 16- Espectro de FTIR de comparação entre o óleo de soja in natura e saponificado	47
Figura 17- Espectro de FTIR do ácido oleico P.A. e saponificado (oleato de sódio).....	48
Figura 18- Fatores e níveis do planejamento de experimento de superfície de resposta.....	49
Figura 19- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (teor de Fe%; $\alpha=0,05$).....	51
Figura 20- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Flotabilidade%; $\alpha=0,05$).....	52
Figura 21- Gráficos de Resíduo de Teor de Fe%.....	52
Figura 22- Gráficos de Resíduo de Flotabilidade%	53
Figura 23- Representação esquemática dos fatores que influenciam na flotação	54
Figura 24- Gráfico de Flotabilidade em função do pH, em concentração de 75 mg.L^{-1} de coletor	55
Figura 25- Gráfico de teor de Fe em função do pH, em concentração de 75 mg.L^{-1} de coletor.....	56
Figura 26- Gráfico de recuperação metalúrgica em função do pH, em concentração de 75 mg.L^{-1} de coletor...	56
Figura 27- Diagrama de distribuição de espécies de ácido oleico vs. pH total em concentração $0,02 \text{ mM}$	57
Figura 28- Gráfico de Flotabilidade em função da concentração de coletor, em pH 8	59
Figura 29- Gráfico de teor de Fe em função da concentração de coletor, em pH 8.....	59
Figura 30- Gráfico de recuperação metalúrgica em função da concentração de coletor, em pH 8.....	59

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1- Fórmula Química e teor de Ferro teórico dos principais minerais*</i>	11
<i>Tabela 2- PCZ de alguns óxidos</i>	15
<i>Tabela 3- Composição dos óleos de soja e de palma</i>	31
<i>Tabela 4- dados obtidos de índice de acidez, índice de iodo e grau de saponificação para óleos de palma e soja</i>	44
<i>Tabela 5- Especificações Ácido Oleico P.A. Synth</i>	45
<i>Tabela 6- Ácidos graxos livres em termos de ácido Láurico, oleico e palmítico no óleo de soja e óleo de palma</i>	45
<i>Tabela 7- Fórmula e Estrutura dos ácidos graxos</i>	46
<i>Tabela 8- Planejamento de experimento de superfície de resposta</i>	50
<i>Tabela 9- Flotabilidade, Teor de Ferro e Recuperação Metalúrgica de Hematita no Flotado em relação ao pH</i>	55
<i>Tabela 10- Flotabilidade, Teor de Ferro e Recuperação Metalúrgica de Hematita no Flotado em relação a concentração de coletor</i>	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AGL – Ácidos Graxos Livres

ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária

AOCS – American Oil Chemist's Society

DOE- *Design* de Experimentos

Fe – Ferro

FTIR – Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

IA – Índice de Acidez

IBRAM – Instituto Brasileiro de Mineração

II – Índice de Iodo

IPT – Instituto de Pesquisas Tecnológicas

IEP- ponto isoelétrico

MAPA – Ministério da Agricultura e Pecuária

PCZ – Potencial de Carga Zero

PIB - Produto Interno Bruto

XRF – Fluorescência de Raios-X

HSAB- *Hard and Soft Acids and Bases*

IDP- Íons Determinantes de Potencial

PIE- Ponto Isoelétrico

ζ - Potencial Zeta

Ψ_s - Potencial das Partículas

δ - Distância mais próxima de aproximação dos contra-íons hidratados à superfície

ψ_0 – Potencial da dupla camada ou de superfície

ψ_δ - Potencial no plano de popa

N- Nitrogênio

O- Oxigênio

S- Enxofre

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS	10
2.1. Objetivo Geral	10
2.2. Objetivos Específicos	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	10
3.1. O Minério de Ferro	10
3.2. Recuperação de Minério de Ferro	12
3.3. Química da Flotação	13
3.3.1. Modelo Doador-Receptor	19
3.4. Rotas de Flotação	20
3.4.1. Flotação Catiônica Reversa	20
3.4.2. Flotação Aniônica Reversa	21
3.4.3. Flotação Aniônica Direta (FAD)	22
3.5. Óleo vegetal como Coletor	24
3.6. Depressores – Dextrina	28
4. MATERIAIS E MÉTODO	31
4.1. Preparo e Caracterização da Amostra de Minério	31
4.2. Preparo e Caracterização dos Coletores	31
4.2.1. Índice de Acidez	32
4.2.2. Índice de iodo (II)	33
4.2.3. Grau de Saponificação	34
4.2.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	36
4.2.5. Saponificação do coletor	37
4.3. Microflotação	37
4.4. Espectrometria de Absorção Molecular	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1. Caracterização do Minério	43
5.2. Perfil Físico-Químico dos Coletores	44
5.3. Microflotação	49
6. CONCLUSÃO	61
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	62
ANEXOS	67

1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro é uma rocha da qual se pode extrair o ferro metálico que é a matéria prima utilizada pela indústria siderúrgica para a produção de aço. O ferro pode ser encontrado na forma de óxidos, como a hematita e magnetita, carbonatos, como a siderita, sulfetos e silicatos; mas são os óxidos, a principal fonte mineral para a exploração industrial (MAEDA, 2014). Os depósitos minerais de ferro são fontes não-renováveis e seu progressivo esgotamento tem incentivado a busca por processos de recuperação de minérios de baixos teores e finamente disseminados (SANTOS, 2010).

A recuperação de minério de ferro pode ocorrer através dos chamados *métodos de concentração gravíticos, magnéticos ou flotação*, que se baseiam na diferença de propriedades entre o mineral de interesse e a ganga (minerais que não são utilizados para bens úteis). O método gravítico explora a diferença entre massas específicas; o método magnético se refere à susceptibilidade magnética natural dos minerais quando expostos ao campo magnético induzido; e a flotação explora as propriedades de superfície do material (CORREA; SOUZA; SANTOS, 2019; FERREIRA; BIGÃO, 2017). A recuperação ou concentração de minério de ferro através de processos de Flotação é consolidada para partículas minerais na faixa de 10 a 250 μm (FERREIRA; BIGÃO, 2017). O processo acontece em flotadores, compostos por um tanque com sistema de agitação, controle de nível de polpa, aeração e arraste da espuma. Nesse processo, geralmente, o amido de milho ou mandioca são utilizados como reagentes depressores e a amina como reagente coletor (NUNES, 2019).

O princípio da flotação está baseado na modificação das propriedades físico-químicas das partículas minerais pela adsorção física e/ou química dos reagentes pela alteração de seu grau de hidrofobicidade/hidrofilicidade e da maior ou menor probabilidade de aderência na bolha de ar. As partículas hidrofóbicas são flotadas (separadas fisicamente) e ascendem para a espuma, enquanto as partículas hidrofílicas permanecem na polpa. O processo é auxiliado pela adição de reagentes como os coletores, os depressores, os espumantes e os modificadores, os reguladores de pH e os ativadores (MAEDA, 2014).

O coletor tem a função de tornar a superfície do mineral hidrofóbica para favorecer a separação, sua característica surfactante faz a parte polar aderir à superfície mineral de maneira a orientar a parte apolar para a solução aquosa, o que leva à formação de uma camada hidrofóbica. O ângulo de contato sólido/gás é aumentado e favorece a adesão do mineral à bolha para que a flotação ocorra. Os depressores possuem função oposta, diminuem as chances de determinado mineral interagir com os coletores e ser flotado devido ao aumento da sua

hidrofilicidade (CHAVES; FILHO; FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2018). A adição de reagentes ativadores pode ser necessária, em alguns casos, para aumentar ou tornar possível a atuação dos coletores. Os espumantes são outro tipo de aditivo utilizado para proporcionar estabilidade à espuma e permitir que o mineral seja retirado antes que as bolhas colapsem. O processo de flotação pode ser influenciado, ainda, pelo pH do ambiente, e nesse caso, os reguladores de pH podem ser utilizados sob a forma soluções ácidas ou básicas que podem melhorar ou até mesmo tornar possível a flotação (RESENDE, 2013).

Os óleos vegetais podem ser utilizados como coletores em sua forma natural ou saponificada. A flotação utilizando óleos vegetais (processo “*extender*”) tem difusão em solução aquosa favorecida (SANTOS, 2010). A indústria utiliza óleos naturais, como o *tall oil* (subproduto da fabricação da celulose), o óleo de arroz, o óleo de soja, o óleo de mamona e óleos comestíveis brutos para processos de flotação de diferentes minérios (CHAVES; FILHO; FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2018). De acordo com a literatura, os óleos vegetais são coletores eficientes e apresentam como vantagem sua origem renovável, abundância e baixo impacto ao meio ambiente (OLIVEIRA et al., 2015).

Um microfenômeno de destaque na flotação *extender* é a interação entre gotas e partículas. As gotas são hidrofóbicas e, conseqüentemente, insolúveis em água, dessa forma, interagem com as partículas que já possuem coletor por colisão e adesão. Portanto, o óleo se dispersa sobre a superfície da partícula, aumentando a hidrofobicidade e sob turbulência se agregando na flotação (CAPPONI et al., 2004).

Santos e colaboradores (2019) avaliaram o desempenho do óleo de Patauí e do Oleato de sódio como coletores na microflotação da Apatita. De acordo com os autores, as melhores condições foram obtidas com a concentração 10 mg.L^{-1} dos coletores e pH 6,50. O oleato apresentou flotabilidade de 43,06% e o óleo de Patauí apresentou melhor desempenho, com 55,47% de flotabilidade.

Gomes e colaboradores (2022) avaliaram o desempenho dos óleos vegetais extraídos da caroço de algodão e da semente de uva, saponificados, como coletores na microflotação de Hematita e Dolomita. As concentrações utilizadas foram de 58,3g/t de Hematita e 417g/t de Dolomita. A flotabilidade do óleo de semente de uva foi de 82% para hematita e de 99% para dolomita, enquanto para o óleo de casca de algodão atingiu 79% para hematita e 100% para dolomita, ambos nas maiores concentrações testadas.

Considerando a eficiência de óleos vegetais como coletores em processos de flotação para a recuperação de minerais, o presente trabalho é pioneiro na investigação da eficiência dos

óleos de palma e soja, saponificados, como coletores no reaproveitamento de minério de ferro utilizando amostras de rejeito de metalurgia.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Estudar a eficiência dos óleos, saponificados, de Palma e Soja na capacidade de recuperação de minério de ferro.

2.2. Objetivos Específicos

- Efetuar caracterização química e física de amostra da lama;
- Analisar o perfil dos ácidos graxos a serem utilizados;
- Avaliar a influência do pH na flotação;
- Avaliar a performance da flotação em termos de flotabilidade e recuperação metalúrgica de Fe para as dosagens testadas de ácido graxo saponificado como coletor;
- Comparar a capacidade de recuperação dos óleos vegetais comerciais em relação ao ácido oleico padrão.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. O Minério de Ferro

O ferro (Fe^+) é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, representando 4,5% em massa, superado apenas pelo oxigênio, o silício e o alumínio. Os minérios de ferro economicamente explorados podem ser classificados de acordo com a composição química do mineral fornecedor do elemento metálico como óxidos, carbonatos, sulfetos e silicatos. Entretanto, apenas a exploração dos óxidos tem expressão econômica para a obtenção de ferro metálico (CARVALHO et al., 2014). A Tabela 1 apresenta os principais minerais portadores de ferro metálico e seus respectivos teores.

Tabela 1- Fórmula Química e teor de Ferro teórico dos principais minerais*

Mineral	Fórmula Química	Conteúdo teórico de Fe (%)
Magnetita	Fe_3O_4	72,4
Hematita	Fe_2O_3	69,9
Goethita	$Fe_2O_3 \cdot H_2O$	62,9
Limonita	$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	59,8
Ilmenita	$FeTiO_3$	36,8
Siderita	$FeCO_3$	48,2

*Fonte: Adaptado de Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, 2014.

Do ponto de vista da metalúrgia, o minério de ferro é dividido em três categorias, de acordo com a granulometria: granulado ou *lump ore* (entre 200 mm e 12,5 mm), finos para sinter ou *sinter feed* (12,5 mm e 0,15 mm) e finos para pelotas ou *pellet feed* (<0,15 mm) (CARVALHO et al., 2014).

No Brasil, as principais regiões produtoras de minério de ferro são o Quadrilátero Ferrífero em Minas Gerais (MG), a Província Mineral de Carajás no Pará (PA) e a região de Corumbá no Mato Grosso do Sul (MS). No Quadrilátero Ferrífero são explorados dois grupos minerais: o minério itabirítico e o minério hematítico (de alto teor de ferro), os quais são classificados de acordo com o conteúdo mineral e a textura (CARVALHO et al., 2014).

O minério itabirítico é caracterizado pela alternância entre óxidos de ferro e sílica, as chamadas bandas, apresentam espessuras que podem variar entre dimensões milimétricas a centimétricas, e com teores de ferro variando entre 20% e 55% de Fe total. A textura desse tipo de minério pode apresentar aspecto compacto, friável ou pulverulento, dependendo da intensidade de atuação dos processos superficiais de decomposição (CARVALHO et al., 2014).

O minério hematítico é homogêneo, constituído basicamente de hematita, ou seja, é um mineral rico em ferro com teor superior a 64%, e encontrado em proporções variáveis na forma de lentes imersas das camadas de itabirito. Este minério apresenta características físicas e texturais diferenciadas: o minério compacto apresenta-se maciço; o minério pulverulento apresenta-se foliado, lineado ou granular; e o minério composto por hematita de granulometria fina e sem estrutura interna (*blue dust*). O minério hematítico é o mais apropriado ao uso em aciarias devido a seu alto teor de ferro (CARVALHO et al., 2014).

A mineração é um setor que ocupa posição de destaque na economia brasileira, sendo responsável por 4% do Produto Interno Bruto (PIB). Os bens minerais são responsáveis pela

geração de empregos e podem impactar na balança comercial das exportações brasileiras, marcadas por elevada comercialização de *commodities* (CUNHA; CASTRO; FERREIRA, 2019). De acordo com o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM), no ano de 2022, o minério de ferro foi o principal responsável pelo faturamento do setor, com participação de 61,4% nos 250 bilhões de reais arrecadados (IBRAM, 2023).

A quantidade de resíduos produzida na cadeia extrativa de minérios é proporcional à sua importância. Segundo o Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT, 2016), para cada tonelada de minério de ferro processado no Brasil são produzidos 400 kg de rejeitos. O progressivo esgotamento dos depósitos minerais aliado ao volume de resíduos gerados, levou o setor à busca de alternativas técnicas que permitam a otimização da separação seletiva do ferro que permaneceu nesses resíduos, que exigirão o processamento de partículas finas e ultrafinas (SANTOS, 2010).

3.2. Recuperação de Minério de Ferro

A exaustão de depósitos de minérios com altos teores de ferro torna necessária a utilização de métodos de concentração que permitam a obtenção de produtos que atendam às necessidades da indústria siderúrgica, principal consumidora de concentrados de minério de ferro (LOPES; LIMA, 2009). O processo utilizado na concentração de minério de ferro dependerá dos teores de minério e de concentrado que se deseja obter, da composição química, da mineralogia do minério, do tamanho de grão, de fatores econômicos e dos efeitos sobre a pelotização (CHAVES; FILHO; FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2018).

Entre os métodos de concentração de minério de ferro utilizados destacam-se a separação gravítica, a concentração magnética e a flotação. A separação gravítica é baseada na diferença de densidade entre as partículas, sendo utilizada em situações em que o minério é liberado em frações grossas e que apesar de representar um processo de fácil execução é pouco utilizado pela indústria nacional. A separação magnética se baseia nas propriedades magnéticas dos minérios e apesar de ser uma técnica eficiente e de fácil operação, exige um investimento inicial elevado (CORREA; SOUZA; SANTOS, 2019; FERREIRA; BIGÃO, 2017; FIGUEIREDO; CHAVES, 1998). A flotação é um processo baseado na manipulação das propriedades superficiais do minério que permite alta seletividade e eficiência na recuperação partículas minerais na faixa de 10 a 250 μ m (FERREIRA; BIGÃO, 2017; NEUPPMANN, 2016).

Lopes e Lima (2009) apresentaram os resultados da concentração de minério de ferro por flotação direta, usando oleato de sódio como coletor dos minerais de ferro e o metassilicato de sódio como depressor da ganga silicosa. Os teores de Fe e sílica do minério de ferro utilizado eram inicialmente de 35,34 e 48,02%, respectivamente, o melhor concentrado fornecido pela flotação foi obtido usando-se dosagens de 600 g/t de metassilicato de sódio e 1200 g/t de oleato de sódio, apresentando recuperação metalúrgica de Fe de 88%, teor de Fe de 58,1% e teor de SiO₂ de 14,4%.

Ferreira (2020) apresenta o resultado dos testes de microflotação e flotação em bancada para estudar a substituição parcial do amido por poliácridamidas atuando como codepressores de hematita. Os resultados indicaram que poliácridamidas catiônicas e não iônicas melhoraram a seletividade do sistema, mesmo quando usadas em pequenas dosagens, atingindo flotabilidade de 96%.

França e colaboradores (2023) estudaram a flotação de minério de ferro utilizando a farinha de sorgo como depressor. Os resultados indicaram que a dosagem do coletor influencia estatisticamente o teor de ferro no concentrado. Os resultados considerados promissores aconteceram com teor de ferro acima de 60%, obtidos nas dosagens de coletor acima de 58,5 g/t com tempos de condicionamento de 0,5 e 1,0 min. Para a recuperação metalúrgica de Fe, além da dosagem, o tempo de condicionamento do coletor foi significativo, apresentando os melhores resultados foram obtidos com dosagem de coletor de 39,5 g/t e tempos de condicionamento de 0,5 e 3,0 min.

3.3. Química da Flotação

A flotação é um processo que separa partículas com base nas diferenças em suas propriedades de superfície. Neste processo, partículas hidrofóbicas, ou partículas hidrofílicas que são hidrofobizadas por reagentes tensoativos (surfactantes coletores), aderem às bolhas de gás na polpa e ascendem até a espuma, enquanto a maioria das outras partículas permanecem no volume. Assim, as partículas podem ser separadas da matriz separando a espuma da polpa (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Sólidos hidrofílicos, como óxidos, exibem forte interações polares com a água e são cobertos com grupos hidroxila (por exemplo, sílica). A função do coletor de flotação é tornar a superfície mais hidrofóbica, eliminando ou protegendo os locais polares do sólido (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Muitos coletores conseguem adsorver por interação eletrostática com superfícies de óxidos e silicatos (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). Essa interação depende do pH no qual a carga superficial é zero, também chamado de Ponto de Carga Zero (PCZ), dos minerais em questão. Abaixo do PCZ, a superfície do metal está carregada positivamente, o que faz com que íons carregados negativamente (como íons sulfonatos) sejam adsorvidos nesta região e, assim, a flotação efetuada. Acima do PCZ, a superfície do metal está carregada negativamente e conseqüentemente íons com cargas positivas (como íons de amônio) são adsorvidos para que ocorra a flotação (FUERSTENAU; HAN, 2003).

A carga na superfície dos óxidos é o resultado da hidrólise de espécies de superfície seguida pela dissociação dependente do pH dos grupos hidroxila de superfície, como mostram as Equações 1 e 2, onde M representa o átomo de metal (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).



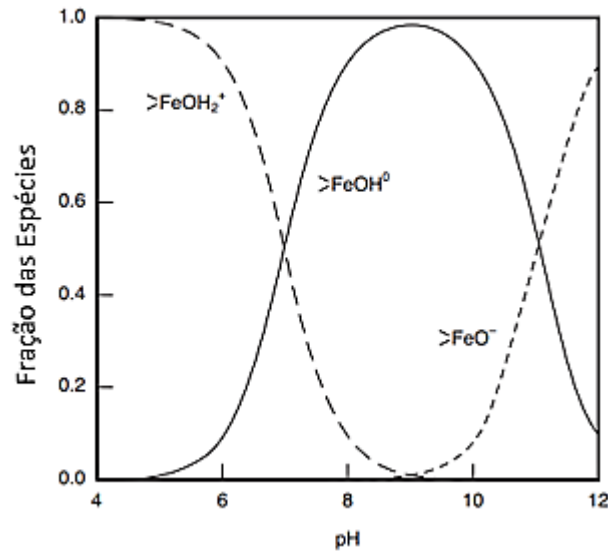
As espécies H^{+} e OH^{-} são consideradas como íons determinantes de potencial (IDP), uma vez que formam a carga de superfície dos minerais. Estes íons possuem relação direta com a estrutura do mineral e têm capacidade de movimentar-se livremente entre a fase aquosas e sólida, sendo assim responsáveis pela carga elétrica residual e, conseqüentemente, pelo potencial de superfície das partículas (ψ). Quando a concentração de íons determinantes de potencial leva à neutralização da carga elétrica superficial de um mineral, considera-se que a superfície está em seu ponto de carga zero (PCZ); já o ponto isoelétrico (PIE) é definido como o valor de pH para o qual o valor do potencial zeta (ζ) é nulo (MONTE; PERES, 2010).

