

INFLUÊNCIA DO GRAU DE GELATINIZAÇÃO DO AMIDO DE MILHO NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO REVERSA DE MINÉRIO DE FERRO

Ana Caroline de Souza ¹
Douglas Geraldo Magalhães ¹

Resumo

A aplicação do amido de milho como depressor de óxidos e hidróxidos de ferro carece de estudos de otimização em termos de gelatinização. O objetivo deste estudo foi avaliar o grau de gelatinização dos grânulos de amido submetidos à gelatinização pela adição de soda cáustica (NaOH), definindo a relação amido/soda e o tempo de gelatinização ideais. Foram utilizadas amostras de minério de ferro obtidas por amostragem da alimentação da flotação convencional. As metodologias utilizadas foram: análise de fotomicrografias, avaliação da análise química dos produtos de flotação em bancada, soda livre e concentração de amido nas soluções gelatinizadas. Na primeira etapa, foram preparadas soluções gelatinizadas com proporções de 1/1 a 10/1. A proporção de 4/1 apresentou recuperação metalúrgica igual a 89,08% e teor de sílica no concentrado de 2,81%, que se enquadraram na meta estabelecida como referência, apesar da presença de alguns grânulos insolúveis. Na segunda etapa, as soluções foram preparadas com 0 a 30 minutos na primeira diluição. O ensaio de 15 minutos na primeira diluição obteve resultados satisfatórios em termos de qualidade do concentrado (2,30%) e recuperação metalúrgica igual a 89,17%.

Palavras-chave: Flotação; Amido de milho; Gelatinização; Fotomicrografia.

THE INFLUENCE OF GELATINIZATION DEGREE OF CORN STARCH IN THE PROCESS OF REVERSE CATIONIC FLOTATION OF IRON ORE

Abstract

There is a certain lack of optimization studies about the use of corn starch as a depressant of oxides and hydroxides of iron in terms of gelatinization. This work has as aim the evaluation of gelatinization degree of the starch granules subjected to gelatinization by addition of caustic soda, analyzing photomicrographs, results of flotation tests and free soda in order to determine the starch/soda ratio and gelatinization time optimum. The methodologies used were: photomicrographs analysis, evaluation of the chemical analysis of the flotation products countertops, free soda and concentration of starch in gelatinized solutions. In the first step, gelatinized solutions were prepared with proportions of 1/1 to 10/1. The proportion of 4/1 presented metallurgical recovery equal to 89.08% and silica 2.81% of the concentrate, that met the goal set as a reference, although the presence of some insoluble granules. In the second stage, the solutions were prepared with from 0 to 30 minutes in the first dilution. The assay of 15 minutes in the first dilution obtained satisfactory results in terms of quality of the concentrate (2.30%) and metallurgical recovery equal to 89.17%.

Keywords: Flotation; Corn starch; Gelatinization; Photomicrograph.

1 INTRODUÇÃO

A flotação catiônica reversa é a técnica de concentração mais empregada para o tratamento dos minérios de ferro, que utiliza a eteramina como coletor do quartzo e o amido de milho e mandioca como depressor de óxidos e hidróxidos de ferro [1].

Devido ao alto consumo e desembolso com o amido na flotação, vários estudos estão sendo realizados sobre a aplicação de reagentes alternativos como depressores. Porém,

poucos são os trabalhos que abordam o aperfeiçoamento da utilização do próprio amido de milho no que diz respeito à preparação e processo de gelatinização. Costa et al. [2] verificaram o aperfeiçoamento da gelatinização por efeito térmico utilizando água de processo aquecida.

Esse trabalho tem como objetivo analisar o comportamento do amido de milho como depressor do

¹Faculdade de Engenharia, Universidade do Estado de Minas Gerais – UEMG, João Monlevade, MG, Brasil. E-mail: acaroline.souza@outlook.com.br



minério de ferro, através de fotomicrografias, soda livre e ensaios de flotação. Procurou-se identificar também a influência da variação da relação amido/soda e do tempo de gelatinização, vislumbrando a complementação da energia da reação química pela energia mecânica de uma agitação efetiva.

1.1 Revisão da Literatura

O depressor mais utilizado para óxidos e hidróxidos de ferro dos minérios brasileiros é o amido, um polissacarídeo orgânico natural [1]. A eficiência e a seletividade do amido são diferentes para cada fonte botânica e variam com o tamanho das cadeias, grau de ramificação, pH da polpa e método de preparação. As principais fontes botânicas para extração do amido empregado na flotação de minério de ferro são o milho e mandioca.

O amido é um polímero natural e é composto basicamente por cadeias de amilose e amilopectina, ambas são macromoléculas formadas por unidades de D-glicose [3]. Essas macromoléculas, amilose e amilopectina, estão associadas entre si por ligações de hidrogênio sempre que se encontram paralelas entre si. Desta forma, aparecem zonas alternadas com associações mais fracas e mais fortes, amorfas e cristalinas, respectivamente que proporcionam uma das propriedades mais importantes do amido, a insolubilidade.

Reis [4] comenta que para a aplicação do amido como reagente na flotação é necessário submetê-lo a um processo de transformação irreversível da estrutura e da ordem molecular, denominado gelatinização. O autor também enumera dois processos distintos de gelatinização: por efeito térmico e por adição de hidróxido de sódio (NaOH ou nome comercial: soda cáustica), sendo o último processo normalmente utilizado na indústria mineral devido à necessidade de adequação do pH ideal da polpa para flotação. No desenvolver do trabalho será utilizado o nome comercial soda cáustica para se referir ao hidróxido de sódio.

Os grânulos de amido naturais, quando observados em microscópio óptico de luz polarizada, apresentam a birrefringência e a típica “cruz de malta” que fornecem a evidência dos diferentes graus de cristalinidade da estrutura do amido pela refração das regiões cristalinas [5]. Quando submetidos ao processo de gelatinização, os grânulos sofrem a perda da birrefringência, perda da cruz de malta e o inchamento, apresentando diâmetros muito maiores do que os grânulos que não sofreram gelatinização [3] (Figura 1).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Reis [4] considera que duas variáveis são responsáveis pela otimização das condições de gelatinização do amido: a quantidade de soda adicionada e o tempo de reação.

A primeira etapa da metodologia teve como objetivo determinar a proporção de amido/soda ideal. Nessa etapa, foram preparadas as soluções de amido de milho gelatinizado

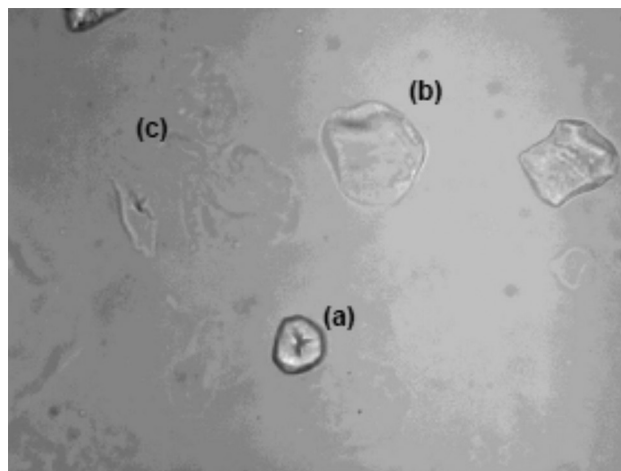


Figura 1. Fases da gelatinização (aumento de 500x) (a) o grânulo não sofreu qualquer reação; em (b) o grânulo em início de gelatinização; (c) o grânulo rompido se solubilizando na solução.

com distintos graus de gelatinização, ou seja, diferentes proporções entre amido e soda cáustica, fixando o tempo de preparação padrão do Laboratório de Controle de Processos da Samarco Mineração S.A. Com essas soluções foram realizados ensaios de flotação em bancada. Uma alíquota de todas as soluções foi utilizada na determinação da soda livre e concentração de amido e outra alíquota para a análise microscópica da gelatinização.