O pH da solução determina a carga superficial líquida do óxido de ferro de acordo com as reações de dissociação (ionização) descritas nas Equações 3 e 4.



A distribuição de grupos de superfícies positivas, negativas e neutras em uma superfície de óxido de ferro de acordo com o pH (Figura 1). Abaixo do PCZ predominam os grupos $FeOH_2^{+}$ sobre o FeO^{-} ; no PZC, os números de grupos positivos e negativos são iguais, e à medida que o pH aumenta, o grupo FeO^{-} aumenta, se tornando predominante (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Figura 1- Representação esquemática da distribuição de grupos FeOH_2^+ , FeOH^0 e FeO^- em uma superfície de óxido de ferro



Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

Os valores típicos de PCZ de diversos óxidos variam de acordo com a natureza ácida ou básica das superfícies (Tabela 2) (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Tabela 2- PCZ de alguns óxidos

Material	PCZ, pH
SiO₂, silica gel	1-2
SiO₂, α-quartz	2-3
Fe₂O₃, hematita (natural)	4,8-6,7
Fe₂O₃, hematita (sintética)	8,6
FeOOH, goetita	6,8

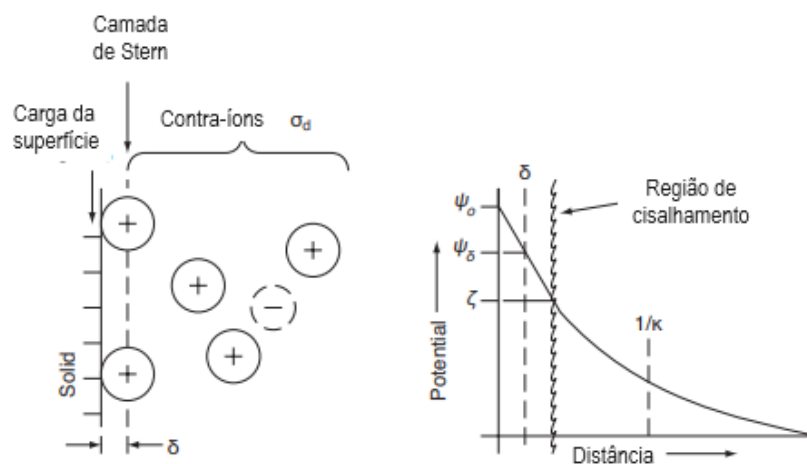
Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

A imersão de um mineral em solução aquosa produz uma região de heterogeneidade elétrica na interface sólido-solução, denominada dupla camada elétrica, ou seja, uma carga excedente, positiva ou negativa, aparentemente fixa na superfície sólida é equilibrada por uma região difusa de íons de carga igual e oposta (denominados contra-íons) (RAO, 2003).

A dupla camada elétrica em uma interface água-mineral (Figura 2) é formada por uma carga na superfície sólida e os contra-íons estendendo-se como uma camada difusa para a fase

aquosa, ocorrendo a queda no potencial através da dupla camada. A distância mais próxima de aproximação dos contra-íons hidratados à superfície, δ , é chamada de Plano de Stern; o potencial total da dupla camada, ou potencial de superfície, é ψ_0 , e o potencial no plano de popa é ψ_δ . Do plano Stern para a maior parte da solução, o potencial cai exponencialmente para zero. O potencial eletrocinético ou zeta, ζ , é o potencial logo fora do Plano de popa onde a camada difusa é capaz de deslizar em relação à superfície sólida. No caso de íons que interagem diretamente com locais de superfície, seja quimicamente ou por alguma outra força de adsorção específica forte, os íons adsorvidos podem ficar mais próximos da superfície em um plano chamado plano de popa interno. No entanto, estas discussões referem-se simplesmente à adsorção no plano Stern (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009; TAVARES, 1996).

Figura 2- Esquema simples da dupla camada elétrica mostrando a carga superficial no sólido e os contra-íons adsorvidos na camada difusa.



Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

A força hidrofóbica gerada pela adição de coletores é responsável por gerar uma força atrativa e, conseqüentemente, a ligação entre a partícula e a bolha na flotação mineral. Na ausência de um coletor, o sistema de uma bolha interagindo com uma partícula através de um filme aquoso seria regido pela força de interação de Van der Waals, que é eletrostaticamente repulsiva (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

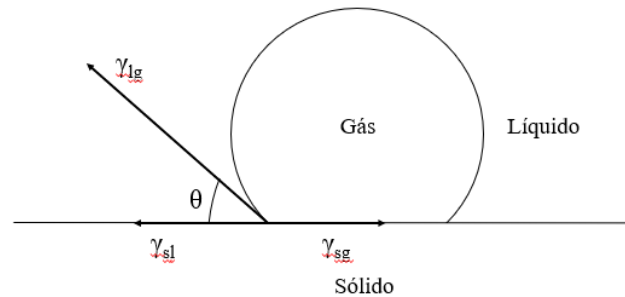
A flotação depende diretamente da probabilidade de fixação das bolhas às partículas, que é uma função da hidrofobicidade. Quando uma partícula sólida está ligada a uma bolha de

gás em um líquido, o ângulo de contato resultante é dado pela equação de Young em termos das energias interfaciais, apresentado na Equação 5.

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} = \gamma_{lg} \cos\theta \quad (5)$$

onde γ_{sg} , γ_{sl} e γ_{lg} são as tensões interfaciais sólido-gás, sólido-líquido e líquido-gás, respectivamente, e θ é o ângulo de contato (Figura 3) (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Figura 3- Ângulo de contato e forças de tensão superficial agindo nos limites da interface sólido-líquido-gás

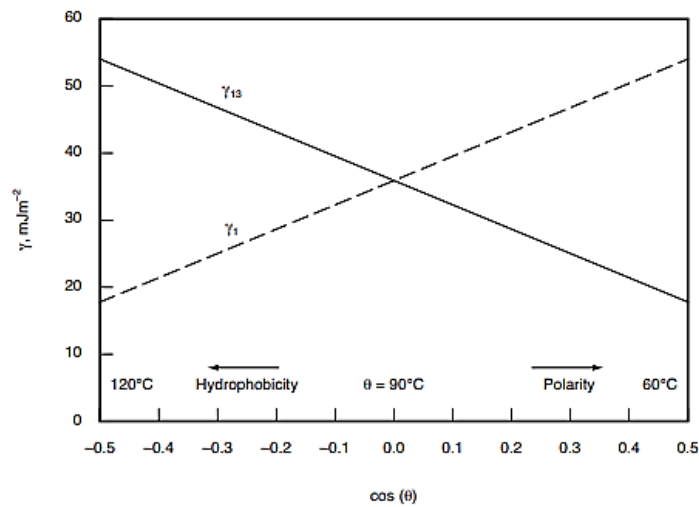


Fonte: adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

A adesão das bolhas de gás às partículas na suspensão requer um ângulo de contato que é significativamente maior que zero. O coletor age aumentando esse ângulo e, por sua vez, a hidrofobicidade da partícula, tornando mais fácil para a bolha aderir e, conseqüentemente, flotar o mineral (CHAVES; FILHO; FERNANDO ALMEIDA BRAGA, 2018; FUERSTENAU; HAN, 2003).

Fuerstenau e colaboradores (2009) elaboraram um diagrama (Figura 4) que mostra como, em teoria, o cosseno do ângulo de contato da água ($\cos\theta$) e as tensões interfaciais sólido-água (γ_{13}) e sólido-ar (γ_1) dependem da polaridade/hidrofobicidade de uma superfície sólida.

Figura 4- Tensões interfaciais sólido-ar (γ_1) e sólido-água (γ_{13}) plotadas como funções do ângulo de contato ($\cos\theta$).



Fonte: Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

Em sistemas nos quais o surfactante e as partículas têm cargas opostas, as interações eletrostáticas desempenham um papel determinante no processo de adsorção. No caso da hematita a adsorção do oleato ocorre duas unidades de pH acima do PZC, sob condições nas quais tanto a superfície quanto o oleato têm a mesma carga. Sob estas condições, a adsorção específica de oleato na hematita pode ser explicada pela quimissorção do íon oleato na superfície do ferro, produzindo assim um composto de oleato de ferro na interface (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Se o surfactante formar ligações covalentes com átomos metálicos em superfície, então o processo é chamado de adsorção química ou quimissorção. Exemplo de quimissorção de coletores em óxidos e minerais não metálicos incluem oleato-hematita (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

O papel da quimissorção na flotação da hematita tem recebido atenção considerável ao longo dos anos. Reagentes, como ácidos graxos e sabões, são quimiabsorvidos em hematita, como é facilmente visto por flotação e adsorção de coletor ocorrendo várias unidades de pH acima do PZC de um mineral. Além disso, a mudança no potencial zeta em função do pH na presença de sabões mostra forte adsorção até que o pH esteja 2 ou 3 unidades acima do PZC (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

O uso de coletores na flotação sem sulfeto segue a ordem: ácidos graxos > aminas > sulfonatos de petróleo > outros. Os ácidos graxos (átomo doador O) dominam esse tipo de

flotação, seguido pelas aminas (átomo doador N) que juntos cobrem aproximadamente 90% das separações (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Bulatovic (2010) utilizou Óleo de Vetluga para avaliar a influência do pH na flotação de hematita e martita. O óleo de Vetluga é uma substância heteropolar, cuja parte neutra é composta por 50% de hidrocarbonetos do naftaleno antraceno, até 20% de aldeídos e cetonas aromáticos e 30% de álcoois e éteres. Os resultados mostraram que a flotação máxima de ferro não magnético foi alcançada na região de pH 7–9, enquanto para hematita foi em pH 7.

A separação de hematita (PZC, pH 7) de quartzo (PZC, pH 2) na flotação de minério de ferro pode acontecer por diferentes rotas. A hematita pode ser flotada do quartzo com sulfonatos em pH 2–4 ou com oleato de sódio em pH 6–8. O quartzo pode ser flotado da hematita com uma amina em pH 6–7, ou em pH 11–12 com oleato de sódio como coletor após ativar o quartzo com íons de cálcio e deprimir a hematita com amido (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

3.3.1. Modelo Doador-Receptor

Nagaraj e Somasundaran (2018) descrevem a base científica da flotação usando o modelo doador-receptor. Doadores, átomos doadores ou átomos de ligantes são aqueles que se ligam diretamente aos átomos metálicos do mineral, como por exemplo, os átomos de enxofre (S) no xantato e os átomos de oxigênio (O) nos ácidos graxos. Enquanto os receptores são os átomos de metal no mineral que aceitam elétrons de doadores, como o cobre na calcocita e o ferro na hematita. A classificação dos receptores com base em sua afinidade com os três importantes átomos doadores (N, O e S) é extremamente útil no projeto de reagentes e na compreensão das interações reagente-mineral. Assim, os elementos da tabela periódica (excluindo os átomos doadores e gases inertes) são divididos em três grupos: (1) aqueles que mostram forte afinidade por O (e N), (2) aqueles que mostram forte afinidade por S, e (3) elementos na região intermediária que mostram afinidade tanto por O quanto por S, como por exemplo o ferro.

Uma classificação mais formal e geral de receptores e doadores é baseada no conceito de ácidos e bases fortes e fracos (*hard and soft acids and bases*, HSAB). Nessa definição, os receptores são ácidos e os doadores são bases. Os doadores O e N são bases fortes, e S é uma base fraca (NAGARAJ; SOMASUNDARAN, 2018). A tarefa de compreender e prever as interações reagente-mineral foi simplificada pelos conceitos HSAB e pelo conhecimento das propriedades fundamentais dos átomos doadores N, O e S. Assim, metais que preferem reagir

com os doadores de O também tendem a adsorver preferencialmente reagentes, como os coletores, que contém O em suas superfícies minerais. Os doadores de S reagem preferencialmente com minerais sulfuretos (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

3.4. Rotas de Flotação

A flotação de minério de ferro pode ser realizada por rota direta ou reversa. Na rota direta, o óxido de ferro é flotado usando reagentes aniônicos como sulfonato de petróleo ou ácidos graxos. Na flotação reversa, a ganga é flotada com o auxílio de reagentes catiônicos e depressores ou coletor aniônico e ativador (ROCHA, 2021).

De acordo com a literatura, a ganga é o nome dado ao resíduo da indústria metalúrgica no processamento do minério de Ferro. O principal mineral presente no resíduo é o quartzo, para o qual existem três possíveis rotas de flotação: catiônica reversa, aniônica reversa com quartzo ativado e aniônica direta (LOPES; LIMA, 2009; MILHOMEM, 2020; TORRES, 2015).

3.4.1. Flotação Catiônica Reversa

Na flotação catiônica reversa, as aminas são coletores do quartzo e amido de milho é utilizado como depressor do minério de ferro (MILHOMEM, 2020). Fernandes (2017) identificou que o tipo de éter amina utilizado no Processo Catiônico Reverso tem efeito na hidrofobicidade do quartzo. As éter diaminas foram consideradas mais eficientes que a éter monoamina, pois as cadeias hidrocarbônicas mais longas provocaram maior hidrofobicidade. O fato de a éter diamina provocar uma maior hidrofobização do quartzo, comparada à éter monoamina, possivelmente se deve a presença do segundo grupo NH-, que contém um par extra de elétrons, o que aumentou a probabilidade de formação de pontes de hidrogênio e também devido a sua cadeia hidrocarbônica estendida.

Matos e colaboradores (2019) utilizaram um *design* de experimentos (DOE) para analisar a flotação catiônica reversa de quartzo. As variáveis do processo foram tipo de coletor (etermonoamina e éter diamina), concentração de coletor (1 e 3 mg.L⁻¹) e pH de flotação (10 e 11). A variável de resposta analisada foi a flotabilidade do quartzo. Os autores verificaram a partir da Análise de Pareto que a flotabilidade do quartzo foi influenciada pelo tipo de coletor, sua concentração e pH, além de outras possíveis interações primárias.

A análise dos gráficos de efeitos principais mostrou que a éter diamina leva a um maior flotabilidade de quartzo que a etermonoamina, favorecida pelo aumento na concentração do coletor, no maior nível de pH testado. De acordo com os autores este efeito é explicado pela

maior densidade de adsorção de éter diamina na superfície de quartzo, devido à presença do grupo catiônico NH adicional e par de elétrons extra em relação a etermonoamina.

Rocha (2021) estudou o desempenho da amida-amina Flotisor 10118 como coletor do quartzo na flotação de ferro, comparando-a com o convencional acetato de etermonoamina Flotigam 7100. As dosagens requeridas de Flotigam 7100 são de 1,5 a 2 vezes maior que a Flotisor10118 para os resultados de recuperação e qualidade do concentrado similares. A ausência do amido faz do processo promissor, uma vez que o simplifica e o torna atrativo para aplicações industriais.

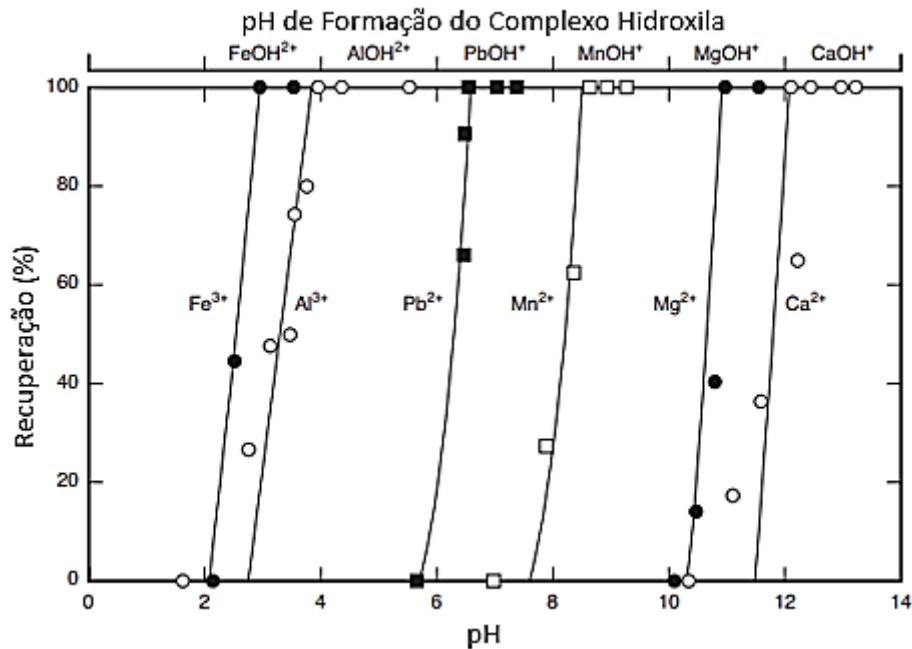
A rota de flotação catiônica reversa se tornou popular na indústria, entretanto, a perda de minério de ferro na fase de deslamagem, etapa essencial nesse mecanismo, o alto custo e a toxicidade da amina utilizada como coletor tornam o processo pouco atrativo (SILVA; FERREIRA; SCOTTI, 2015). Além disso, os coletores catiônicos apresentam uma rápida e fácil adsorção e dessorção, consequentemente apresentam menor seletividade em comparação aos coletores aniônicos e são mais suscetíveis à influência de modificadores de coleta (SILVA; FERREIRA; SCOTTI, 2015). Dessa forma, flotação direta de óxidos de ferro é considerada desejável para minérios de ferro de baixo teor ou que contêm uma grande quantidade de quartzo (MA, 2012).

3.4.2. Flotação Aniônica Reversa

O quartzo não pode ser facilmente recuperado usando um coletor aniônico em pH acima do seu PCZ (2-3) porque as partículas também têm carga negativa (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). Para que a rota aniônica reversa a ganga possa ser flotada por coletores aniônicos, como ácidos graxos, ela deve ser ativada por meio de cátions, como metais alcalino terrosos na forma hidratada, por exemplo, o Hidróxido de Cálcio (MILHOMEM, 2020). A adição forçada de íons metálicos auxilia na ativação da superfície de silicatos que promove a adsorção do coletor e torna hidrofóbica a superfície do mineral (NASCIMENTO, 2010).

A ativação do quartzo ocorre na faixa de pH na qual os íons metálicos hidrolisam em complexos hidroxila (Figura 5), o que varia de acordo com o ativador utilizado. A flotação ocorre de maneira semelhante àquela com que os óxidos e silicatos insolúveis por reação superficial com coletores aniônicos. A recuperação inicia no pH em que a concentração do complexo hidroxila se torna significativa e tem seu limite no pH máximo de estabilidade do hidróxido metálico em relação ao metal sal coletor (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Figura 5- Bordas mínimas de flotação de quartzo em função do pH (Condições: 1×10^{-4} M sulfonato, íon metálico 1×10^{-4} M)



Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

Ma e colaboradores (2011) realizaram estudos comparativos entre rotas de flotação catiônica e flotação aniônica reversas. Os resultados mostraram que na faixa de tamanho de partículas grossas ($>210\mu\text{m}$), o desempenho de flotação catiônica reversa é ligeiramente melhor do que aquele da flotação aniônica reversa (FAR). Entretanto, a FAR apresentou maior capacidade de separação seletiva das partículas ultrafinas de quartzo e hematita.

A rota aniônica reversa foi utilizada por Oliveira e colaboradores (2015) para reduzir o conteúdo de Fe_2O_3 do minério rico em feldspato (foiaíto), do maciço de Poços de Caldas, em atendimento às especificações exigidas pela indústria de cerâmica. Apesar de não terem atingido a especificação desejada, o coletor sulfato MBD908 na dosagem de 600 g/t apresentou maior desempenho, pois o teor de Fe_2O_3 foi reduzido de 3,1% para 1,9% (38,7% de redução) com um potencial ainda maior com aumento da dosagem.

3.4.3. Flotação Aniônica Direta (FAD)

A flotação aniônica direta é, geralmente, utilizada para minérios que possuem baixo teor ou para rejeitos. A hematita é usualmente flotada pela ação de sabões de ácidos graxos,

hidroxamatos ou sulfonatos e a ganga pode ser deprimida por fluossilicatos, metassilicatos, polissacarídeos, tanino, entre outros (MILHOMEM, 2020).

Nascimento (2010) analisou variáveis como deslamagem, porcentagem de sólidos, dosagem de coletor e dosagem de depressor, utilizando como reagentes oleato de sódio (coletor), fluorsilicato de sódio e metassilicato de sódio (depressores), como fatores de influência para as variáveis respostas: recuperação metalúrgica de ferro, teores de Fe e SiO₂ nos concentrados obtidos. O ponto ótimo para o sistema de flotação fluorsilicato de sódio/oleato de sódio foi obtido com o máximo de recuperação metalúrgica a 50,18%, máximo de teor de Fe a 46,71% e o mínimo de teor de SiO₂ a 28,85%, quando o minério de ferro não é deslamado, está a 60 % de sólidos, com 2400 g/t de fluorsilicato de sódio e 1200 g/t de oleato de sódio. O conjunto metassilicato de sódio/oleato de sódio apresentou resultados ligeiramente superiores, com seu ponto de otimização com minério não deslamado, 60 % de sólidos, 600 g/t de metassilicato de sódio e 1200 g/t de oleato de sódio, alcançando uma recuperação metalúrgica de Fe de 61,8%, com 49,3% de Fe e 25,3% de SiO₂ no concentrado. Nascimento e colaboradores (2014) estudaram, via FAD de minério de ferro utilizando oleato de sódio e fluossilicato de sódio, a deslamagem prévia do minério utilizada para eliminar as partículas menores do que 10 µm foi essencial para o sucesso do processo.

Carneiro e colaboradores (2021) testaram um resíduo amiláceo como depressor na flotação de minério fosfático, comparando os resultados obtidos com cinco amidos comerciais de diferentes origens botânicas, totalizando 6 amostras: amido de milho utilizado no processo de flotação industrial (A1), amido de milho comercial (A2), amido de mandioca modificado (A3), amido de milho comercial waxy (A4), amido de batata residual (A5) e amido de arroz hidrolisado (A6). Obteve-se um resultado positivo, uma vez que dentre os polissacarídeos analisados, a amostra residual (A5) se mostrou tão eficiente quanto as demais, com valores similares de teor de P₂O₅ (~28%) e recuperação metalúrgica (~66%), exceto o depressor (A6) que não foi eficiente para o minério fosfático.

Valério (2023) verificou a viabilidade de aplicação da flotação aniônica direta na a concentração de itabirito dolomítico, proveniente de uma frente de lavra de uma mina do Quadrilátero Ferrífero (MG). O ambiente em pH 7 apresentou capacidade de recuperação mássica de 73,9% e de concentrado de massa específica 3,29 g/cm³, utilizando 150 g/t de metassilicato de sódio e 1500 g/t de oleato de sódio. Nos testes realizados em pH 9 a maior capacidade de recuperação mássica foi de 86,64% e concentrado de maior massa específica com 3,33 g/cm³, nas dosagens de 1500 g/t de coletor e 150 g/t de depressor.

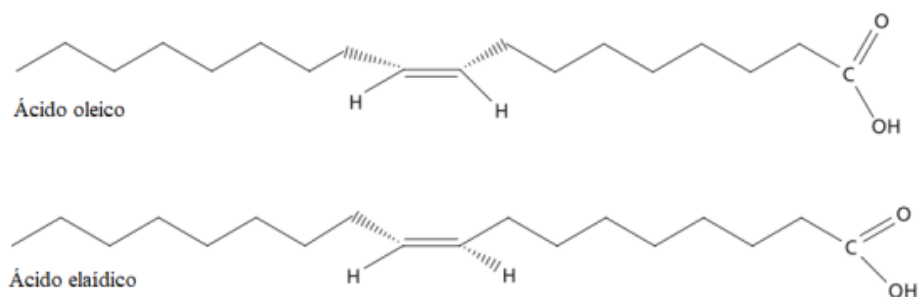
As aminas se apresentam como uma escolha usual de coletor de ganga para flotação de minério de ferro, entretanto, são altamente corrosivas e potencialmente tóxicas aos sistemas biológicos (COLLING, 2017; SILVA; FERREIRA; SCOTTI, 2015). Outra limitação da amina é sua baixa tolerância a finos, tornando difícil o processamento de minérios mais complexos e a recuperação de minerais-minério presentes em rejeitos (MILHOMEM; GOMES; LUZ, 2022). Os óleos vegetais se apresentam como uma alternativa ao uso das aminas como coletores na flotação de finos, dada sua biodegradabilidade, baixa toxicidade ao ambiente e/ou ao ser humano, além de ser uma fonte renovável (MA, 2012; MILHOMEM, 2020).

3.5. Óleo vegetal como Coletor

A Resolução nº 270, de 22 de setembro de 2005, da ANVISA define óleo vegetal como um produto constituído principalmente de glicerídeos de ácidos graxos de espécie vegetal, podendo conter pequenas quantidades de outros lipídeos como fosfolipídeos, constituintes insaponificáveis e ácidos graxos livres naturalmente presentes no óleo ou na gordura (ANVISA, 2005).

De acordo com a literatura, os óleos vegetais são considerados bons coletores de óxido de ferro devido à presença de ácido oleico em sua composição (COSTA, 2012; MILHOMEM, 2020; VALÉRIO, 2023). O ácido oleico é um ácido graxo insaturado com 18 carbonos em sua estrutura, de fórmula $C_{18}H_{34}O_2$ (Figura 6). Na natureza, ele é encontrado, principalmente, na forma de seu isômero *cis*, quando encontrado em sua forma *trans* recebe a nomenclatura de ácido elaídico (MILHOMEM, 2020).

Figura 6- Estrutura dos ácidos oleico e elaídico



Fonte: Milhomem, 2020.

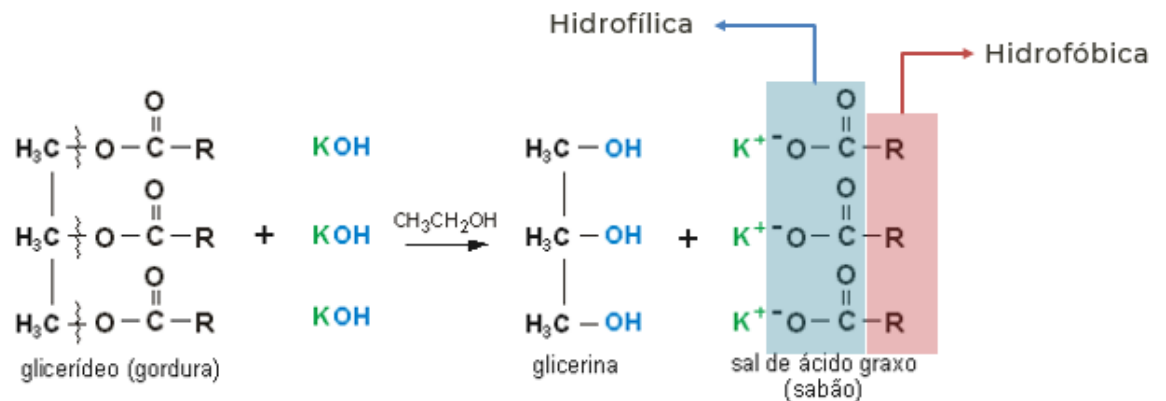
Os ácidos graxos fracamente ácidos sofrem interações associativas que podem influenciar suas propriedades de adsorção e flotação, conseqüentemente processos de flotação que utilizam ácidos graxos são muito afetados pelas condições da solução como o pH. O ácido oleico sofre dissociação para formar íons (Ol^-) em valores elevados de pH e permanece como moléculas neutras (HOl) em pH baixo. Na região intermediária, as espécies moleculares iônicas e neutras podem se associar para formar complexos de dímeros $[(Ol)_2H]^-$. À medida que a concentração do surfactante aumenta, a micelização ou precipitação do surfactante também pode ocorrer na solução. As espécies de surfactantes podem se associar para formar outros agregados, como o íon dímero (Ol_2^{2-}) em soluções pré-micelares. Vale ressaltar que o ácido oleico tem solubilidade muito limitada, que é uma função sensível do pH (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). Os equilíbrios da solução de ácido oleico (HOl) são expressos nas Equações 6, 7, 8 e 9 onde R representa íon oleato.



Os óleos vegetais são transformados em surfactantes para serem utilizados como coletores na flotação de minérios (COSTA, 2012). Os surfactantes são agentes tensoativos, conhecidos popularmente como sabões e detergentes, suas moléculas anfifílicas são absorvidas na interface ar-água, onde se alinham de forma que a parte hidrofóbica fique em contato com o ar e a parte hidrofílica com água, causando a diminuição das tensões superficiais ou interfaciais (JUNQUEIRA, 2019).

O efeito surfactante do óleo vegetal é obtido a partir de sua saponificação, através de uma hidrólise alcalina (Figura 7), formando glicerina e sal de ácido graxo (ARAÚJO et al., 2018).

Figura 7- Reação de Saponificação



Fonte: Adaptado de Neto (2023).

Guimarães e colaboradores (2004) avaliaram o desempenho do óleo de soja hidrogenado como coletor na flotação de quatro tipologias de minérios fosfáticos da mina de Tapira/MG: piroxenito silicificado semicompacto, piroxenito silicificado compacto, silexito e piroxenito serpentinizado. Para o minério piroxenito silicificado semicompacto, usando a dosagem de 250 g/t, 700 g/t de depressor e pH igual a 11, obteve-se recuperação de 90%, teor de P_2O_5 de 20% e relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 1,7. Para o piroxenito silicificado compacto, a condição otimizada foi obtida para as dosagens de óleo de soja e amido de 250 e 300 g/t, respectivamente, e valor de pH igual a 8, onde foram obtidos recuperação de P_2O_5 de 92%, teor de 14% e relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 2,7. Para o silexito, foi obtida recuperação de P_2O_5 igual 90%, teor de 18% e relação $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ de 2,3 para a dosagem de óleo de soja igual a 500 g/t, amido igual a 700 g/t e pH igual a 11. Observou-se que os teores de P_2O_5 nos minérios mais pobres foram menores, sendo de 20% para os mais pobres e 60% para os demais, e que as relações $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ foram maiores para os minérios de maiores conteúdos de carbonatos, indicando a baixa seletividade do óleo de soja na flotação desses minérios.

O óleo de soja é formado por triglicerídeos que contêm ácidos graxos saturados e insaturados, sendo esta última superior a 80%. A estrutura desse óleo depende do tipo de soja, condições de tempo, do tipo de terra e época de colheita, conseqüentemente o tipo de ácidos graxos no triglicerídeo do óleo, difere de molécula a molécula. Estima-se que no geral o óleo de soja seja constituído, aproximadamente, pela seguinte composição de ácidos graxos: 4% esteárico, 7% linolênico, 11% palmítico, 22% oléico e 56% linoléico (MONTEAVARO, 2005).

Malena e colaboradores (2008) realizaram um estudo comparativo entre a utilização de oleato de sódio e sabão de óleo de soja como coletores na flotação aniônica de um rejeito de minério complexo sílico-carbonatado, constituído, principalmente, pelos minerais rodocrosita, rodonita, espessartia clinocloro, quartzo, anita e flogopita. Foram verificadas as reduções dos teores de SiO₂ da alimentação (28,10%) de cerca de 11 e 8% para o oleato de sódio e o sabão de óleo de soja, respectivamente em pH 11 e baixa recuperação metalúrgica de manganês de cerca de 63%, para ambos os coletores.

Costa (2012) avaliou o potencial da aplicação de seis óleos vegetais da região amazônica (buriti, maracujá, inajá, castanha do Pará, andiroba e açaí) como coletores aniônicos na flotação de minérios fosfáticos. Todos os óleos se mostraram boas alternativas aos reagentes coletores usualmente empregados na indústria mineral, mas os melhores resultados de teor e recuperação de fosfato foram obtidos usando dosagem de 1352,5g/t de coletor de maracujá, com pH da polpa entre 8,6-11,4. O autor verificou que todos os óleos estudados apresentaram altos teores de ácido oleico, com destaque para os óleos de buriti, açaí e andiroba em que o teor deste ácido era de 70,55%; 61,55% e 51,47%, respectivamente.

Silva e colaboradores (2014) verificaram que o óleo de pequi extraído da polpa amarela saponificado usado como coletor na microflotação de apatita apresenta resultados próximos ao coletor industrial, Flotigam 5806, atingindo recuperações superiores a 95% nas concentrações 5, 7,5 e 10 mg.L⁻¹.

Oliveira e colaboradores (2015) estudaram o desempenho do óleo de palma como coletor, comparado ao óleo diesel geralmente usado, na flotação do minério de cobre da mina do sossego, em Canaã dos Carajás, estado do Pará. Nos ensaios utilizando óleo de palma, o teor de cobre no concentrado chegou a 17,9%, enquanto com óleo diesel foi de 15,5%. Já em relação a recuperação metalúrgica, a média obtida nos ensaios foi de 95,74% para o óleo de palma e de 97,02% para o diesel. Os resultados indicam que o óleo de palma apresenta um desempenho adequado como auxiliar de coletor na flotação de minério de cobre, podendo substituir total ou parcialmente o óleo diesel.

A palma de óleo (*Elaeis guineensis* Jacq.) ou dendezeiro é de grande importância mundial, com a maior produção de óleo entre as oleaginosas (BORGES; COLLICCHIO; CAMPOS, 2016). O fruto da palma produz dois tipos de óleo: o dendê, ou óleo de palma, extraído da polpa e é obtido em maior volume (cerca de 20% do processamento da planta), e o palmiste, extraído da amêndoa (1,5% do processamento). O óleo de palma é constituído por ácidos graxos na seguinte proporção: 51% láurico, 17% Mirístico, 13% Oleico, 8% Palmítico

e os 11% restante se dividem em caprílico, cáprico, esteárico e linoléico (MANDARINO; ROESSING; BENASSI, 2005).

Alves e colaboradores (2018) avaliaram o comportamento do resíduo de fritura de óleo de soja saponificado como coletor para a flotação da barita, comparado ao oleato de sódio. O resíduo de fritura de óleo de soja saponificado apresentou melhor resultado para a flotação de barita em pH 10 e concentração de $3,29 \times 10^{-5}$ mol/L com uma recuperação de 90,1%, enquanto o oleato de sódio apresentou seu ponto ótimo em pH igual a 8 e concentração $9,86 \times 10^{-5}$ mol/L para uma recuperação de 94,05%. Dessa forma, os resultados indicam que a utilização do resíduo de óleo de soja é uma alternativa para flotar a barita com bom rendimento.

Pimenta e colaboradores (2019) investigaram a aplicação do óleo de polpa de macaúba (*Acrocomia Aculeata*) como coletor alternativo na separação seletiva entre apatita e calcita de origem sedimentar, por meio de experimentos de microflotação em tubo de Hallimond. Os resultados com a flotabilidade da apatita foram superiores a 95% na concentração de 200 mg.L⁻¹ de coletor, em pH 10,5. Entretanto, para a calcita de origem sedimentar o depressor utilizado não se apresentou como uma boa alternativa, o que era esperado, uma vez que é conhecida a eficiência dessa classe apenas para calcita de origem ígnea.

Milhomem (2020) avaliou o potencial de aplicação dos óleos de manga, palma e pequi saponificados como coletores na flotação aniônica direta de hematita, usando como referência o oleato de sódio, que já é empregado como coletor nesse tipo de flotação. A melhor flotabilidade obtida para hematita foi em pH 8, em presença só de coletor, alcançando valores de 76,4 % para oleato de sódio, 74,3 % para óleo de pequi, 64,9 % para óleo de palma e 56,0 % para óleo de manga. Portanto, pode-se dizer que os sabões de óleos vegetais testados têm potencial para uso na flotação aniônica direta de minério de ferro. Milhomem e colaboradores (2022) estudaram o comportamento de hematita e quartzo na microflotação com uso de sabão de óleo de manga como coletor, nas concentrações de 2, 5 e 75 mg.L⁻¹. A recuperação máxima da hematita esteve próxima a 20% para concentração de 2 e 5 mg.L⁻¹ e de aproximadamente 65% em 75 mg.L⁻¹ de óleo de manga. O quartzo, no entanto, apresentou valores próximos a 25% nas três concentrações, indicando que o óleo de manga tenha mais afinidade à hematita.

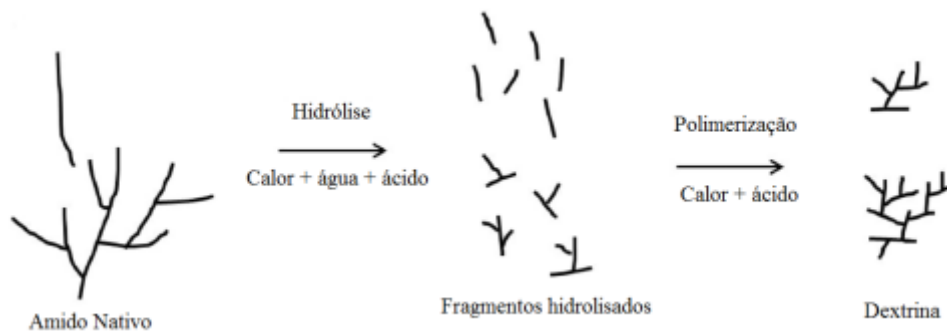
3.6. Depressores – Dextrina

Os depressores são reagentes usados na flotação capazes de proporcionar caráter hidrofílico acentuado a determinadas superfícies minerais, inibindo a ação de coletores sobre essas partículas (NUNES; PERES, 2011).

Os polissacarídeos são utilizados como depressores desde 1931 em aplicações industriais, mas o trabalho básico e sistemático que trata dos mecanismos que regem a ação depressora é limitado (FUERSTENAU; HAN, 2003).

A dextrina é um polissacarídeo derivado da termoconversão do amido. Nos amidos, os componentes de cadeia linear (amilose) e de cadeia ramificada (amilopectina) têm elevados pesos moleculares. Na formação da dextrina, essas cadeias são fragmentadas e recombinadas para formar estruturas de baixo peso molecular, mas altamente ramificadas (Figura 8) (FUERSTENAU; HAN, 2003).

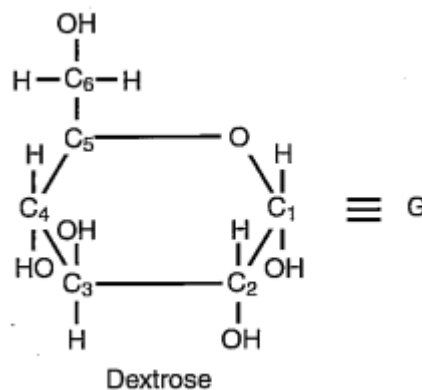
Figura 8- Mudanças estruturais que ocorrem durante a termoconversão do amido



Fonte: Almeida (2016)

A dextrina compartilha um componente básico com o amido que é molécula de dextrose (Figura 9).

Figura 9- Estrutura da molécula de dextrose



Fonte: Fuerstenau e Han (2003)

Costa (2009) realizou estudos de microflotação em célula de Fuerstenau de hematita, dolomita e quartzo e com diferentes coletores e depressores. Dentre suas conclusões, ressaltou-se que o óleo de babaçu utilizado não se mostrou efetivo para a flotação de hematita e dentre os depressores, a dextrina influenciou menos na depressão da hematita e conferiu maior depressão ao quartzo, em toda faixa de pH estudado.

Silicato de sódio é utilizado para dispersar as partículas em polpa ou deprimir a ganga de minérios de ferro, dependendo da concentração e do pH de flotação. Contudo, a química da solução de sílica é complexa, porque a hidrólise do silicato de sódio produz uma série de espécies monoméricas, poliméricas e coloidais (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

De acordo com a literatura, o silicato de sódio possui pouca seletividade, deprimindo o quartzo e a hematita, e dificultando a flotação (GOMES; LUZ, 2022; LOPES; LIMA, 2009). Lopes (2009) utilizou o silicato de sódio como depressor na flotação direta de ferro na presença de oleato de sódio P.A., hidroxamato comercial (AERO 6493) e sulfonato comercial (AERO 825) como coletores. Os resultados mostraram a falta de seletividade deste reagente como depressor no sistema para os diferentes coletores, pois quartzo e hematita foram deprimidos indistintamente.

Milhomem (2020) realizou a comparação entre os depressores dextrina e fluossilicato de sódio, usando oleato como coletor. O autor obteve teor de ferro para a fração flotada de 50,36 % com uso de dextrina contra teor de 42,50 % para fluossilicato de sódio. Ou seja, o fluossilicato tende a deprimir de forma mais enérgica a hematita. Testando diferentes dosagens de coletor/depressor, Milhomem obteve os melhores resultados de flotação na proporção 900 g/t de coletor e 450 g/t de depressor, com teor de ferro de 59,01 %. Sabendo-se que a solução de fluossilicato apresenta menor seletividade e tende a ser muito ácida, levando a maior consumo de reagente para ajuste de pH, optou-se pela continuidade dos experimentos com a dextrina.

Dessa forma, será realizada a flotação aniônica direta do minério de ferro na separação de hematita e quartzo, estudando a capacidade de reaproveitamento de minério de ferro, utilizando como coletor oleato de sódio, que é produto da saponificação do ácido oleico, óleo de soja e óleo de palma saponificados e como depressor a dextrina.

4. MATERIAIS E MÉTODO

4.1. Preparo e Caracterização da Amostra de Minério

A amostra utilizada é o rejeito fino do processo de beneficiamento de ferro da empresa *Ferro + Mineração*, localizada na cidade de Miguel Burnier, Bairro Fazenda dos Pires, Rodovia BR 040, Km 595. Primeiramente um volume de 10 litros foi separado e seco em estufa, a $110 \text{ }^\circ\text{C} \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$ por 7 dias para remoção de toda umidade presente na amostra. Em seguida, foram realizadas análises granulométricas em peneiras com malhas entre 1mm e 0,0032 mm. A análise quantitativa dos componentes da amostra foi realizada por fluorescência de raios-X (XRF), utilizando o Benchtop X-Ray Diffractometer e o teor de ferro analisado também por espectroscopia de absorção molecular no Ultravioleta/Visível em Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis-Nir UV 3600.