A segunda etapa envolveu a preparação de soluções de amido com a proporção ótima encontrada na primeira etapa da metodologia, variando-se o tempo de preparação. Essas soluções foram submetidas aos mesmos ensaios da primeira etapa.

No Laboratório de Controle de Processos da Samarco foram realizadas a preparação da amostra padrão, dos reagentes utilizados e os ensaios de flotação. A determinação da soda livre e concentração das soluções de amido foram feitas no Laboratório Químico da Samarco. Todas as soluções foram observadas em microscópio óptico de luz refletida, alocado no Concentrador II na unidade Germano no município de Ouro Preto, MG.

2.1 Composição e Preparação das Amostras

Foi utilizada a amostra de minério padrão para realização de ensaios de flotação do Laboratório de Controle de Processos. Essa amostra foi composta pela alimentação da flotação convencional do Concentrador I da Samarco no período de um ano.

2.2 Preparação da Solução de Amido de Milho Gelatinizado

Foi utilizado na preparação das soluções o griz de amido de milho, sob as seguintes condições (Tabela 1).

Para se definir as proporções utilizadas na primeira etapa da metodologia, fixou-se a proporção adotada pela

Samarco (5,3/1) e variou-se, para mais e para menos, as relações entre amido e soda cáustica, conforme a Figura 2.

A preparação das soluções para a segunda etapa da metodologia também seguiu as condições apresentadas na Tabela 1, exceto no que se refere ao tempo da primeira diluição, variando-se conforme a Figura 3. Nessa etapa foi usada a relação ideal determinada na etapa anterior.

2.3 Ensaios de Flotação em Bancada

Os ensaios de flotação catiônica reversa em bancada foram realizados em célula mecânica do laboratório, modelo Wenco®, série 52254-50/60, rotação de 1300 rpm e com cuba de 2.400 mL de volume.

Utilizou-se água recirculada da barragem de Santarém. Após a adição de amido gelatinizado, o pH da flotação não excedeu o valor de 10,5 recomendado por Taggart [6] para a operação de flotação reversa de minério de ferro. A metodologia utilizada para a realização dos testes de flotação está descrita na Tabela 2.

A fim de assegurar a confiabilidade dos resultados, os ensaios de flotação foram realizados em duplicata. Os resultados do teste e da replicata foram bastante similares em termo de teores de concentrado e rejeito, e por isso foram consideradas as médias entre os valores obtidos.

Os produtos da flotação foram analisados quimicamente pelo equipamento espectrofotômetro de emissão ótica com plasma para os teores de sílica e os teores de ferro por titulação de oxi-redução.

2.4 Determinação de Soda Livre e Concentração de Amido

A determinação de soda livre das soluções de amido gelatinizado foi realizada por titulação com fenolftaleína e HCl. A determinação da concentração de amido foi feita por pesagem inicial e após a secagem, considerando a diferença entre os resultados.

2.5 Análise Microscópica das Soluções de Amido

Para a realização das fotomicrografias foi utilizado o microscópio óptico de luz polarizada da marca Zeiss®, modelo Imager.M2m com platina motorizada e capacidade de aumento de até 1000 vezes. Um computador acoplado

ao microscópio utiliza o software AxioVision 4.8 da marca Zeiss® para a captura das imagens.

Cada uma das amostras foi disposta em uma lâmina para microscopia de vidro lapidado. Em seguida, foram feitas as observações da gelatinização do amido e realizadas as micrografias com aumento de 100 vezes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Determinação da Relação Ideal entre Amido e Soda Cáustica

Diante dos resultados obtidos, observa-se uma ligeira tendência de aumento do teor de sílica no concentrado à medida que aumenta a relação amido/soda, conforme

Tabela 1. Condições da preparação das soluções de amido gelatinizado

Tipo de amido	Gritz de amido de milho
Umidade do amido	10%
Concentração da solução na primeira diluição	10%
Tempo de preparação (primeira diluição)	15 minutos
Concentração da solução de amido na segunda diluição	1%
Tempo de preparação (segunda diluição)	10 minutos
Relação amido/soda	1/1 a 10/1
Concentração da solução de soda cáustica	50%
Tipo de agitador	Mecânico
Rotação do agitador	1200rpm