4.2. Preparo e Caracterização dos Coletores

Os coletores utilizados são o óleo de palma (azeite de dendê) da marca Cepêra e óleo de soja comercial da marca Liza saponificados e oleato de sódio. O oleato foi obtido a partir da saponificação do Ácido Oleico P.A. da marca *Synth*. A escolha dos óleos se deu por serem ricos em ácido oleico e pela facilidade de compra, suas composições em termos de ácido graxo são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3- Composição dos óleos de soja e de palma

Ácido Graxo (%)	Óleo de Soja	Óleo de Palma
Oleico	22	13
Linoleico	56	2
Palmítico	11	8
Linolênico	7	0,1
Esteárico	4	2
Láurico	-	51
Mirístico	-	17
Caprílico	-	3
Cáprico	-	4

Adaptado de Mandarinó e colaboradores (2005) e Monteavaro (2005)

Os perfis físico-químicos dos coletores *in natura* foram obtidos seguindo as normas American Oil Chemists' Society (AOCS) Official Method. O objetivo desta caracterização é correlacionar as características dos ácidos graxos utilizados com seu desempenho como reagentes coletores na flotação de minério de ferro.

4.2.1. Índice de Acidez

Segundo a AOCS CD 3D-63 (2004) o índice de acidez (IA) determina o estado de conservação do óleo pela quantificação da massa de hidróxido de sódio necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em um grama de amostra. Para realização deste teste foi necessário o preparo das seguintes soluções:

1. **Solução éter etílico: álcool etílico (2:1) (v/v):** Adicionou-se 100 mL de éter etílico e 50 mL de álcool etílico em um Erlenmeyer. Homogeneizou-se e armazenou a solução em frasco âmbar.
2. **Solução indicadora de fenolftaleína (1%):** Pesou-se 1,0 g de fenolftaleína em um béquer. Adicionou-se 20 ml de água destilada utilizando uma pipeta para dissolver a fenolftaleína. Transferiu-se para um balão de 100 mL e completou o volume com álcool etílico absoluto.
3. **Solução NaOH 0,1 mol/L:** pesou-se 3,9997g de NaOH em um béquer. Transferiu-se para um balão volumétrico de 1L e realizou a padronização da solução. A padronização da solução de NaOH foi realizada pesando aproximadamente 0,200 g de biftalato de potássio em um Erlenmeyer e anotando a massa pesada. Adicionou-se 25 mL de água para dissolver o sal, com o auxílio de uma proveta, e 3 gotas de fenolftaleína. Ambientou-se uma bureta com a solução de NaOH preparada e depois a preencheu. Titulou-se a solução de biftalato. O procedimento foi repetido mais duas vezes. Anotou-se os volumes gastos de NaOH e a massa de biftalato usada. O cálculo da concentração da solução padronizada de NaOH foi realizado pela Equação 10.

$$M_{NaOH} = \frac{m}{\frac{MM_{Bif}}{V_{NaOH}}} \quad (10)$$

Onde,

M_{NaOH} - molaridade da solução padronizada de NaOH (mol/L);

V_{NaOH} - volume de NaOH gasto na titulação (L);

MM_{Bif} - massa molar do biftalato de potássio (204,23 g/mol);

m - massa pesada de biftalato (g).

A quantificação foi realizada adicionando-se 25 mL da solução éter-álcool (2:1 v/v) a 1,0 g de óleo e duas gotas de indicador fenolftaleína. Homogeneizou-se o sistema e titulou a mistura com uma solução padronizada de hidróxido de sódio 0,1 M até a obtenção da coloração rosa persistir por 30 segundos. Realizou-se em triplicata. O índice de acidez foi determinado pela Equação 11.

$$IA \left(\frac{mg \text{ NaOH}}{g \text{ óleo}} \right) = \frac{V \times M \times 39,997}{m} \quad (11)$$

Em que, V corresponde ao volume gasto de hidróxido de potássio na titulação (mL); M , refere-se à molaridade da solução de hidróxido de sódio (mol/L); e m , a massa da amostra (g).

4.2.2. Índice de iodo (II)

O Índice de Iodo (II) mede o grau de insaturação de ácidos graxos extraídos de óleos e gorduras. Foi utilizada a metodologia proposta pela AOCS CD 1-25 (2004), que consiste no preparo de duas soluções com óleo e um branco. Adicionou-se 10 mL de clorofórmio e 25 mL do reagente de Hanus à massa de amostra de óleo previamente pesado. Após a homogeneização do sistema, deixou-o em repouso, no escuro e a temperatura ambiente por 30 min.

Para continuidade da técnica preparou-se as soluções necessárias:

1. **Solução de amido a 1%** (Deve-se usar sempre uma solução recentemente preparada): Pesou-se 0,5 g de amido em um béquer de 150 mL. Foi medido 50 ml de água fria em uma proveta, retirou-se 10 mL de água e adicionou ao amido para formar uma pasta. O restante da água foi fervida e adicionada a essa pasta, mantendo em ebulição até resultar uma solução transparente. Reservou-se a solução em um frasco âmbar com papel alumínio e sob refrigeração.
2. **Solução de iodeto de potássio a 15%** (a solução deve ser preparada no momento da análise): pesou-se 7,5g iodeto de potássio em um béquer de 50 mL, o transferiu para um balão de 50 mL e completou-se com água destilada. A solução foi conservada em frasco âmbar durante o uso.
3. **Solução de Tiosulfato de sódio a 0,1%:** foram pesados 12,4095 g de Tiosulfato de sódio em um béquer e transferidos para um balão de 500 ml contendo 100ml de água destilada. Agitou-se até completa dissolução dos sais e completou-se o volume para 500ml. Esta solução foi reservada ao abrigo de luz, aguardando estabilização da

temperatura para a padronização. A padronização da solução de tiosulfato de sódio foi realizada em triplicata. Inicia-se adicionando em um erlenmeyer 20mL de solução de ácido sulfúrico 2 mol/L (10,7 ml de ácido em um balão de 100 ml). Em seguida, adicionou-se 10 mL da solução de iodato de potássio 0,02 mol/l, anotando o volume (0,214001 g de iodato em um balão de 50 ml). Agitou-se para homogeneizar e foram adicionados 10 mL da solução de iodeto de potássio 10% m/v (5 g de iodeto em de 50 mL de água destilada armazenados em frasco âmbar). Homogeneizou-se e a solução foi titulada com solução de tiosulfato de sódio até ficar quase incolor. Adicionou-se 2 mL da solução de amido e continuou com a titulação até o desaparecimento da cor azul. O volume de tiosulfato gasto foi anotado para os cálculos. O cálculo da concentração da solução padronizada de Tiosulfato é feito pela Equação 12.

$$M_{Tiosulfato} = \frac{2.3.M_{IO_3^-}.V_{IO_3^-}}{V_{S_2O_3^{2-}}} \quad (12)$$

Onde,

$M_{Tiosulfato}$ - molaridade da solução padronizada de tiosulfato de Sódio (mol/L);

$V_{S_2O_3^{2-}}$ - volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação (L);

$M_{IO_3^-}$ - molaridade da solução de iodato de potássio (mol/L);

$V_{IO_3^-}$ - volume da solução de iodato de potássio adicionada (L).

Prosseguiu-se o teste adicionando 10 mL de solução de iodeto de potássio (15%) e 100mL de água destilada à solução de clorofórmio e Hanus. A amostra seguiu para a titulação com tiosulfato de sódio, sob agitação constante, até a coloração ficar amarelada. Adicionou-se, então, 2 mL de solução de amido e a titulou até a cor azul desaparecer. As insaturações foram determinadas pela Equação 13.

$$II \left(\frac{g I_2}{100 g \text{ óleo}} \right) = \frac{(V_b - V_a).M_{Tios}.12,69}{m} \quad (13)$$

Onde “ V_b ” é o volume de tiosulfato gasto na titulação do branco (mL), “ V_a ” o volume de tiosulfato gasto na titulação da amostra (mL), “ M_{Tios} ” a molaridade do tiosulfato (mol/L) e “ m ” a massa da amostra (g).

4.2.3. Grau de Saponificação

O grau de saponificação é definido pela AOCS official method CD 3A-63 (2004) como a quantidade de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida da amostra. É expresso como o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para saponificar uma grama de óleo.

O primeiro passo consiste no preparo das soluções a serem utilizadas:

1. **Solução Alcoólica de Hidróxido de Potássio 4%:** foram pesados de 5 g de grânulos de KOH grau reagente em um recipiente de 2 L. Adicionou-se 1 L de álcool etílico 95% e ferveu a mistura em banho-maria sob refluxo por 30-60 min. O álcool foi destilado e coletado em um recipiente limpo com rolha de vidro. Dissolveu-se 40 g de hidróxido de potássio em 1 L de álcool destilado, com resfriamento para manter a temperatura igual ou inferior a 15°C. Esta solução deve permanecer límpida. Decantou-se o sobrenadante límpido do carbonato de potássio precipitado formado após a dissolução do hidróxido de potássio.
2. **Solução de Ácido Clorídrico 0,5 M:** a solução foi preparada levando em consideração as propriedades do Ácido Clorídrico. O HCl utilizado possui 37 % p/v e densidade de 1,19 g/mL. Sabe-se que a molaridade (M_{HCl}) é dada pela Equação 14.

$$M_{HCl} = \frac{m}{MM_{HCl} \cdot V} \quad (14)$$

Onde m e MM_{HCl} são a massa(g) e a massa molar (g/mol) do HCl, respectivamente, e V o volume de solução que se deseja (neste caso, 1 L).

$$m = M_{HCl} \cdot MM_{HCl} \cdot V = 0,5 \cdot 36,458 \cdot 1 = 18,229 \text{ g}$$

Logo, essa massa deverá ser o equivalente a 37%, para 100% tem-se 49,2676 g de solução. Como a densidade é de 1,19 g/mL, esta massa corresponde a 41,40 mL de HCl. Dessa forma, para o preparo da solução de HCl 0,5 M, mediu-se 41,40 mL de HCl P.A. concentrado e adicionou a um balão volumétrico de 1 L (contendo 400 mL de água destilada) e completou-se o volume.

É necessária a padronização da solução de HCl (realizada em triplicata). Pesou-se aproximadamente 0,5451 g de Carbonato de Sódio(Na_2CO_3) e o adicionou a um Erlenmeyer com 25 mL de água destilada. Adicionou-se três gotas de fenolftaleína. Uma bureta 50 mL foi ambientada e o volume completo com a solução de ácido clorídrico a ser padronizada. Titulou-se a solução de carbonato até indicador mudar da cor rosa para incolor, adicionou-se três gotas de indicador vermelho de metila e titulou até mudar a cor de amarelo pra vermelho. Anotou-se o volume de HCl gasto na titulação.

A molaridade do HCl (M_{HCl}) foi calculada pela Equação 15.

$$M_{HCl} = \frac{2 \cdot m_{Na_2CO_3}}{V_{HCl} \cdot MM_{Na_2CO_3}} \quad (15)$$

Sendo, $m_{Na_2CO_3}$ a massa adicionada de carbonato (g), V_{HCl} o volume de ácido gasto na titulação e $MM_{Na_2CO_3}$ a massa molar do carbonato.

3. **Solução Vermelho de Metila 0,1 % (m/v):** pesou-se 0,1 g de vermelho de metila p.a. e o dissolveu em 60 mL de álcool etílico p.a.. Essa solução foi diluída em 100 mL de água destilada e conservada em frasco âmbar.

Para a quantificação do grau de saturação, pesou-se de 1,0 a 2,2 g de ácido graxo e adicionou-se 25 mL de uma solução alcoólica de KOH 4%. Preparou-se e conduziu determinações para branco simultaneamente com a porção de teste omitindo a gordura ou óleo. Ligou-se o condensador e deixou ferver suavemente, mas de forma constante, até que a porção de teste estivesse completamente saponificada. Isso geralmente requer pelo menos 30 minutos para posições de teste normais. Deve-se ter atenção para que o anel de vapor nos condensados não suba para o topo do condensador, pois pode ocorrer perda. Após o frasco e o condensador terem esfriado um pouco, mas não o suficiente para formar um gel, lavou-se o interior do condensador com uma pequena quantidade de água destilada. O condensador foi desligado, adicionou-se 1 mL do indicador fenolftaleína e procedeu para titulação com HCl 0,5 M até o desaparecimento da cor rosa. Registrou-se o volume de HCl 0,5 M necessário para a titulação. O Grau de Saponificação foi calculado pela Equação 16.

$$\text{Grau de Saponificação} \left(\frac{mg \text{ KOH}}{g \text{ Óleo}} \right) = \frac{(B-S) \times M}{W} \times 56,11 \quad (16)$$

Onde, B é o volume de HCl gasto na titulação do branco (mL), S o volume de HCl para titulação da amostra, M a molaridade da solução de ácido clorídrico e W a massa da amostra do teste (g).

4.2.4. Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

O FTIR é uma técnica utilizada para a identificação dos grupos funcionais característicos de óleos e polióis, verificando a existência de grupos funcionais característicos e a progressão das reações envolvidas. A espectroscopia por transformada de Fourier foi realizada em um FT-IR System Spectrum GX/Perkin Elmer, banda entre 4000 – 400 cm^{-1} ,

resolução: 32 cm^{-1} , scans:1, 2mg de amostra em 600mg KBr, da Universidade Federal de Ouro Preto (UFOP).

4.2.5. Saponificação do coletor

Para saponificar os coletores, colocou-se 1 g de óleo e 10 mL de solução alcoólica de KOH 4% (p/v) para aquecer por 15 min em balão de destilação. Passado esse tempo, adicionou-se 80 mL de água destilada. Montou-se o sistema de aquecimento em refluxo, mostrado na Figura 10, a uma temperatura de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Após 2 horas, retirou-se o condensador de bolas, deixando a solução em aquecimento por mais 15 minutos, para evaporação do álcool. A solução resultante foi então retirada do aquecimento, transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume completado com água destilada, resultando em uma solução de concentração 0,1 % (MILHOMEM, 2020)(SILVA, 2017)(AOCS OFFICIAL METHOD CD 3A-63, 2004).

Figura 10- Sistema de aquecimento em refluxo



4.3. Microflotação

A microflotação foi realizada em tubo de Hallimond (Figura 11), que se trata de um dos dispositivos mais empregados para este tipo de teste (JÚNIOR; SILVA; SILVA, 2015;

MILHOMEM, 2020; SILVA; LUZ; MILHOMEM, 2019; SILVA, 2017). Criado em 1944, consiste em uma vidraria na qual bolhas de ar são introduzidas no fundo do tubo de forma a subir com as partículas coletadas ao longo das paredes. Ao alcançar a superfície da solução, essas bolhas se quebram soltando as partículas em um “depósito” de partículas flotadas. Atualmente, utiliza-se uma versão modificada do aparato, que foi acrescida de uma placa porosa de vidro sinterizado, a fim de produzir uma melhor distribuição das bolhas de ar e de um vidro extensor, para se evitar o arraste de partículas muito finas (ARAUJO et al., 2005).

Figura 11- Tubo de Hallimond modificado



A utilização do Tubo de Hallimond dispensa a aplicação de espumante, já que o desenho do aparato permite a coleta das partículas hidrofóbicas, mesmo que cada agregado bolha/partícula entre em colapso imediato, ao atingir a interface suspensão/ar atmosférico (SILVA; LUZ; MILHOMEM, 2019).

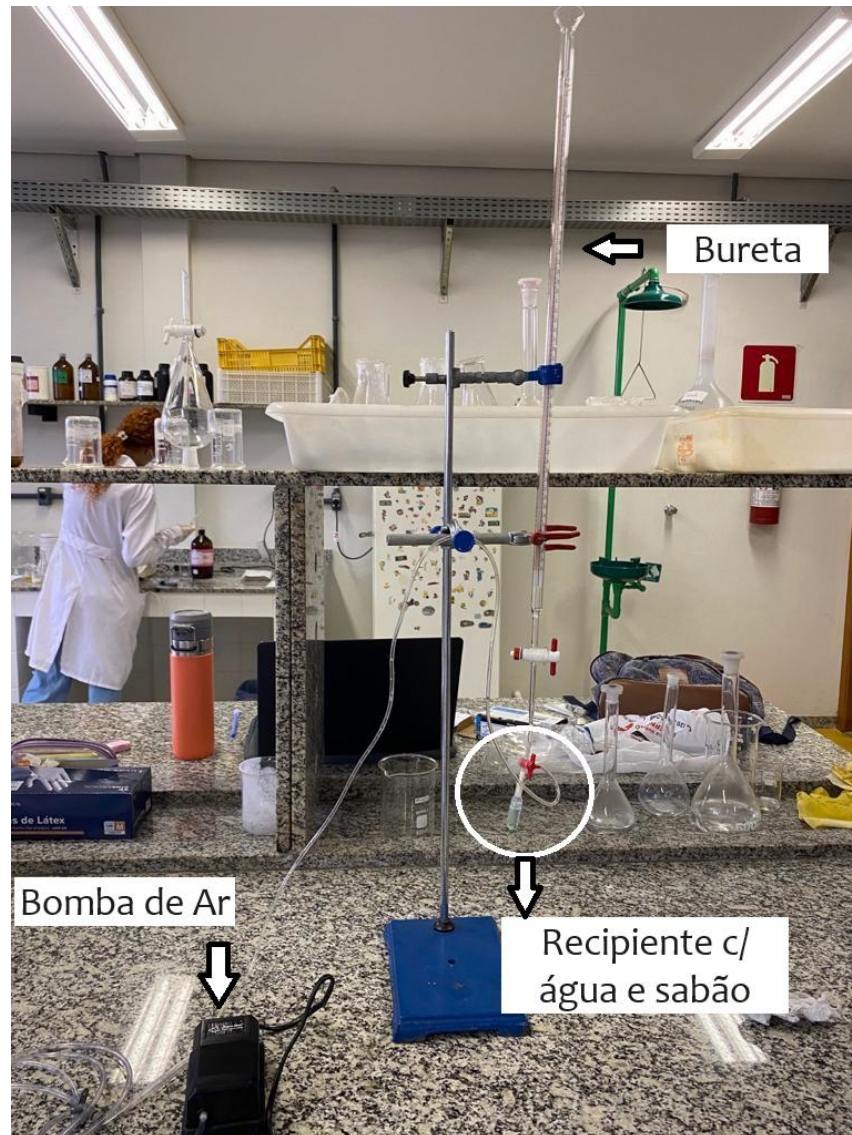
As desvantagens do aparato estão relacionadas ao fato da amplitude de tamanho de partículas ser restrita e da química de flotação ser incompleta, uma vez que não é utilizado espumante (SILVA; LUZ; MILHOMEM, 2019). Apesar desses fatores, a técnica apresenta grandes vantagens, pois é de fácil operação comparada às demais, apresenta alto nível de repetibilidade e reprodutibilidade, baixo nível de dependência do operador, rapidez dos testes, excelente controle das variáveis e resultados de flotabilidade com boa correlação com resultados de plantas industriais (ARAUJO et al., 2005).

Todo o experimento foi conduzido utilizando amostras secas de rejeito de 1 g. A cada reagente adicionado foi realizado ajuste fino de pH, utilizando o medidor de pH de bancada Simpla PH140, com soluções de hidróxido de sódio e ácido clorídrico. Primeiramente, o rejeito

foi condicionado por 3 minutos, sob agitação, apenas na presença de depressor (nos testes em que era utilizado), em seguida, adicionou-se o coletor deixando-o condicionado por mais 3 minutos. Completou-se o sistema com água e foi realizado o ajuste fino de pH. O experimento foi conduzido com tempo de flotação de 3 minutos e sob aeração. A vazão de ar foi fixada em 65 mL/min e os testes foram realizados em duplicata. Após concluído o experimento, as amostras foram filtradas e secas em estufa até massa constante, pesadas e preparadas para análise por Espectroscopia de Absorção Molecular com uso de orto-fernantrolina para determinação de teor de ferro.

Elaborou-se um planejamento de experimento de superfície de resposta no software Minitab utilizando como fatores o pH, a concentração de coletor e concentração de depressor. Sendo os coletores o óleo de palma saponificado, óleo de soja saponificado e oleato de sódio e o depressor a dextrina P.A. da marca dinâmica. Para aeração, na falta de compressor, foi utilizada uma bomba para aquários. A vazão de ar utilizada deve ser mantida abaixo de 100 mL/minuto, pois os fluxos altamente turbulentos gerados no tubo geram arraste das partículas de forma praticamente independentemente do tamanho e do sistema que se estuda (ARAUJO et al., 2005). A medição da vazão foi realizada utilizando-se o método da bureta (Figura 12) que consiste na vinculação da ponta de uma bureta a um pequeno recipiente contendo água e sabão, de forma a gerar bolhas que percorreram o comprimento da vidraria e, após estabilizadas, a partir da cronometragem do tempo possibilitaram a determinação da vazão em mililitros por minuto.