Tabela 2. Condições para os testes de flotação em bancada

	pH	10,5
Massa de minério		1500g
%Sólidos		50%
Dosagem Amido		400g/t
Concentração Amido		1%
Tempo de condicionamento amido		5 minutos
Concentração soda cáustica		50%
Dosagem eteramina		65g/t
Concentração eteramina		1%
Tempo de condicionamento eteramina		1 minuto
Tempo flotação		3 minutos

Preparação das soluções com tempo padrão (Proporção Amido/Soda Cáustica)

1/1 2/1 3/1 4/1 5/1 6/1 7/1 8/1 9/1 10/1

Figura 2. Relações utilizadas na preparação das soluções de amido gelatinizado.

Preparação das soluções com proporção ótima (minutos)

0 min 1 min 5 min 10 min 15 min 20 min 25 min 30 min

Figura 3. Tempos utilizados na preparação das soluções de amido gelatinizado – primeira diluição.

observado na Figura 4. A recuperação metálica variou pouco, numa faixa entre 88,5% e 89,1%.

A relação 1/1 obteve recuperação mais baixa, devido a elevação do pH depois da adição do amido gelatinizado, atingindo pH 11,32. Esse fato pode ser explicado pela neutralização do coletor em função do pH explicado por Almeida [7]. Na faixa de pH 9 a 11 a eteramina permanece tanto na forma iônica (forma responsável pela adsorção na superfície dos minerais) quanto na forma molecular. Nos valores de pH superiores a 11, a amina está predominantemente na forma molecular o que favorece a formação de espuma através da adsorção da amina molecular na interface líquido/gás. Já em termos de seletividade de Gaudin, a relação 2/1 atingiu o maior valor entre os ensaios realizados, pois obteve o menor teor de sílica no concentrado, seguido pela relação 4/1 que obteve teor de ferro no rejeito relativamente mais baixo (Figura 4).

Nas operações industriais da Samarco, normalmente o amido é preparado numa proporção amido/soda entre 5/1 e 6/1 em sua rotina operacional. De acordo com os resultados apresentados, houve redução de 8% no índice de seletividade entre as relações 5/1 e 6/1. Portanto, resultados de seletividade, qualidade de concentrado e recuperação metálica foram mais satisfatórios trabalhando numa relação entre 4/1 e 5/1 do que entre 5/1 e 6/1.

Na Figura 5, pode-se observar que o amido gelatinizado na proporção 2/1 teve pouca presença de grumos: grânulos não gelatinizados resistentes e insolúveis. Tal fato ressalta

que o amido já se encontra completamente gelatinizado, ou seja, houve o rompimento da estrutura cristalina do amido, possibilitando que as cadeias de amilose e amilopectina adsorvam na superfície dos minerais. No entanto, para essa proporção deve haver um custo maior em relação ao consumo de soda cáustica, sendo frequentemente inviável. Na proporção 5/1 ainda existem alguns grânulos não gelatinizados e uma fração pequena em início de gelatinização. E ao se comparar as proporções de 5/1 e 10/1 fica evidente que na primeira solução há presença maior da fração em fase de início de gelatinização e na segunda de grânulos insolúveis.

Nas operações industriais da Samarco, normalmente o amido é preparado em uma proporção amido/soda de 5,3/1. De acordo com os dados apresentados, houve redução de 8% no índice de seletividade entre as relações 5/1 e 6/1. Portanto, resultados de seletividade, qualidade de concentrado e recuperação metálica são mais satisfatórios trabalhando numa relação entre 4/1 e 5/1 do que entre 5/1 e 6/1. Portanto, definiu-se que a proporção 4,5/1 foi a mais favorável em termos de resultados de qualidade, recuperação, seletividade do processo e viabilidade econômica.

Outro aspecto relevante é a soda livre. Industrialmente trabalha-se numa faixa de 0,9 a 1,1 para o amido de milho. Para valores menores que 0,9 há indícios de que o amido não se gelatiniza e para valores maiores que 1,1 há sobra de soda na solução. Nos testes realizados em escala de bancada, agitando-se vigorosamente a solução, a soda livre alcançou 0,13 nas maiores relações de amido/soda (entre 7/1 e 10/1).