Figura 12- Método da bureta para medição de vazão de ar



Tendo em vista os resultados do planejamento de experimento, optou-se pela verificação pontual das melhores condições de pH e concentração de coletor do sistema, sem a utilização de depressor. Primeiramente, foram realizados testes para os três coletores em concentração fixa de 75 mg.L^{-1} e variando o pH em 5, 7, 8, 9 e 11. Conhecendo-se o melhor pH de flotação, foram testadas as concentrações de 10, 40, 80 e 120 mg.L^{-1} para os coletores.

Os resultados dos sistemas foram avaliados com base na flotabilidade, razão entre material flotado e alimentado, e recuperação metalúrgica (RM), que relaciona a flotabilidade com o teor de ferro, calculadas como mostram as Equações 17 e 18.

$$\text{Flotabilidade (\%)} = \frac{C}{A} * 100 \quad (17)$$

Sendo, “A” a massa da alimentação e “C” a massa do concentrado.

$$RM (\%) = \frac{c.c}{A.a} * 100 \quad (18)$$

Onde, “a” é o teor de ferro na alimentação e “c” o teor de ferro no concentrado.

4.4. Espectrometria de Absorção Molecular

A Espectroscopia de Absorção Molecular no Ultravioleta/Visível baseia-se na medida de absorbância, propriedade linearmente relacionada à concentração de um analito absorvente. Assim, a técnica tem ampla aplicação na determinação quantitativa de uma variedade de espécies orgânicas e inorgânicas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002).

A dosagem de Fe (II) é um exemplo no qual a espectrometria de absorção molecular no visível pode ser aplicada à análise de compostos não absorventes, neste caso é necessária a ocorrência de uma reação química, cujo produto absorva no visível. O Fe (II) não apresenta cor suficiente para produzir uma absorção diferenciada a concentrações diversas, portanto, sua determinação exige o uso de um reagente seletivo, como a 1,10-fenantrolina, com a qual forma-se o complexo de cor vermelho-alaranjado $[(C_{12}H_8 N_2)_3 Fe^{2+}]$, que no intervalo de pH de 2 a 9, é estável por longos períodos. O Fe (III), principal interferente dessa análise, pode ser reduzido com cloridrato de hidroxilamina (SKOOG et al., 2007).

O preparo se deu pesando aproximadamente 100 mg de amostra seca de flotado em um béquer de 250 mL e adicionando 10 mL de ácido clorídrico concentrado e 10 mL de água destilada. Ferveu-se por 30 min com um vidro de relógio sobre o béquer para não projetar ou secar. Em seguida foram adicionados 100 mL de água destilada e fervido para redução do volume. Observou-se se houve formação de fino de minério (vermelho ou preto) e de sílica (branca ou clara), em caso positivo, adicionou-se mais 20 mL de ácido clorídrico e voltou para fervura. Quando digerido, retirou-se o vidro de relógio e deixou reduzir o volume para aproximadamente 30 mL. Preparou-se a filtração com papel de filtro faixa azul e filtrou-se as soluções para balões de 100 mL. Completou-se com água destilada e reservou-se para análise. Esse procedimento foi realizado para todos os flotados dos testes. Para cada leva de testes foi preparado um branco analítico.

As análises foram realizadas em Espectrofotômetro Shimadzu UV-Vis-Nir UV 3600 em comprimento de onda (λ) 510 nm. Iniciou-se o procedimento pelo preparo das soluções descritas abaixo.

1. **Solução padrão de Fe²⁺:** Pesou-se exatamente 0,7 g de sulfato ferroso amoniacal padrão primário [Fe(NH₄)₂(SO₄)₂].6H₂O e o transferiu quantitativamente para um balão volumétrico de 500 mL. Acidificou o com gotas de ácido sulfúrico concentrado, dissolveu e completou-se o volume com água deionizada. Nesta solução, 1 mL = 0,21mg de Fe(II).
2. **Solução padrão diluída de Fe²⁺:** Pipetou-se 10 mL de solução padrão de Fe²⁺ em um balão volumétrico de 100 mL e completou-se o volume com água deionizada. Nesta solução, 1 mL = 0,020 mg de Fe(II).
3. **Solução de cloridrato de hidroxilamina 5% (m/v):** Dissolveu-se 5 g de NH₂OH.HCl em 100 mL de água destilada.
4. **Solução de acetato de sódio 2 mol L⁻¹:** Pesou-se 41 g de acetato de sódio anidro, transferiu para balão de 250 mL e completou-se o volume com água deionizada.
5. **Solução a 0,25% (m/v) de 1,10-fenantrolina:** Pesou-se 0,25 g de 1,10-fenantrolina, transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL. Adicionou-se cerca de 50 mL de água deionizada, cinco gotas de ácido nítrico concentrado, agitou-se e completou o volume com água deionizada.

Após o preparo das soluções, iniciou-se a construção de uma curva de calibração com uma série de soluções padrão de ferro que englobassem a região de concentração esperada para as amostras (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Adicionou-se os volumes da solução padrão diluída de Fe²⁺ para as concentrações desejadas. Em seguida, fez-se as seguintes adições em balões de 50 mL , inclusive em um branco, na ordem indicada: 1°) 400 µL de solução aquosa de cloridrato de hidroxilamina a 5% (m/v) ; 2°) 400 µL de solução aquosa de acetato de sódio 2 mol L⁻¹; 3°) 800 µL de solução de 1,10-fenantrolina a 0,25% (m/v). Completou-se os volumes dos balões com água destilada. Homogeneizou-se as soluções e as deixou em repouso por 10 minutos antes de realizar as leituras. Ajustou-se o comprimento de onda para 510 nm. Zerou-se o equipamento usando o branco e mediu-se as absorbâncias de todas as soluções.

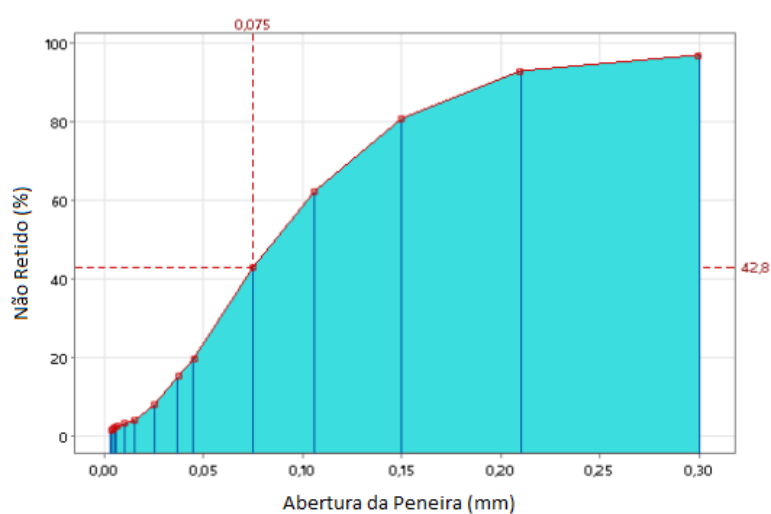
Uma vez construída a curva de calibração, realizou-se o mesmo procedimento descrito, no parágrafo anterior, substituindo a adição de solução padrão diluída de Fe²⁺ por 50 µL de amostras preparadas de flotado. Os volumes utilizados no procedimento foram obtidos pela utilização de micropipetas, mas para maior precisão, esses volumes foram pesados em balança analítica e os cálculos realizados em função de massa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do Minério

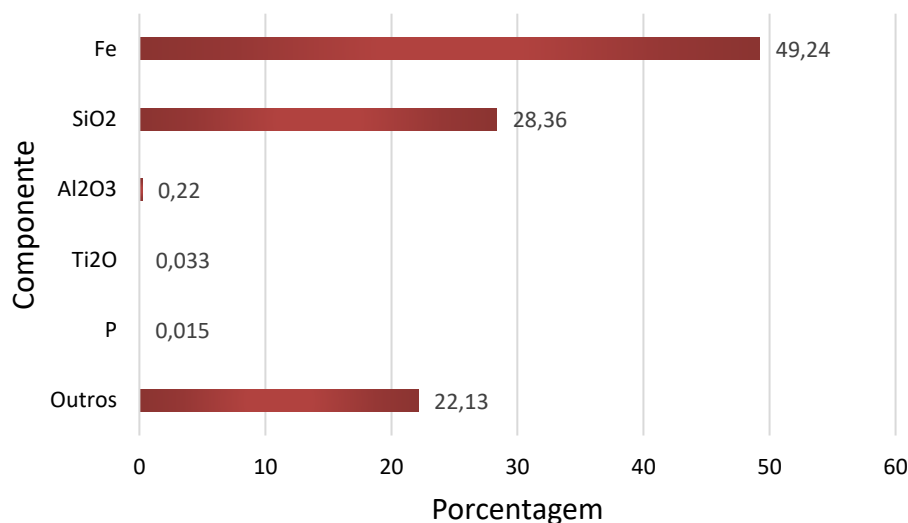
A análise granulométrica da amostra (Figura 13) foi realizada por Pinheiro (2022) e confirma que se trata de um resíduo de finos, ideal para a técnica empregada. Observou-se que 80% das partículas se enquadram na categoria *pellet feed* (<0,15 mm) e outros 20% são *sínter feed* (0,15 a 12,5 mm), não sendo detectada a presença de partículas grossas ou granulados.

Figura 13- Gráfico da distribuição granulométrica da amostra de minério



A fluorescência de raios-x possibilita a determinação do teor e compostos presentes na amostra (Figura 14), a composição do rejeito utilizado é majoritariamente óxido de ferro, quartzo (SiO_2) e impurezas em teores de 49,24%, 28,36% e 21,2%, respectivamente. A literatura corrobora com a eficiência da utilização de óleos vegetais para separação desses componentes (MILHOMEM, 2020). Foram detectados traços de óxido de alumínio (Al_2O_3), dióxido de titânio (TiO_2) e fósforo (P).

Figura 14- Composição química da amostra pela análise de XRF



5.2. Perfil Físico-Químico dos Coletores

O índice de acidez, índice de iodo e grau de saponificação obtidos para as amostras são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4- dados obtidos de índice de acidez, índice de iodo e grau de saponificação para óleos de palma e soja

Substância	Índice de Acidez (mg NaOH/g amostra)	Índice de Iodo (g I ₂ / 100g amostra)	Grau de Saponificação (mg KOH/ g amostra)
Ácido Oleico	141,28	89,57	206,74
Óleo de Palma	4,26	50,73	181,44
Óleo de Soja	0,71	137,10	195,65

Os índices de iodo e acidez do ácido oleico são fornecidos nas especificações do fabricante e estão apresentados na Tabela 5. O índice de iodo está conforme esperado, no entanto observa-se que o índice de acidez está abaixo do previsto. O IA revela o estado de conservação do óleo e a rancidez está quase sempre acompanhada da formação de ácido graxo livre (aumentando o valor desse índice), dessa forma ele se torna uma preocupação quando apresenta um valor superior aos limites estabelecidos (DIJKSTRA, 2016; MOURA et al., 2017a). O IA calculado além de ter apresentado o desvio abaixo do esperado, é coerente com

os valores encontrados na literatura para o ácido oleico P.A. da *Synth* (KOSTER et al., 1998; MILHOMEM, 2020). O grau de saponificação desse ácido graxo não foi especificado pelo fabricante, no entanto o valor obtido está em conformidade os encontrados em outros estudos (MILHOMEM, 2020; OLIVEIRA; LUZ; FERREIRA, 2006).

Tabela 5- Especificações Ácido Oleico P.A. Synth

Parâmetro	Valores de referência
Densidade a 25°C	0,889-0,895
Índice de Acidez	196-207
Índice de Iodo	83-95

O índice de acidez para os óleos de palma e soja está compatível com o previsto na literatura (AOCS CD 3D-63, 2004; CELLA et al., 2002; LHAMAS et al., 2020; MACHADO et al., 2019; MOURA et al., 2017b). A partir desta análise é possível obter o teor de ácidos graxos livres (AGL) em láurico, oleico e palmítico presentes nas amostras de óleo de soja e de palma (Tabela 6). A acidez das amostras está dentro dos padrões exigidos, uma vez que a legislação define um limite máximo de 7,12 mg NaOH/g óleo de palma (ANVISA, 2021) e para o óleo de soja o teto é expresso em termos de ácido oleico, com máximo de 2% (MAPA, 1993).

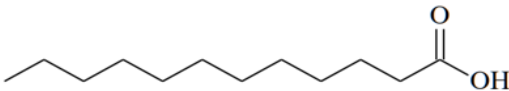
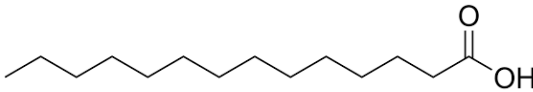
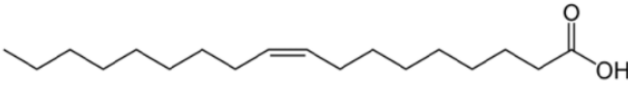
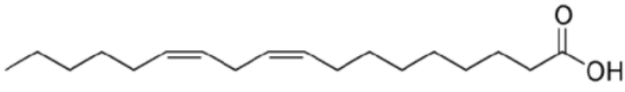
Tabela 6- Ácidos graxos livres em termos de ácido Láurico, oleico e palmítico no óleo de soja e óleo de palma

Substância	Láurico (%)	Oleico (%)	Palmítico (%)
Óleo de Palma	2,14	1,52	1,95
Óleo de Soja	-	0,25	0,32

O índice de iodo e grau de saponificação para o óleo de soja estão de acordo com a legislação, que os define de 120-143 g I₂/100g óleo e 189-198 mg KOH/g óleo, respectivamente (MAPA, 1993). Já para o óleo de palma, não foram encontradas regulamentações por órgãos oficiais nacionais, no entanto, o Codex Alimentarius (1999), coletânea de padrões reconhecidos internacionalmente, os define como sendo de 190-209 mg KOH/g óleo e de 50-55 g I₂/100g óleo. Dessa forma, apenas o grau de saponificação do óleo de palma se encontra fora dos limites estabelecidos, acredita-se que o desvio tenha acontecido na titulação, pela sua coloração um pouco mais intensa.

O índice de iodo mede o grau de insaturação dos ácidos graxos presentes, dessa forma os valores obtidos são justificados pelas insaturações dos componentes das amostras, apresentados na Tabela 7. O óleo de palma possui o menor I.I. uma vez que é composto em 51% pelo ácido láurico e em 17% pelo ácido mirístico, ambos ácidos graxos saturados. O segundo menor valor é obtido para o ácido oleico, que possui apenas uma insaturação. Já óleo de soja apresentou o maior índice de iodo pois é composto 56% por ácido linoleico, que possui duas insaturações, e em 22% por ácido oleico, com uma insaturação.

Tabela 7- Fórmula e Estrutura dos ácidos graxos

Ácido Graxo	Fórmula	Estrutura
Ácido Láurico	C12:0	
Ácido Mirístico	C14:0	
Ácido Oleico	C18:1	
Ácido Linoleico	C18:2	

Foram obtidos espectros da comparação dos óleos vegetais de palma e soja, respectivamente, in natura e saponificados (Figuras 15 e 16). O espectro comparativo (Figura 17) entre o ácido oleico P.A. e saponificado (quando nessa condição recebe a denominação de oleato de sódio) foi obtido a partir da literatura, por se tratar de um reagente padrão. Selecionou-se o gráfico de Alí (2023), por apresentar a melhor representação, no entanto as informações são compatíveis com os trabalhos de Dourado (2019), Lage e colaboradores (2014), Mariath (2011) e Miranda (2019). Os gráficos permitem determinar o valor exato das bandas para análise das ligações presentes na molécula dos triacilglicerídeos.

Figura 15- Espectro de FTIR de comparação entre o óleo de palma in natura e saponificado

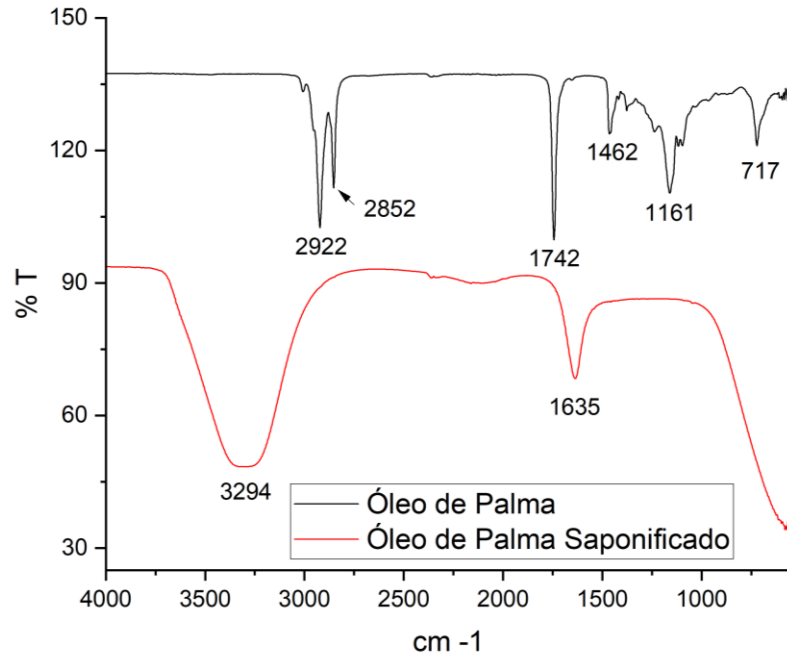


Figura 16- Espectro de FTIR de comparação entre o óleo de soja in natura e saponificado

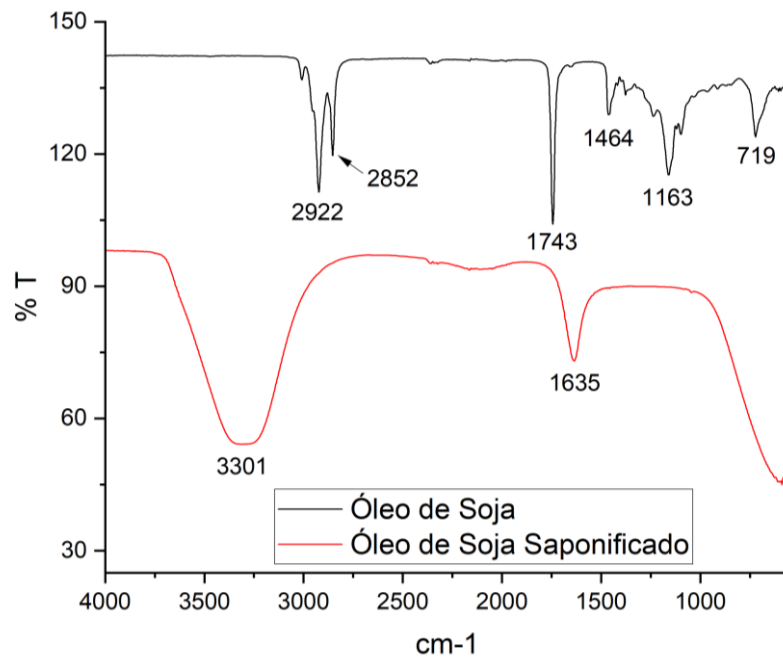
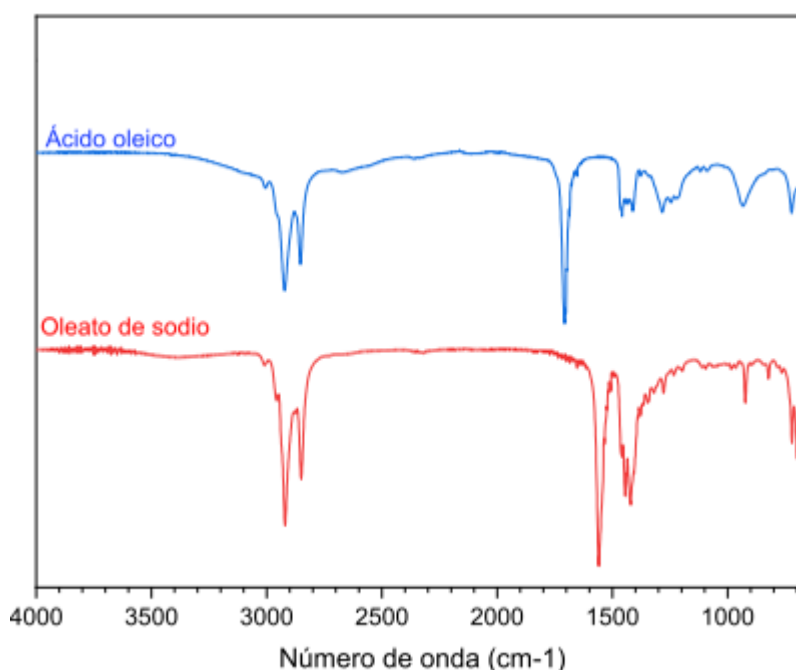


Figura 17- Espectro de FTIR do ácido oleico P.A. e saponificado (oleato de sódio)



Fonte: Alí (2023)

Utilizando as tabelas de referência da literatura (BARBOSA, 2007) foi possível analisar os espectros e atribuir aos picos a caracterização de grupos funcionais. Para ambos os tipos de óleo, em mesmo estado, foram obtidos praticamente os mesmos espectros, que também são semelhantes ao do ácido oleico, o que se deve ao fato de terem grupos qualitativamente semelhantes. Para os ácidos graxos in natura, o pico observado em 1742 cm⁻¹ para o óleo de palma, em 1743 cm⁻¹ para o óleo de soja e em aproximadamente 1700 cm⁻¹ para o ácido oleico caracterizam a presença de grupamento carbonila (C=O). Além disso, observa-se a presença de uma banda de estiramento de OH em aproximadamente 2850 cm⁻¹, caracterizando o ácido carboxílico encontrado nos ácidos graxos. As bandas com intensidade intermediária observadas na região de 1.500 a 1.300 cm⁻¹, mais especificamente em 1462 cm⁻¹ para o óleo de palma e em 1464 cm⁻¹ para o óleo de soja, são originárias das vibrações de deformação angular das ligações C-H dos grupamentos metila e metileno. A região de 1300 cm⁻¹ a 900 cm⁻¹ é conhecida como impressão digital, um padrão complexo de bandas, que geralmente não são analisadas. O que é importante observar nessa região é a presença de uma banda mais intensa em aproximadamente 1161 cm⁻¹, referente ao estiramento de ligações C-O. O espectro para as substâncias saponificadas apresenta uma banda larga típica de um álcool, na faixa de 3000 cm⁻¹ a 3600 cm⁻¹.