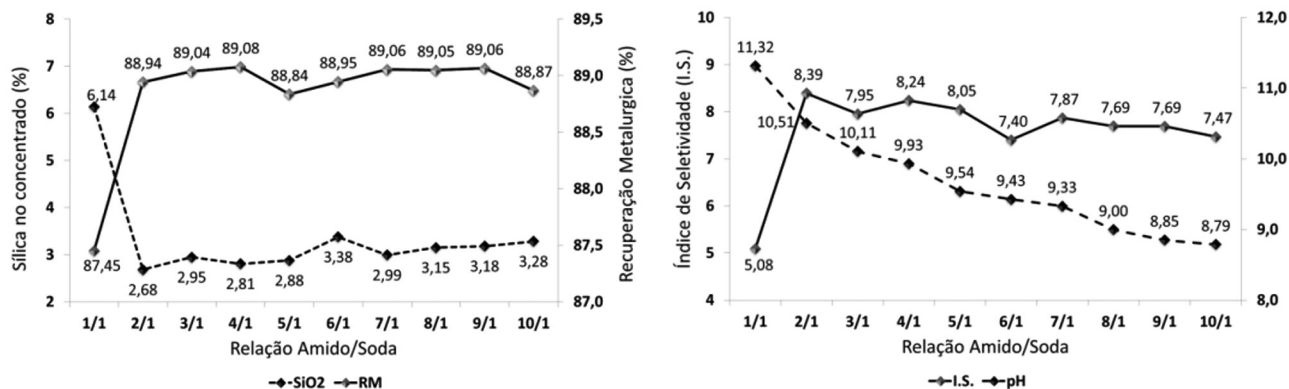


Figura 4. (a) Teor de sílica no concentrado e recuperação metalúrgica; (b) Índice de Seletividade de Gaudin e pH com a adição de amido.

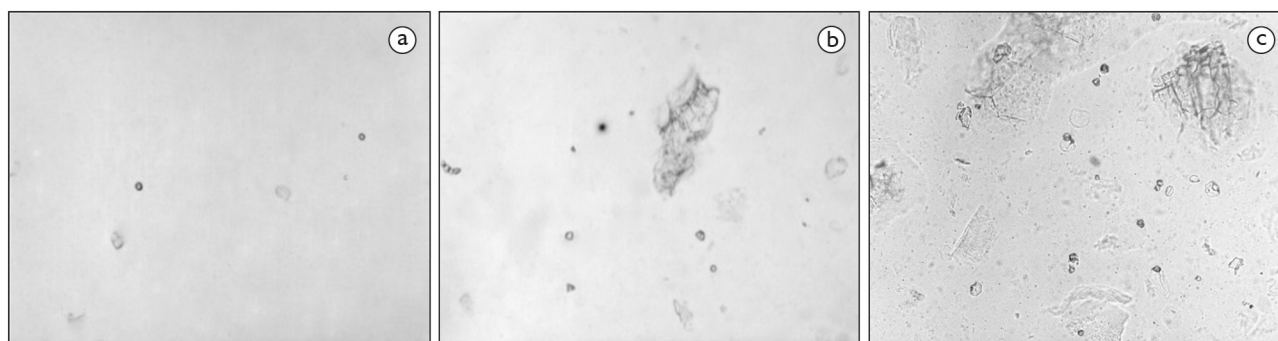


Figura 5. Fotomicroscopia da solução de amido gelatinizado com relação entre amido/soda de (a) 2/1; (b) 5/1; (c) 10/1 com aumento de 100 vezes.

3.2 Determinação do Tempo Ideal de Preparação

Após definir a relação ideal entre amido e soda cáustica (4,5/1), optou-se por variar os tempos da primeira diluição e manter-se o tempo padrão da segunda diluição, uma vez que a reação da gelatinização ocorre predominantemente na primeira e a segunda é apenas para homogeneizar a solução.

A soda livre confirmou o valor obtido na primeira etapa da metodologia e manteve-se constante para todos os tempos de gelatinização. Logo, ela não traduziu o grau de gelatinização do amido para a mesma relação, variando-se o tempo de preparação. Ao observar a Figura 6 percebe-se que para a solução sem a primeira diluição os grânulos permanecem praticamente intactos na solução, enquanto que para o tempo padrão de preparação há presença de poucos grânulos insolúveis.

Os resultados apresentados demonstraram que os teores sílica no concentrado mantiveram praticamente constantes e relativamente mais baixos do que os ensaios para determinação do tempo ideal de preparação (Figura 7).

No ensaio de flotação que utilizou a solução sem agitação na primeira diluição, a eteramina conseguiu realizar muito bem o seu papel, carregando maior volume de sílica para o rejeito (2,07%), resultando no menor teor de sílica no concentrado e maior I.S. entre os ensaios realizados, uma vez que o índice representa a seletividade no concentrado (9,55). No entanto, houve um maior arraste de ferro, reduzindo consideravelmente a recuperação metalúrgica.

No ensaio que utilizou a solução com tempo de preparação de 25 minutos da primeira diluição obteve-se o teor de sílica de 2,15%, o mais baixo entre os concentrados (exceto o ensaio sem agitação na primeira diluição), boa recuperação metalúrgica (superior a 86%) e o segundo maior I.S. (9,26). Resultado semelhante foi encontrado por Reis [4] que obteve melhores resultados com 30 minutos de agitação vigorosa. Porém, esse tempo de 25 minutos (totalizando 35 minutos) não é praticável tanto industrialmente quanto laboratorialmente. O primeiro devido ao arranjo das instalações industriais atuais que não permitem uma operação com tempo superior a 20 minutos para condicionamento.

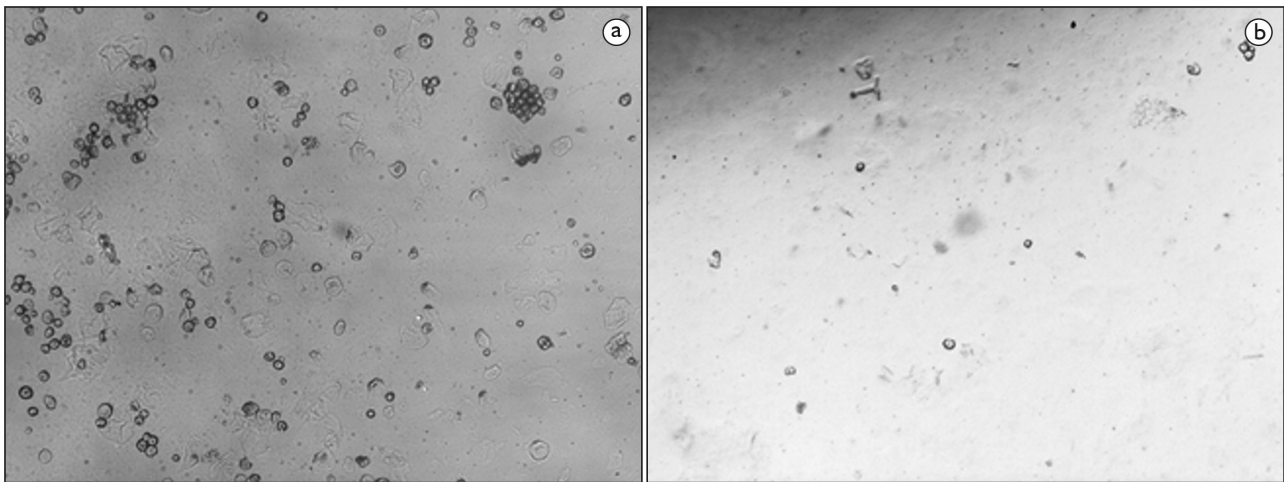


Figura 6. Fotomicrografia da solução de amido gelatinizado (a) sem agitação na primeira diluição; (b) com tempo padrão com aumento de 100 vezes.