¹, decorrente do glicerol, subproduto da saponificação. Além disso, o pico observado em 1635 cm^{-1} nos óleos saponificados e em 1557 cm^{-1} no oleato, caracteriza o grupo CO_2^- , típico de sais de ácidos carboxílicos. Os espectros de FTIR obtidos e suas análises são compatíveis com a literatura (MIRANDA, 2019; NASCIMENTO; COSTA, 2020; NETO et al., 2023).

5.3. Microflotação

Os testes iniciais foram realizados de acordo com um planejamento de experimento de superfície de resposta, utilizando três fatores (concentração de coletor, concentração de depressor e pH) com 3 blocos, que são o tipo de coletor, resultando em 20 ensaios. O bloco 1 refere-se ao óleo de palma saponificado, bloco 2 ao óleo de soja saponificado e bloco 3 ao oleato. Os níveis para cada fator (Figura 18) foram definidos com base nos mais encontrados na literatura (JÚNIOR; SILVA; SILVA, 2015; LOPES; LIMA, 2009; MILHOMEM, 2020).

Figura 18- Fatores e níveis do planejamento de experimento de superfície de resposta

Fator	Nome	Inferior	Superior
A	pH	6	11
B	Coletor	40	140
C	Depressor	40	60

Ao final de cada experimento foi coletada uma amostra do flotado, filtrada, seca em estufa até massa constante e preparada para análise por Espectrometria de Absorção Molecular com uso de orto-fernantrolina em Espectrômetro Shimadzu UV-VIS-NIR UV-3600. As variáveis de resposta utilizadas foram o teor de Fe e flotabilidade (Tabela 8). A mesma análise foi realizada em uma amostra seca do minério para determinação do teor de ferro por esta técnica. A Espectrometria de Absorção Molecular indicou um teor de 51% de ferro no rejeito de minério, contra 49,24% de teor por FRX. Esta diferença indica a presença de 1,76% de ferro

amorfo que foi detectado apenas pela espectrometria, uma vez que a fluorescência de raios X identifica o material com estrutura cristalina (DUARTE et al., 2013).

Tabela 8- Planejamento de experimento de superfície de resposta

Ensaio	Blocos	pH	Coletor (mg.L⁻¹)	Depressor (mg.L⁻¹)	Flotabilidade (%)	Teor de Fe (%)
1	1	6,000	40,00	40,00	22,5303	25,3428
2	1	10,000	120,00	40,00	13,0600	24,1492
3	1	10,000	40,00	60,00	7,1393	19,7823
4	1	6,000	120,00	60,00	41,6882	23,7966
5	1	8,000	80,00	50,00	6,3346	23,4705
6	1	8,000	80,00	50,00	31,9122	25,0520
7	2	10,000	40,00	40,00	6,5556	23,2034
8	2	6,000	120,00	40,00	33,5481	28,6953
9	2	6,000	40,00	60,00	36,8957	22,8029
10	2	10,000	120,00	60,00	3,6392	30,0249
11	2	8,000	80,00	50,00	48,5244	23,5100
12	2	8,000	80,00	50,00	56,1029	22,0651
13	3	4,734	80,00	50,00	27,5389	24,8213
14	3	11,266	80,00	50,00	2,1382	22,5201
15	3	8,000	14,68	50,00	7,6220	26,0300
16	3	8,000	145,32	50,00	8,3665	28,5358
17	3	8,000	80,00	33,67	15,3423	26,5521
18	3	8,000	80,00	66,33	15,4189	30,6925
19	3	8,000	80,00	50,00	8,4112	30,7209
20	3	8,000	80,00	50,00	9,7474	33,3470

As análises mostram que o melhor teor de ferro nos pontos testados foi de 25,3% para o óleo de palma nas condições de pH 6, concentração coletor de 40 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 40 mg.L⁻¹; de 30% para o óleo de soja em pH 10, concentração de coletor 120 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 60 mg.L⁻¹; e de 33,4% para o oleato em pH 8, concentração de coletor 80 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 50 mg.L⁻¹.

Os melhores valores de flotabilidade foram de 41,7% para o óleo de palma de pH 6, concentração coletor de 120 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 60 mg.L⁻¹; 56,1% para o óleo de soja em de pH 8, concentração coletor de 80 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 50 mg.L⁻¹; e 15,4% para o oleato em de pH 8, concentração coletor de 80 mg.L⁻¹ e concentração de depressor 66,83 mg.L⁻¹;

A análise de variância (Anexo B) para o teor de ferro indica que nenhuma das variáveis isoladas e suas interações têm efeito sobre os resultados, uma vez que possuem *P-value* superior a 0,05. A mesma análise para a flotabilidade mostra que o pH foi a única variável relevante no sistema, sendo a única com *P-value* menor que 0,05.

A análise da variância é fortalecida pelo gráfico de pareto, apresentado na Figura 19 para variável de resposta teor de Fe e na Figura 20 para flotabilidade, que novamente indica que das três variáveis analisadas (pH, concentração de coletor e a concentração de depressor) para as duas variáveis de resposta, apenas o pH tem efeito na flotabilidade.

Figura 19- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (teor de Fe%; $\alpha=0,05$)

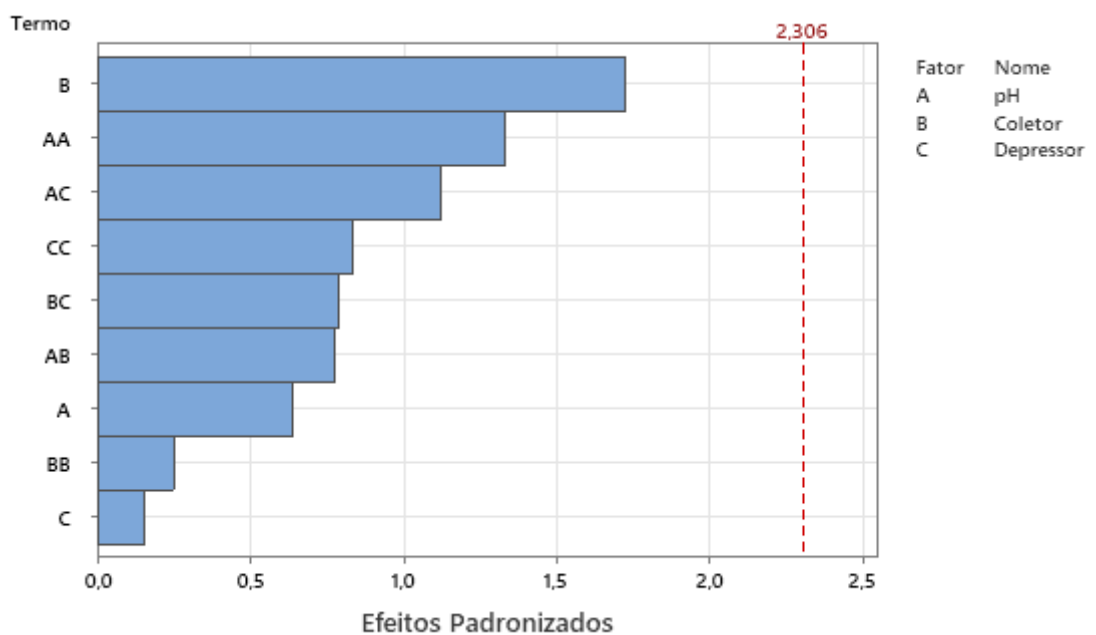
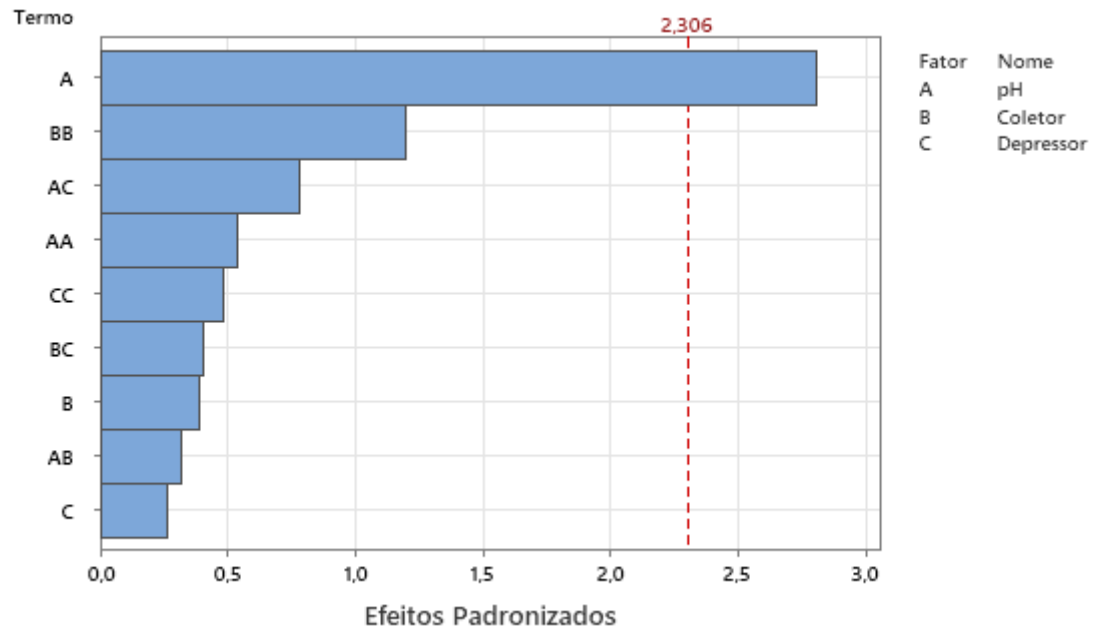


Figura 20- Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados (Flotabilidade%; $\alpha=0,05$)



Os gráficos de resíduos, Figura 21 e 22, não apresentam padrões reconhecíveis, indicando que os resíduos são aleatoriamente distribuídos, têm variância constante e são independentes entre si.

Figura 21- Gráficos de Resíduo de Teor de Fe%

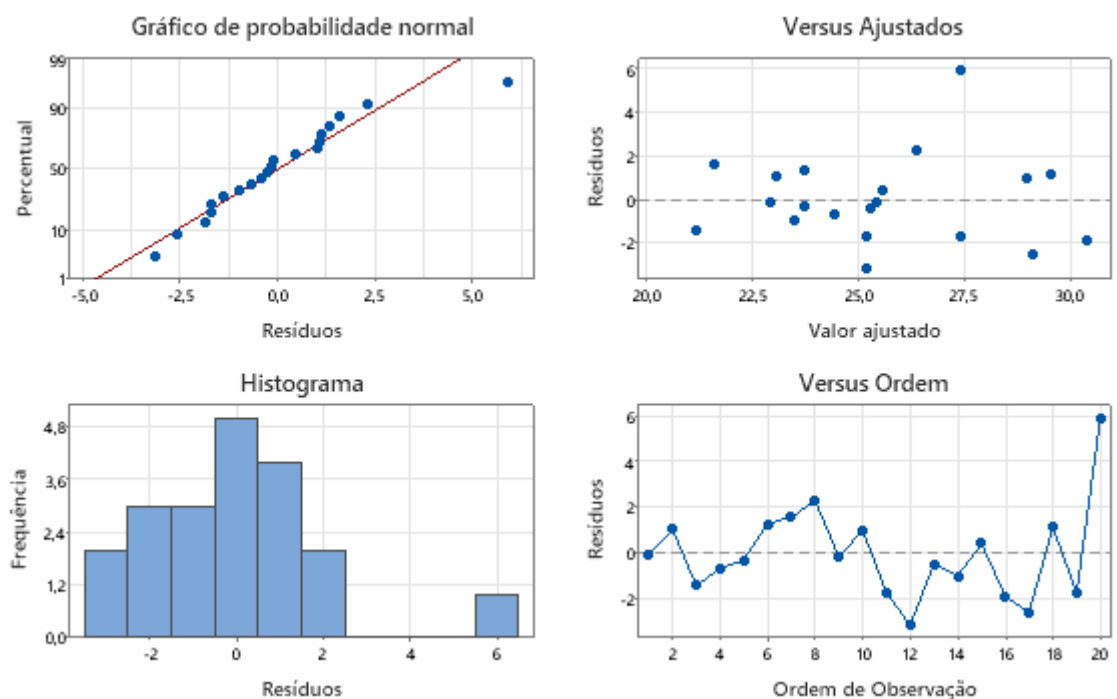
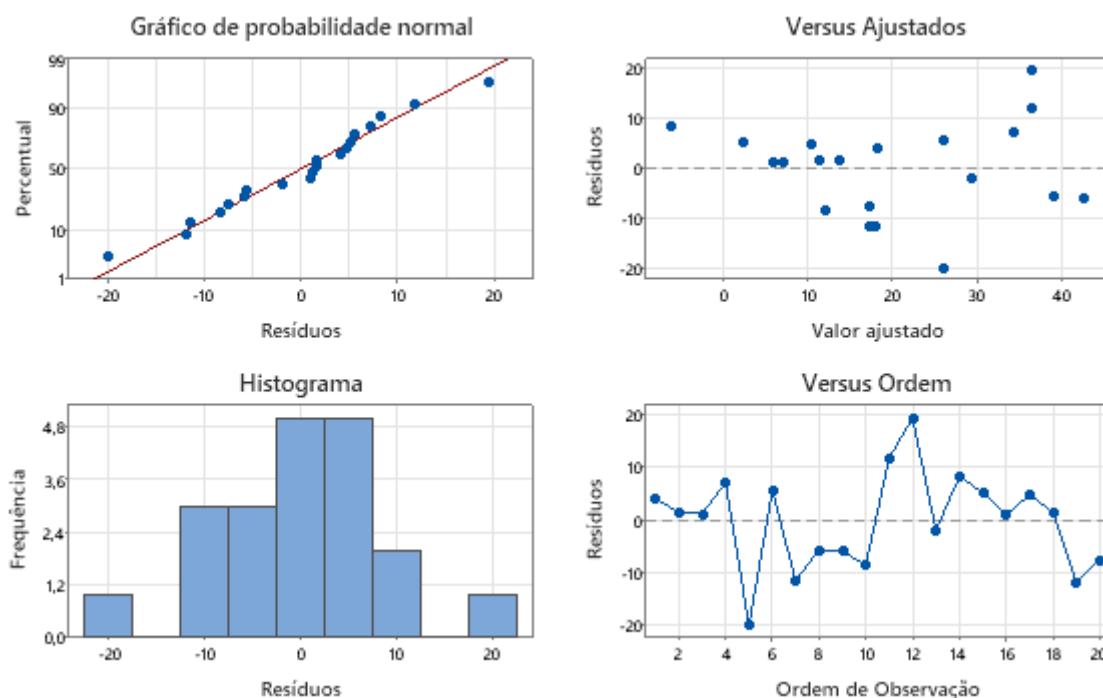


Figura 22- Gráficos de Resíduo de Flotabilidade%

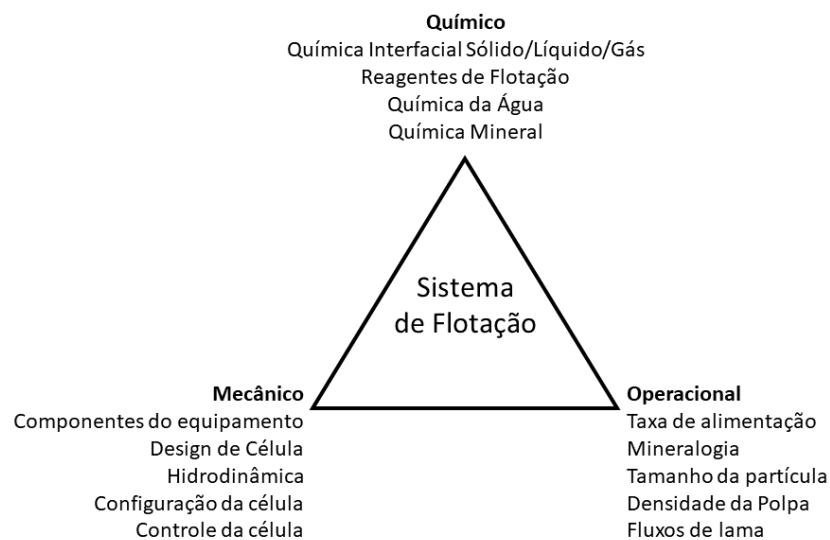


A influência das variáveis estudadas na flotação é reconhecida em diversos estudos (COSTA, 2009; FERREIRA, 2020; LOPES, 2009; NASCIMENTO, 2010; VALÉRIO, 2023). O fato de o planejamento não ter indicado relevância pode estar atrelado a possibilidade de o depressor utilizado não ter sido seletivo ao ferro e, conseqüentemente, ter impossibilitado a flotação. Outra hipótese se dá na consideração de os níveis escolhidos terem caído em uma região da superfície sem curvatura, o que tornaria o resultado independente das variáveis. O fato de os resíduos não possuírem padrões reconhecíveis fortalecem essas hipóteses ao sugerirem que não houve erro de execução.

Os baixos valores de flotabilidade obtidos no planejamento indicaram que a dextrina não foi seletiva na depressão do quartzo, deprimindo também a hematita. O estudo de Milhomem (2020) obteve bons resultados desse depressor para um sistema semelhante ao usado: flotação direta de hematita utilizando óleos vegetais como coletores. Considera-se a hipótese de a divergência nos resultados ter se dado pela diferença de PCZ dos minérios, uma vez que a hematita testada neste estudo é natural (PCZ 4,8 a 6,7), enquanto a utilizada por Milhomem tem origem sintética (PCZ 8,6), alterando o mecanismo de ação do reagente. Os mecanismos envolvidos nas reações de depressão não foram completamente investigados e, como resultado, a compreensão destes sistemas é limitada. Não apenas as reações de adsorção depressoras, mas as moléculas dos próprios depressores são complexas (FUERSTENAU; HAN, 2003; ROCHA, 2017; SILVA, 2011).

A flotação é um equilíbrio delicado entre a flotabilidade e as forças gravitacionais, qualquer perturbação (química, física ou operacional) pode variar o resultado. O efeito da flotação não pode ser previsto com exatidão, mas as probabilidades dos vários subprocessos podem ser estimadas, algumas melhores do que outros (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). O resultado da flotação sofre influência de uma série de fatores químicos, mecânicos e operacionais, frequentemente representados na literatura como um triângulo (Figura 23).

Figura 23- Representação esquemática dos fatores que influenciam na flotação



Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009) e Nagaraj (2005)

Tendo em vista os resultados discutíveis do planejamento de experimentos, optou-se pela testagem pontual das melhores condições de flotação. A Tabela 9 apresenta os valores de flotabilidade (%F), teor de ferro (%Fe) e recuperação metalúrgica (%RM) para os pontos testados com concentração de coletor fixa em 75 mg.L^{-1} e variação de pH.