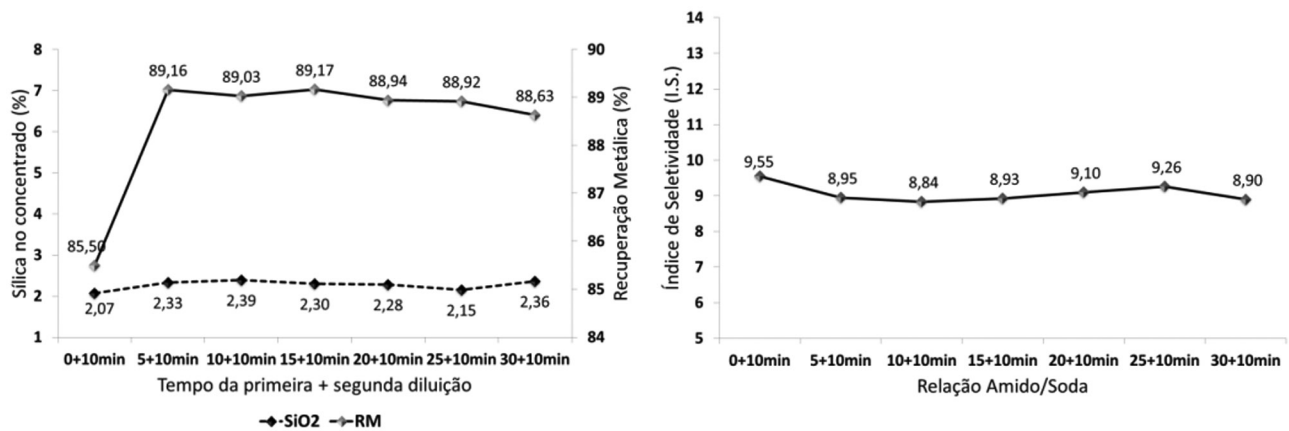


Figura 7. (a) Teor de sílica no concentrado e recuperação metalúrgica; (b) Índice de Seletividade de Gaudin.

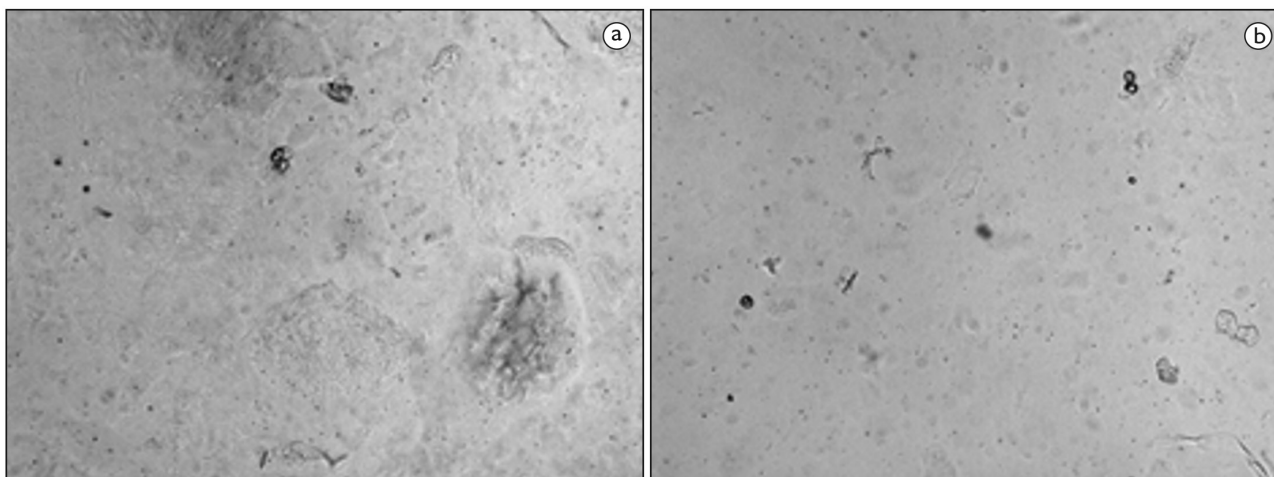


Figura 8. Fotomicrografia da solução de amido gelatinizado (a) com tempo de 15 minutos na primeira diluição; (b) com tempo de 5 minutos na primeira diluição (aumento de 100 vezes).

Com relação ao laboratório a necessidade de uma maior produtividade torna inviável a utilização desse tempo.

O tempo de 5 minutos na primeira diluição obteve um resultado com pequena perda na qualidade, ou seja, houve um incremento de %SiO₂ no concentrado e redução da recuperação metalúrgica e I.S. se comparado com o melhor resultado obtido. Todavia, não foi uma perda significativa já que se enquadra nos resultados de referência, sendo a mais recomendada para a gelatinização do amido. Na análise microscópica a solução com 5 minutos na primeira diluição tem maior porção de amido em início de gelatinização do que na solução preparada com tempo superior. No entanto, em ambas as soluções há presença de poucos grânulos insolúveis, como pode ser observado na Figura 8.

4 CONCLUSÕES

A microscopia óptica mostrou-se uma ferramenta interessante para análise do grau de gelatinização do amido ao indicar a presença de grumos, grânulos não gelatinizados e grânulos em processo de gelatinização. A presença ou não de grânulos não rompidos ou inchados varia de acordo com a relação entre amido/soda e tempo de reação, indicando que a gelatinização é mais bem sucedida com maiores participações de soda (proporção inferior ou igual a 5/1).

REFERÊNCIAS

- 1 Leja J. Surface chemistry of froth flotation. New York: Plenum Press; 1981.
- 2 Costa AB, Paula MC, Moreira WR, Assis NS. Influência da temperatura da água na gelatinização de amido de milho para o processo de concentração por flotação de minério de ferro. In: Anais do 43º Seminário de Redução de Minério de Ferro e Matérias-primas; 2013 Setembro 1-4; Belo Horizonte, Brasil. Belo Horizonte: ABM; 2013. p. 1184-1194.

O amido atua na seletividade do processo de flotação que é influenciado pelo estado de liberação das cadeias de amilose e amilopectina. Resultados satisfatórios em termos de qualidade do concentrado, recuperação e I.S foram alcançados trabalhando numa relação entre 4/1 e 5/1 do que entre 5/1 e 6/1, indicando que uma relação 4,5/1 foi a mais favorável. Pois, embora ainda existam alguns grânulos não gelatinizados, houve um equilíbrio entre a qualidade da flotação e o consumo de soda cáustica.

O tempo padrão de 15 minutos para a primeira diluição e de 10 minutos para a segunda foi o mais recomendado, pois alcançou resultados satisfatórios, pelos mesmos motivos acima citados.

A presença da agitação efetiva (acima de 1000rpm) na preparação das soluções em laboratório reforçou que a energia química para a quebra das ligações intermoleculares do amido pode ser complementada pela energia mecânica fornecida pela agitação.

Agradecimentos

Agradecimentos a Gerencia de Engenharia de Processos e Automação e as equipes dos Laboratórios de Controle de Processos e Laboratório Químico da Samarco Mineração S.A. da unidade de Germano em Mariana/MG, que contribuíram para que esse projeto se realizasse.

- 3 Denardin CC, Silva LP. Estrutura dos grânulos de amido e sua relação com propriedades físico-químicas. *Ciência Rural*. 2009;39(3):945-954. <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-84782009005000003>.
- 4 Reis RLR. Propriedades e aplicação do gritz de milho na flotação catiônica reversa de minérios itabirítico [dissertação de mestrado]. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais; 1987.
- 5 Beninca C. Emprego de técnicas termoanalíticas na análise de amidos nativos e quimicamente modificados de diferentes fontes botânicas [dissertação de mestrado]. Ponta Grossa: Universidade Estadual de Ponta Grossa; 2008.
- 6 Taggart AF. Handbook of mineral dressing. New York: John Wiley; 1945.
- 7 Almeida CMR. A flotação de minérios de ferro de baixo teor no Brasil: uma revisão [monografia]. Belo Horizonte: Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais; 2013.

Recebido em: 28 Ago. 2015

Aceito em: 28 Out. 2015