Tabela 9- Flotabilidade, Teor de Ferro e Recuperação Metalúrgica de Hematita no Flotado em relação ao pH

pH	Ácido Oleico			Óleo de Palma			Óleo de Soja		
	%F	%Fe	%RM	%F	%Fe	%RM	%F	%Fe	%RM
5	52,70	42,97	44,09	70,16	45,41	62,03	64,73	46,52	58,62
7	48,55	46,51	43,97	68,18	42,01	55,77	70,73	42,96	59,15
8	65,07	42,87	54,32	73,05	45,27	64,38	68,38	46,42	61,81
9	64,35	44,39	55,62	72,15	45,60	64,06	63,31	49,13	60,56
11	41,34	48,58	39,10	38,07	50,24	37,23	39,48	50,06	38,48

Os dados da tabela são apresentados graficamente nas Figuras 24, 25 e 26, onde é possível observar de forma mais visual e clara as variações e melhores condições para cada coletor.

Figura 24- Gráfico de Flotabilidade em função do pH, em concentração de 75 mg.L⁻¹ de coletor

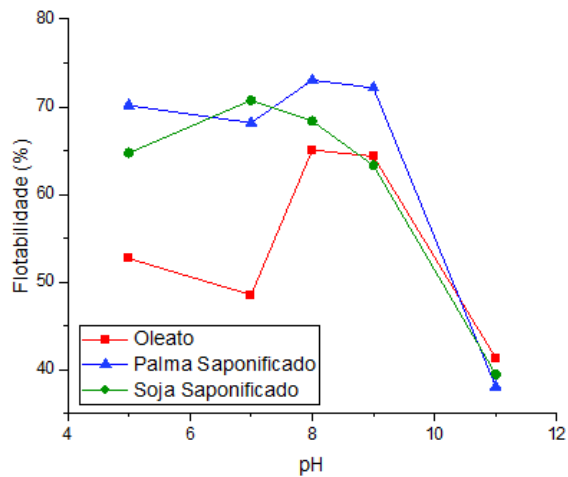


Figura 25- Gráfico de teor de Fe em função do pH, em concentração de 75 mg.L⁻¹ de coletor

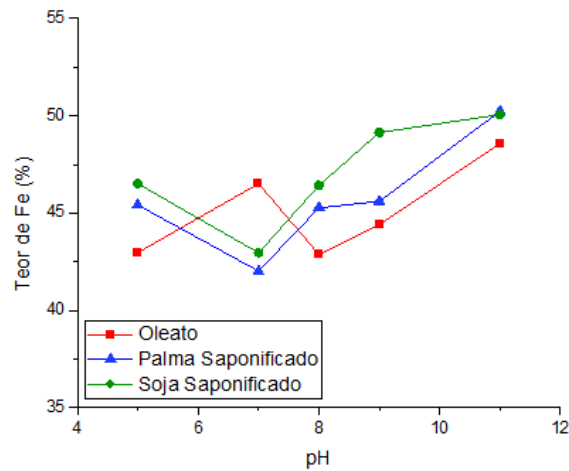
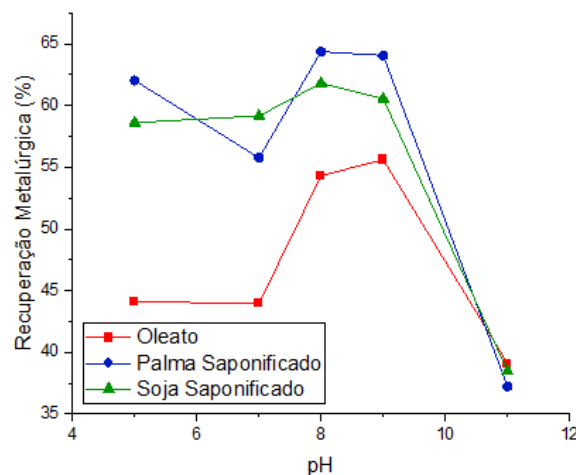


Figura 26- Gráfico de recuperação metalúrgica em função do pH, em concentração de 75 mg.L⁻¹ de coletor

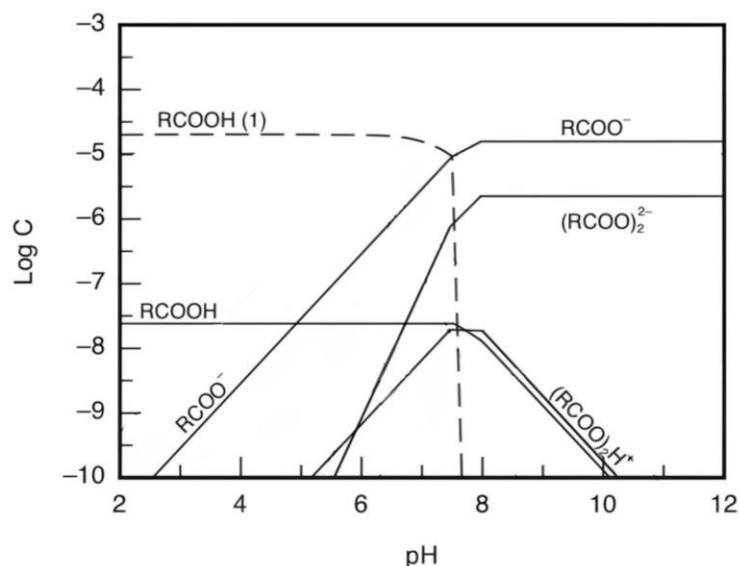


A melhor flotabilidade para cada coletor foi de 65,07% para o oleato e 73,05% para o óleo de palma saponificado, ambos em pH 8, e de 70,73%, em pH 7, para o óleo de soja saponificado. Os maiores teores de ferro para os três coletores foram obtidos em pH 11, sendo de 48,58%, 50,24% e 50,06% para oleato, óleo de palma e soja saponificados, respectivamente. A recuperação metalúrgica relaciona as duas variáveis anteriores: quantidade de massa flotada (flotabilidade) com teor de Fe no concentrado; os melhores valores foram de 55,62%, em pH 9 para o oleato, 64,38%, em pH 8 para o óleo de palma saponificado, e de 61,81%, também em pH 8 para o óleo de soja saponificado. Considerando os resultados gerais com picos entre pH 7 e 9, o pH 8 foi escolhido para a continuidade dos experimentos por ser o mais frequente nos melhores pontos de flotabilidade e teor de ferro e o que apresenta o melhor valor de recuperação metalúrgica, que a associa as duas variáveis anteriores, para dois dos três coletores.

A flotação máxima da hematita com oleato na região de pH neutro é observada de uma forma geral. Isto é atribuído à formação do complexo sabão-ácido nesta região de pH e sua alta atividade superficial (ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988; FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). A região de pH neutro, onde ocorre a flotação máxima, também corresponde ao valor pKa do ácido oleico e, nesta região, tanto as espécies moleculares quanto as iônicas existem em igual proporção (FUERSTENAU; HAN, 2003; FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

O ácido oleico existe como íons RCOO^- e R(COO)_2^{2-} em valores elevados de pH e como moléculas neutras em baixos valores de pH. O complexo iono-molecular, $(\text{RCOO})_2\text{H}^-$, é formado em regiões de pH médio e, apesar desta espécie contribuir em apenas 0,2% da concentração total de espécies coletoras, a sua atividade superficial foi relatada como sendo de sete ordens de grandeza superiores às do íon oleato e cinco ordens de grandeza superiores do que a da molécula neutra de ácido oleico (ANANTHAPADMANABHAN; SOMASUNDARAN, 1988; FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009). A distribuição de espécies de oleato em uma concentração total de 0,02 mM é apresentada em Figura 27.

Figura 27- Diagrama de distribuição de espécies de ácido oleico vs. pH total em concentração 0,02 mM



Fonte: Adaptado de Fuerstenau, Jameson e Yoon (2009)

A redução da flotabilidade em pH alcalino é explicada pela alta competição entre os íons oleato e hidroxila pelos sítios superficiais da hematita (RAO, 2003). Enquanto, a flotação máxima de óxidos de ferro na região de pH neutro, correspondente ao pKa do ácido oleico,

pode sugerir que a camada adsorvida é composta por espécies neutras e iônicas, onde a molécula neutra se ajusta entre os dois íons carregados e filtram a repulsão um do outro na interface. Sendo assim um sistema de surfactante único, mas existindo na forma neutra e iônica com o mesmo comprimento de cadeia alquílica, a camada adsorvida poderia ser muito compacta, aumentando assim o caráter hidrofóbico da superfície e a flotação (FUERSTENAU; JAMESON; YOON, 2009).

Após a avaliação de pH, seguiu-se para as análises de concentração. A Tabela 10 apresenta os valores de flotabilidade (%F), teor de ferro (%Fe) e recuperação metalúrgica (%RM), em pH 8 e variando-se a concentração de coletor.

Tabela 10- Flotabilidade, Teor de Ferro e Recuperação Metalúrgica de Hematita no Flotado em relação a concentração de coletor

Conc. (mg.L ⁻¹)	Ácido Oleico			Óleo de Palma			Óleo de Soja		
	%F	%Fe	%RM	%F	%Fe	%RM	%F	%Fe	%RM
10	26,83	53,45	27,92	55,44	48,14	51,96	45,62	46,74	41,51
40	81,94	46,47	74,12	74,51	46,26	67,01	66,00	46,82	60,16
80	70,38	46,80	64,13	49,32	49,57	47,60	57,15	48,71	54,20
120	35,82	52,23	36,42	22,08	50,12	21,55	33,55	46,25	30,21

Observa-se que as melhores flotabilidades (Figura 28) para os três coletores testados ocorreram em concentração de 40 mg.L⁻¹ e foram de 81,94% para o oleato, 74,51% óleo de palma saponificado, 66% para óleo de soja saponificado. Já o melhor teor de ferro (Figura 29) se deu em diferentes concentrações, atingindo seu máximo em 10 mg.L⁻¹ para o oleato, com 53,45%; em 120 mg.L⁻¹ para o óleo de palma saponificado, com 50,12%; e em 80 mg.L⁻¹ para o óleo de soja saponificado com 48,71%. Observou-se também que a variação da concentração tem pouca influência no teor, uma vez que entre todos os pontos testados houve pouca oscilação no valor dessa variável. Em termos de recuperação metalúrgica (Figura 30) a melhor concentração para todos os coletores foi de 40 mg.L⁻¹, sendo o oleato o que apresentou o melhor desempenho, com 74,12%, seguido pelo óleo de palma saponificado, com 67,01%, e por fim, o óleo de soja saponificado, com 60,16%. A partir desse valor de concentração, a diminuição do desempenho provavelmente acontece por micelização ou precipitação do surfactante na solução (FUERSTENAU; HAN, 2003). Dessa forma, os bons resultados alcançados validam o potencial dos óleos vegetais empregados nos ensaios como coletores.

Figura 28- Gráfico de Flotabilidade em função da concentração de coletor, em pH 8

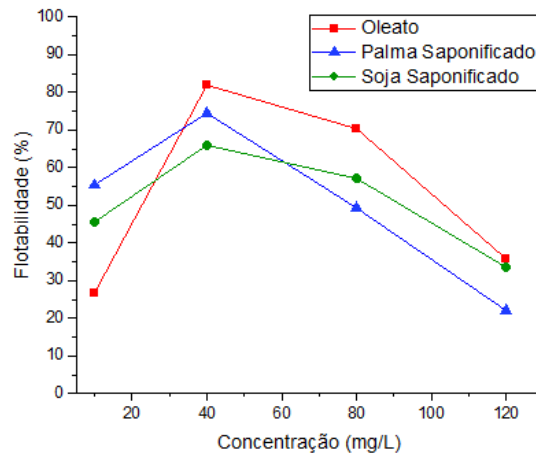


Figura 29- Gráfico de teor de Fe em função da concentração de coletor, em pH 8

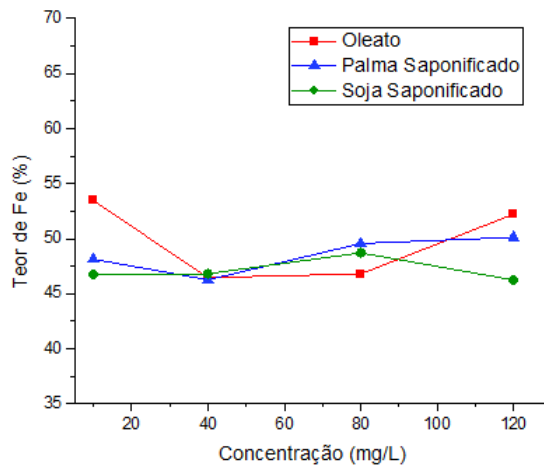
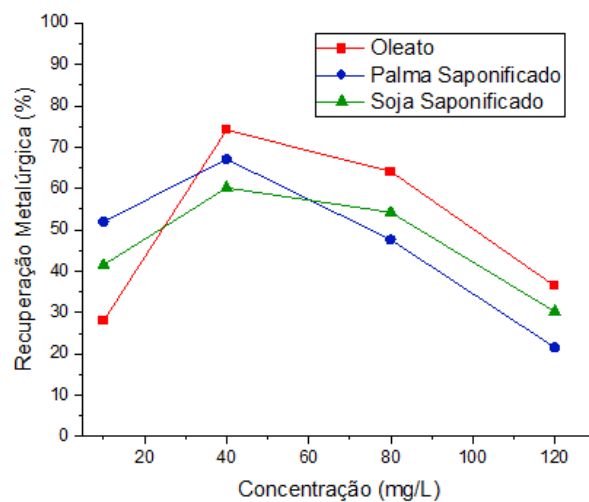


Figura 30- Gráfico de recuperação metalúrgica em função da concentração de coletor, em pH

8



É importante enfatizar que em ensaios de microflotação a recuperação metalúrgica ou flotabilidade máxima não são objetivos iniciais, pois camuflam os contrastes nas condições. Deste modo o objetivo nesta etapa é ter níveis sensíveis a mudanças de condições, dos minerais, ou dos reagentes estudados. A otimização da separação com máxima recuperação é feita em fase final de campanha, usualmente em escala de flotação em bancada (GOMES; LUZ, 2022; MILHOMEM, 2020).

6. CONCLUSÃO

A caracterização das amostras de lama revelou se tratar de um rejeito com teor de aproximadamente 49,24% de ferro majoritariamente em granulometria de partículas ultrafinas. O perfil obtido para os ácidos graxos confirmou o bom estado de conservação dos reagentes, sendo compatível com o esperado pela literatura.

Os ensaios conduzidos revelaram que a utilização de depressor resultou em uma baixa seletividade da dextrina em relação ao quartzo, deprimindo também a hematita e mascarando os resultados. No entanto, quando os depressores foram deixados de lado, observou-se uma elevada recuperação da hematita em um pH neutro, particularmente em um pH de 8, com os ácidos graxos como coletores.

Ao manter o pH constante em 8 e variar as concentrações dos coletores, constatou-se que a concentração de 40 mg.L⁻¹ dos ácidos graxos produziu os resultados mais promissores em termos de flotação. O oleato, o óleo de palma saponificado e o óleo de soja saponificado alcançaram taxas de flotabilidade de 81,94%, 74,51% e 66%, respectivamente, com uma recuperação metalúrgica correspondente de 74,12%, 67,01% e 60,16%.

Os óleos vegetais saponificados como alternativas promissoras como coletores na flotação direta de hematita, visto que conseguiram atingir níveis satisfatórios tanto de flotabilidade quanto de recuperação metalúrgica em comparação com o oleato. Notavelmente, o óleo de palma saponificado se destacou como o mais eficaz entre os óleos testados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALÍ, F. L. **Estabilidade Química de Nanoestruturas Basadas en Óxidos de Hierro**. Mestrado—La Plata: Universidad Nacional de La Plata, 31 mar. 2023.
- ALMEIDA, J. DE F. **Síntese e Caracterização de Dextrinas Esterificadas com Ácido Málico a Partir dos Amidos de Mandioca e Milho**. Mestrado—Campo Mourão: Universidade Tecnológica Federal do Paraná, 2016.
- ALVES, A. M. R. C.; LEITE, J. Y. P.; FRUTUOSO, V. N. DE L. **Flotabilidade da barita usando oleato de sódio e óleo de soja de fritura saponificado**. CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE PESQUISA E INOVAÇÃO. **Anais...**Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, 2018.
- ANANTHAPADMANABHAN, K. P.; SOMASUNDARAN, P. Acid-Soap Formation in Aqueous Oleate Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 122, p. 104–109, mar. 1988.
- ANVISA, A. N. DE V. S. RESOLUÇÃO-RDC Nº 270, DE 22 DE SETEMBRO DE 2005. **Diário Oficial da União**, 22 jul. 2005.
- ANVISA, A. N. DE V. S. INSTRUÇÃO NORMATIVA -IN Nº 87, DE 15 DE MARÇO DE 2021. **Diário Oficial da União**, p. 10, 17 mar. 2021.
- AOCS CD 1-25. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Iodine Value of Fats and Oils**. , 2004.
- AOCS CD 3D-63. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society, Acid Value**. Champaign American Society for Testing and Materials, “Standard Test Method for Hydroxyl Value of Fatty Oils and Acids” ASTM D1957-86., , 2004.
- AOCS OFFICIAL METHOD CD 3A-63. **Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists Society, Saponification Value**. , 2004.
- ARAÚJO, A. DE C. et al. **REVISITANDO AS TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DE FLOTABILIDADE: UMA VISÃO CRÍTICA**. XXI ENTMMME. **Anais...**Natal: 2005.
- ARAÚJO, R. J. C. DE et al. **REAÇÃO DE SAPONIFICAÇÃO: ENSINO DA QUÍMICA CONTEXTUALIZADA E EXPERIMENTAL NO ESTUDO DOS LIPÍDIOS**.
- BARBOSA, L. C. DE A. **Espectroscopia no Infravermelho na Caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Editora UFV, 2007.
- BORGES, A. DE J.; COLLICCHIO, E.; CAMPOS, G. A. A cultura da palma de óleo (Elaeis guineenses Jacq.) no Brasil e no mundo: aspectos agrônômicos e tecnológicos-uma revisão. **Revista Liberato**, p. 65–78, 2016.
- BULATOVIC, S. M. **Handbook of flotation reagents : chemistry, theory and practice**. [Volume 2], **Flotation of gold, PGM and oxide minerals**. Elsevier, 2010.
- CAPPONI, F. et al. **AVANÇOS NA FLOTAÇÃO DE FINOS DE MINÉRIOS SULFETADOS DE COBRE E MOLIBDÊNIO**. XXI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...**Florianópolis: 2004. Disponível em: <<http://www.lapes.ufrgs.br/Laboratorios/lm/Itm.html>>. Acesso em: 19 abr. 2022
- CARNEIRO, A. A. et al. **AVALIAÇÃO DE DIFERENTES POLISSACARÍDEOS COMO DEPRESSORES NA FLOTAÇÃO ANIÔNICA DIRETA DE MINÉRIO FOSFÁTICO ULTRAFINO**. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 19633–19645, 2021.
- CARVALHO, P. S. L. DE et al. Minério de ferro. **Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social**, p. 197–233, mar. 2014.

CELLA, R. C. F. et al. **COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE SOJA REFINADO UTILIZADO EM FRITURA POR IMERSÃO COM ALIMENTOS DE ORIGEM VEGETAL** *Ciênc. Tecnol. Aliment.*

CHAVES, A. P.; FILHO, L. DE S. L.; FERNANDO ALMEIDA BRAGA, P. Flotação. Em: **Tratamento de Minérios**. 6. ed. Rio de Janeiro: Copyright, 2018. p. 404–459.

CODEX ALIMENTARIUS. **Standard for named vegetable oils**. 8. ed. CODEX STAN 210, 1999.

COLLING, A. V. Biodegradação de aminas: recuperação ambiental e viabilidade econômica do processo. **CETEM/MCTIC**, p. 53, 2017.

CORREA, A. S.; SOUZA, T. F.; SANTOS, L. H. **ESTUDO DOS PARÂMETROS PARA CONCENTRAÇÃO MAGNÉTICA DO MINÉRIO DE FERRO DE UMA MINA DO QUADRILÁTERO FERRÍFERO**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...**Belo Horizonte: 8 nov. 2019.

COSTA, D. DA S. **Uso de Óleos Vegetais Amazônicos na Flotação de Minério Fosfático**. Doutorado—Belo Horizonte: Universidade federal de Minas Gerais, jan. 2012.

COSTA, J. L. C. **Seletividade na flotação de minérios ferríferos dolomíticos**. Mestrado—Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2009.

CUNHA, A. M. B. M.; CASTRO, F. F.; FERREIRA, R. C. **PRODUÇÃO MINERAL BRASILEIRA: RESULTADOS ECONÔMICOS, DESENVOLVIMENTO SOCIAL E EXTERNALIDADES NEGATIVAS DA EXPLORAÇÃO DO MINÉRIO DE FERRO EM MINAS GERAIS**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...**Belo Horizonte: nov. 2019.

DIJKSTRA, A. J. Vegetable Oils: Composition and Analysis. **Encyclopedia of Food and Health**, p. 357–364, 1 jan. 2016.

DOURADO, L. Y. O. **Preparação, Caracterização e aplicação de polissulfona sulfonada como catalisador heterogêneo na reação de esterificação do ácido oleico com metanol**. Mestrado—Uberlândia: Universidade Federal de Uberlândia, 21 ago. 2019.

DUARTE, H. et al. Avanços em caracterização de amostras sólidas cristalinas através de Difractometria de Raios-X. **Estação Científica**, v. 3, n. 1, p. 31–45, 2013.

FERNANDES, P. A. **Efeito do Tipo de Éter Amina na Hidrofobicidade do Quartzo no Processo de Flotação Catiônica Reversa de Minério de Ferro**. Mestrado—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, jun. 2017.

FERREIRA, K. C. **POLIACRILAMIDAS COMO CODEPRESSOR NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO**. Doutorado—Belo Horizonte: Universidade Federal de Minas Gerais, 2020.

FERREIRA, K. C.; BIGÃO, L. A. **USO DE AMIDOS MODIFICADOS NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO**. XXVII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...**Belém: out. 2017.

FIGUEIREDO, P. C. DE; CHAVES, A. P. **RECUPERAÇÃO DE PARTÍCULAS MINERAIS FINAS E UL TRAFINAS NO ÂMBITO DA CONCENTRAÇÃO GRAVÍTICA**.

FRANÇA, P. P. DE et al. Influência da dosagem e do tempo de condicionamento de amina na flotação de minério de ferro utilizando a farinha de sorgo como depressor. **Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração**, v. 20, p. e2807, 2023.

FUERSTENAU, M. C.; HAN, K. N. **Principles of mineral processing**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2003.

FUERSTENAU, M. C.; JAMESON, G. J.; YOON, R. H. **Froth flotation: a century of innovation**. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2009.

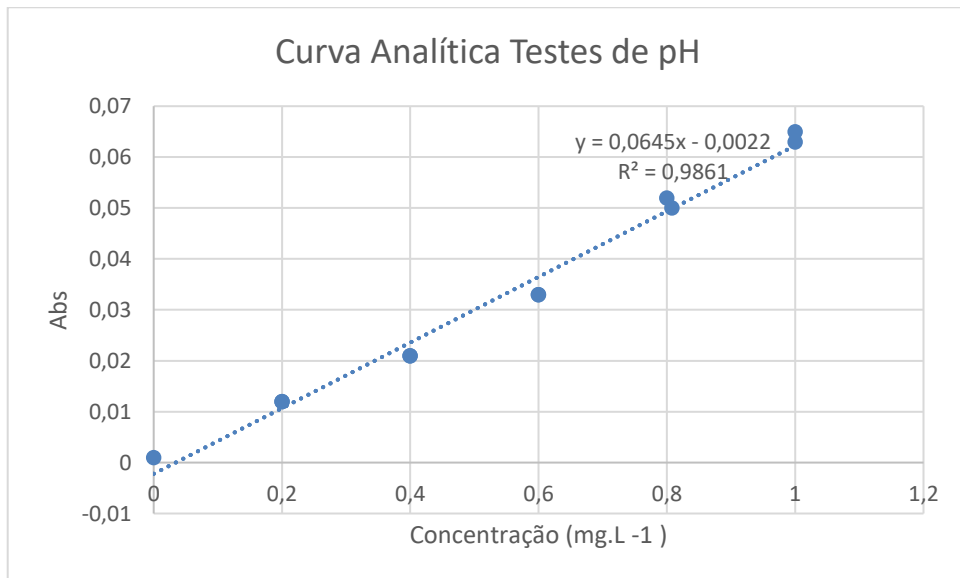
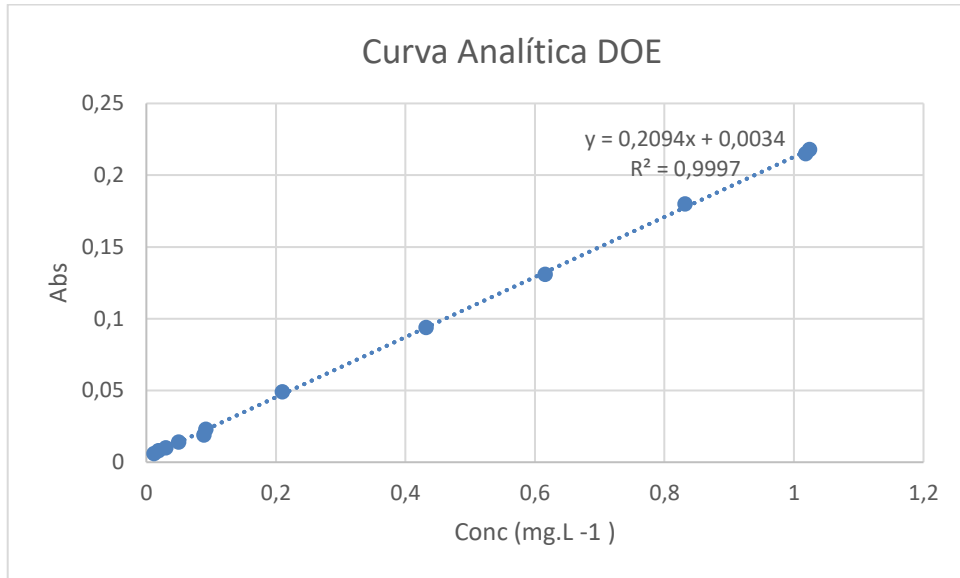
GOMES, B.; LUZ, J. A. M. DA. **Microflotação de hematita e dolomita com coletores de origem vegetal**. XXIX Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa.

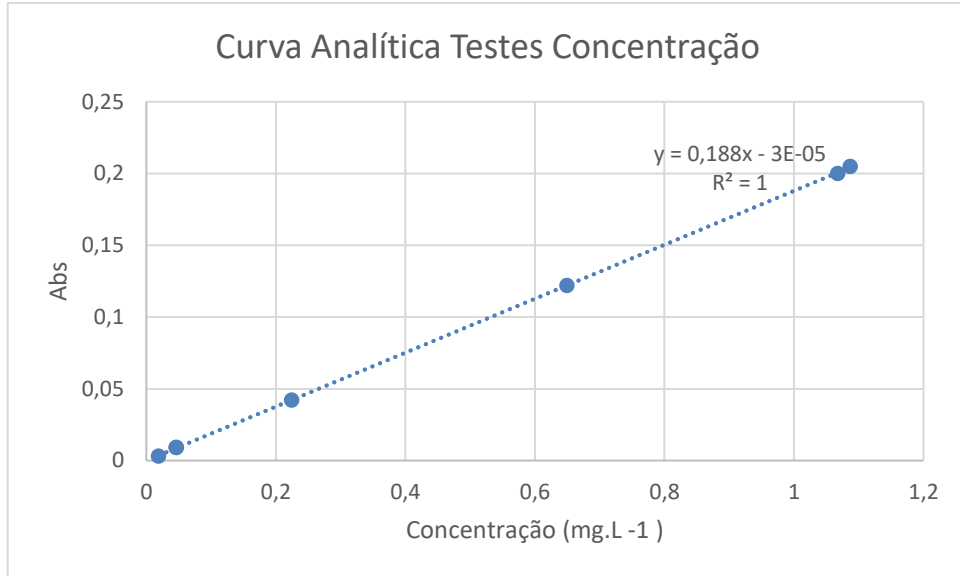
- Anais...**Armação de Búzios, RJ: jul. 2022. Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/366840665>>
- GUIMARÃES, G. C.; LIMA, R. M. F.; OLIVEIRA, M. L. M. DE. Flotação de diferentes tipologias de minério fosfático de Tapira/MG, usando o coletor óleo de soja hidrogenado. **R. Esc. Minas, Ouro Preto**, p. 203–207, jun. 2004.
- IBRAM, I. B. DE M. **Mineração em Números 2022**. , 2023. Disponível em: <<https://ibram.org.br/publicacoes/?txtSearch=&checkbox-section%5B%5D=1236>>. Acesso em: 30 abr. 2023
- IPT, I. DE P. T. **Rejeitos de Mineração**. Disponível em: <https://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=1043>. Acesso em: 19 maio. 2023.
- JÚNIOR, P. G.; SILVA, A. C.; SILVA, E. M. S. INFLUÊNCIA DA VAZÃO DE AR NO ARRASTE HIDRÁULICO EM TUBO DE HALLIMOND. Em: **Coletânea Interdisciplinar em Pesquisa, Pós-Graduação e Inovação - vol. 3**. Editora Edgard Blücher, 2015. p. 187–199.
- JUNQUEIRA, C. M. **Surfactantes como agentes moduladores da partição e formadores de novos sistemas aquosos bifásicos**. Doutorado—Alfenas: Universidade Federal de Alfenas, 29 jul. 2019.
- KOSTER, R. M. et al. Active sites in the clay catalysed dimerisation of oleic acid. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 134, n. 1–3, p. 159–169, 15 set. 1998.
- LAGE, F. C. et al. **Caracterização de ácidos graxos, ésteres metílicos de ácidos graxos e óleos vegetais epoxidados**. XX Congresso Brasileiro de Engenharia Química. **Anais...** Editora Edgard Blücher, Ltda., 11 maio 2014.
- LHAMAS, D. E. L. et al. Craqueamento termocatalítico do óleo de palma bruto em escala piloto utilizando o catalisador carbonato de cálcio. **Brazilian Applied Science Review**, v. 4, n. 3, p. 1029–1039, 2020.
- LOPES, G. M. **FLOTAÇÃO DIRETA DE MINÉRIO DE FERRO**. Mestrado—Ouro Preto: Universidade federal de Ouro Preto, 19 fev. 2009.
- LOPES, G. M.; LIMA, R. M. F. Flotação direta de minério de ferro com oleato de sódio. **Revista Escola de Minas**, v. 62, n. 3, p. 323–329, set. 2009.
- MA, M. Froth Flotation of Iron Ores. **International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing**, v. 1, n. 2, p. 56–61, 31 ago. 2012.
- MACHADO, F. et al. **QUALIDADE DO ÓLEO DE PALMA COMERCIALIZADO EM PELOTAS/RS**.
- MAEDA, J. M. M. **Estudo de caracterização mineral e de reagentes na flotação de minério de ferro**. São Paulo.
- MALENA, R. et al. Mineração Flotação aniônica de rejeito de minério de manganês (Anionic flotation of tailings of manganese ore). **Rev. Esc. Minas**, v. 61, n. 3, p. 337–342, 2008.
- MANDARINO, J. M. G.; ROESSING, A. C.; BENASSI, V. DE T. Óleos: alimentos funcionais. **Embrapa** , p. 91, 2005.
- MAPA, M. DA A. P. E A. **PORTARIA Nº 795, DE 15 DE DEZEMBRO DE 1993**.
- MARIATH, R. M. Estudo das propriedades de polímeros obtidos a partir de derivados de óleo vegetal por técnicas de espalhamento de luz. **Revista da Graduação**, p. 31, 2011.
- MATOS, V. E. DE et al. Analysis of quartz floatability using design of experiments. **Revista Escola de Minas**, v. 72, n. 3, p. 501–506, 1 jul. 2019.
- MILHOMEM, F. D. O. **Cinética de Flotação no Sistema Hematita e Quartzo com uso de Óleos Vegetais**. Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2020.
- MILHOMEM, F. DE O.; GOMES, B. DE O.; LUZ, J. A. M. DA. Microflotação de hematita e quartzo com óleo de manga. **Revista Cereus**, v. 14, n. 1, 2022.
- MIRANDA, D. L. R. T. **Catalisadores anfífilicos de NbO 2 OH suportados em vermiculita aplicados à reação de cetalização e esterificação**. Mestrado—João Pessoa: Universidade Federal da Paraíba, jul. 2019.

- MONTE, M. B. DE M.; PERES, A. E. C. Química de Superfície na Flotação. Em: LUZ, A. B. DA; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. (Eds.). **Tratamento de Minérios**. 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MC, 2010. p. 399–461.
- MONTEAVARO, L. L. **Poliuretanas a partir de Polióis de Óleo de Soja**. Mestrado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, abr. 2005.
- MOURA, G. et al. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE SOJA COMERCIALIZADOS EM SUPERMERCADOS VAREJISTAS. **Revista Ciência e Saúde Online**, v. 2, n. 2, p. 11–14, 2017a.
- MOURA, G. DOS S. et al. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ EM ÓLEOS DE SOJA COMERCIALIZADOS EM SUPERMERCADOS VAREJISTAS DETERMINATION OF THE ACIDITY INDEX IN SOYBEAN OILS MARKETED IN RETAILER SUPERMARKETS.
- NAGARAJ, D. R. Minerals Recovery and Processing. Em: **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**. Wiley, 2005.
- NAGARAJ, D. R.; SOMASUNDARAN, P. The Chemistry and Application of Chelating or Complexing Agents in Minerals Separations. **Reagents in mineral technology**, p. 257–334, 2018.
- NASCIMENTO, B. Z.; COSTA, A. P. O. Hydroxylation of sunflower, corn and crambe oils and chemical characterization of the obtained vegetable polyols. **Revista Materia**, v. 25, n. 3, p. 1–11, 2020.
- NASCIMENTO, D. R. **FLOTAÇÃO ANIÔNICA DE MINÉRIO DE FERRO**. Mestrado—Ouro Preto: Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, 22 abr. 2010.
- NASCIMENTO, D. R.; SOUZA, T. F.; LIMA, R. M. F. FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO COM OLEATO DE SÓDIO E SILICATO DE SÓDIO. **HOLOS**, v. 4, p. 110–117, 14 ago. 2014.
- NETO, J. **Saponificação de Gorduras**. Disponível em: <http://www.profjoaoneto.com.br/pratica/saponificacao_gorduras.htm>. Acesso em: 24 maio. 2023.
- NETO, O. DE M. M. et al. Physical and Rheological Study of Asphalt Binders with Soybean Oil Sludge and Soybean Oil Sludge Fatty Acid. **Waste and Biomass Valorization**, v. 14, n. 6, p. 1945–1967, 1 jun. 2023.
- NEUPPMANN, P. H. **SEPARAÇÃO MAGNÉTICA DE USTULADO DE MINÉRIO HEMATÍTICO**. TCC—Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 2016.
- NUNES, A. P. L.; PERES, A. E. C. Reagentes depressores de carbonatos: uma revisão. **CETEM**, p. 47, 2011.
- NUNES, T. C. **Otimização dos parâmetros da flotação de minério de ferro utilizando metodologia de superfície de resposta**. Mestrado—Itabira: Universidade Federal de Itajubá, 13 nov. 2019.
- OLIVEIRA, D. R. et al. FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE COBRE DA MINA DO SOSSEGO COM USO DE ÓLEO DE PALMA COMO AUXILIAR DE COLETOR. XXVI Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...Poços de Caldas**: 18 out. 2015.
- OLIVEIRA, J. A. DE; LUZ, J. A. M. DA; FERREIRA, E. E. Grau de saponificação de óleos vegetais na flotação seletiva de apatita de minério carbonatítico. **Rem: Revista Escola de Minas**, v. 59, n. 4, p. 385–390, dez. 2006.
- PIMENTA, R. M.; LUIZ, J. V.; SANTOS, E. P. DOS. ÓLEO DA POLPA DE MACAÚBA COMO COLETOR ALTERNATIVO NA FLOTAÇÃO SELETIVA ENTRE APATITA E CALCITA DE ORIGEM SEDIMENTAR. **Tecnologia em Metalurgia Materiais e Mineração**, v. 16, n. Especial, 2019.

- PINHEIRO, M. F. **Desenvolvimento de protótipo gerador de micro e nanobolhas para processo de flotação associado ao desenvolvimento de depressor a base de amido modificado**. Mestrado—Ouro Branco: Universidade Federal de São João del-Rei, 2022.
- RAO, S. R. **Surface Chemistry of Froth Flotation**. 2. ed. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. v. 1
- RESENDE, T. M. DE. **RESENDE USO DE BIOPOLÍMERO SUSTENTÁVEL COMO DEPRESSOR SELETIVO DA HEMATITA NA FLOTAÇÃO DE MINÉRIO DE FERRO**. Mestrado—Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 16 ago. 2013.
- ROCHA, G. M. **Avaliação de depressores na flotação de rejeito de minério de ferro**. Mestrado—Ouro Preto: Universidade federal de Ouro Preto, 2017.
- ROCHA, G. M. **FLOTAÇÃO CATIONICA REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO COM AMIDA-AMINA**. Doutorado—Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, 27 set. 2021.
- SANTOS, E. P. DOS. **Alternativas para o tratamento de ultrafinos de minério de ferro na mina do Pico/MG por flotação em coluna**. Doutorado—Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2010.
- SANTOS, G. O. et al. **FLOTABILIDADE DA APATITA EMPREGANDO ÓLEO DE PATAUÁ E OLEATO DE SÓDIO COMO COLETORES**. XXVIII Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa. **Anais...**Belo horizonte: 8 nov. 2019.
- SILVA, D. L.; FERREIRA, M. C.; SCOTTI, M. R. O maior desastre ambiental brasileiro: de Mariana (MG) a Regência (ES). **Arquivos do Museu de História Natural e Jardim Botânico da UFMG**, v. 24, n. 1/2, p. 136–158, 2015.
- SILVA, J. P. P. DA. **Mecanismo de ação do silicato de sódio como depressor em flotação**. Mestrado—Recife: Universidade Federal de Pernambuco, 2011.
- SILVA, L. S. S.; LUZ, J. A. M.; MILHOMEM, F. O. **COTEJANDO TUBO DE HALLIMOND COM CÉLULA DE FUERSTENAU**.
- SILVA, T. et al. **APLICAÇÃO DO ÓLEO DE PEQUI COMO REAGENTE COLETOR NA MICROFLOTAÇÃO DE APATITA**. II Seminário de Integração: Mestrado Profissional em Áreas Interdisciplinares de Inovação. **Anais...**Goiânia : Enciclopédia Biosfera, nov. 2014.
- SILVA, T. F. V. **Influência do método de saponificação na microflotação em tubo de Hallimond de apatita utilizando óleo da castanha de macaúba**. Catalão.
- SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. 8. ed. São Paulo: Thomson, 2007.
- SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5. ed. Porto Alegre: Bookman Companhia, 2002.
- TAVARES, M. F. M. Eletroforese capilar: conceitos básico. **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 173–181, 1996.
- TORRES, M. A. **FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO PROVENIENTE DO DEPÓSITO JAMBREIRO DA REGIÃO DE GUANHÃES-MG**. Trabalho de Conclusão de Curso—Araxá: Centro Federal de Educação Tecnológica, 2015.
- VALÉRIO, R. M. **Flotação direta de minério de ferro dolomítico**. TCC—Ouro Preto: Universidade Federal de Ouro Preto, fev. 2023.

ANEXOS

Anexo A – Curvas Analíticas Espectrometria



Anexo B – Análises de Variância

Análise de Variância para Teor de Fe (%) versus Blocos; pH; Coletor; Depressor

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	11	131,741	11,9764	1,24	0,391
Blocos	2	48,173	24,0864	2,48	0,145
Linear	3	33,055	11,0182	1,14	0,391
pH	1	3,927	3,9266	0,41	0,542
Coletor	1	28,891	28,8910	2,98	0,123
Depressor	1	0,237	0,2369	0,02	0,880
Quadrado	3	26,410	8,8034	0,91	0,479
pH*pH	1	17,182	17,1818	1,77	0,220
Coletor*Coletor	1	0,604	0,6044	0,06	0,809
Depressor*Depressor	1	6,774	6,7739	0,70	0,427
Interação com 2 Fatores	3	24,103	8,0344	0,83	0,514
pH*Coletor	1	5,852	5,8520	0,60	0,460
pH*Depressor	1	12,234	12,2342	1,26	0,294
Coletor*Depressor	1	6,017	6,0169	0,62	0,453
Erro	8	77,545	9,6931		
Falta de ajuste	5	46,171	9,2342	0,88	0,580
Erro puro	3	31,374	10,4579	*	*
Total	19	209,286			

Análise de Variância para Flotabilidade (%) versus Blocos; pH; Coletor; Depressor

Fonte	GL	SQ (Aj.)	QM (Aj.)	Valor F	Valor-P
Modelo	11	3466,52	315,14	1,56	0,268
Blocos	2	1296,17	648,09	3,22	0,094
Linear	3	1637,53	545,84	2,71	0,115
pH	1	1593,17	1593,17	7,91	0,023
Coletor	1	30,09	30,09	0,15	0,709
Depressor	1	14,27	14,27	0,07	0,797
Quadrado	3	356,59	118,86	0,59	0,639
pH*pH	1	58,16	58,16	0,29	0,606
Coletor*Coletor	1	287,41	287,41	1,43	0,267
Depressor*Depressor	1	47,44	47,44	0,24	0,641
Interação com 2 Fatores	3	176,22	58,74	0,29	0,831
pH*Coletor	1	20,50	20,50	0,10	0,758
pH*Depressor	1	122,79	122,79	0,61	0,457
Coletor*Depressor	1	32,93	32,93	0,16	0,697
Erro	8	1612,02	201,50		
Falta de ajuste	5	1246,79	249,36	2,05	0,295
Erro puro	3	365,22	121,74	*	*
Total	19	5078,54			