



UFOP

Universidade Federal
de Ouro Preto

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral – PPGEM

**ENGENHARIA
MINERAL**



ALMA MATER IN
MINERALIA BRASILIENSIS

TANINOS NA FLOCULAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Autor: Warleson Cândido dos Santos Vieira

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Érica Linhares Reis

Ouro Preto

2022

Universidade Federal de Ouro Preto
Departamento de Engenharia de Minas
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral - PPGEM

Warleson Cândido dos Santos Vieira

TANINOS NA FLOCULAÇÃO DE REJEITO DE MINÉRIO DE FERRO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral do Departamento de Engenharia de Minas da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mineral.

Área de concentração: Tratamento de Minérios
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Érica Linhares Reis

Ouro Preto

2022

SISBIN - SISTEMA DE BIBLIOTECAS E INFORMAÇÃO

V657t Vieira, Warleson Cândido dos Santos.
Taninos na floculação de rejeito de minério de ferro. [manuscrito] /
Warleson Cândido dos Santos Vieira. - 2022.
65 f.: il.: color., gráf., tab..

Orientadora: Profa. Dra. Érica Linhares Reis.
Dissertação (Mestrado Acadêmico). Universidade Federal de Ouro
Preto. Departamento de Engenharia de Minas. Programa de Pós-
Graduação em Engenharia Mineral.
Área de Concentração: Tratamento de Minérios.

1. Minério de ferro. 2. Rejeitos (Mineração). 3. Beneficiamento de
minério - Espessamento. 4. Água - Purificação - Floculação. 5. Taninos. I.
Reis, Érica Linhares. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU 622.794

Bibliotecário(a) Responsável: Sione Galvão Rodrigues - CRB6 / 2526



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE OURO PRETO
REITORIA
ESCOLA DE MINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MINAS



FOLHA DE APROVAÇÃO

Warleson Candido dos SantosVieira

Taninos na Floculação de Rejeito de Minério de Ferro

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de mestre em Engenharia Mineral

Aprovada em 28 de junho de 2022

Membros da banca

Dra. Érica Linhares Reis - Presidente - Universidade Federal de Ouro Preto
Dra. Junia Soares Alexandrino - Universidade do Estado de Minas Gerais
Dra. Francielle Camara Nogueira - Universidade Federal de Minas Gerais

Érica Linhares Reis, orientadora do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito no Repositório Institucional da UFOP em 14/09/2022



Documento assinado eletronicamente por **Erica Linhares Reis, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 19/09/2022, às 13:50, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0399960** e o código CRC **37065E74**.

“Nós não somos o que gostaríamos de ser. Nós não somos o que iremos ser. Mas, graças a Deus, não somos o que éramos.” - Martin Luther King Jr.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a Deus, por estar sempre comigo;

Dedico aos meus pais, José Cândido Vieira e Maria Realina dos Santos Vieira, e aos meus irmãos, Charles Cândido dos Santos Vieira e Shirley dos Santos Vieira, que sempre me ampararam como uma fundação sólida me recordando que, com apoio e suporte, os desejos mais difíceis podem ser alcançados;

À minha orientadora, a Prof.^a Dr.^a Érica Linhares Reis, pela paciência, carinho e acolhimento com que me conduziu durante todo o percurso acadêmico, desde a graduação. Sem seus conselhos, calma, sabedoria e gentileza, eu não teria conseguido, muito obrigado;

Aos membros da banca, a Prof.^a Dr.^a Francielle Câmara Nogueira e Prof.^a Dr.^a Júnia Soares Alexandrino, por concordarem em compor a banca e por contribuírem com valiosas considerações e grande conhecimento;

Aos professores do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mineral (PPGEM), pelo apoio durante o meu aprendizado;

Aos funcionários do DEMIN, Renata e Ludimilla, pelo amparo e solicitude; Vilma, Rita, Anderson, Rafael, Rodrigo e William pela assistência e vigília.

Aos técnicos Flávio Martins, Mariana Andrade pelo auxílio incondicional.

Aos amigos Bruna, Eduardo, Amélia, Daiane, Ítalo, Gabriel, Jorge, Leandro, Paulo, Hemerson, Júnia, Paôlla, Letícia, Tiany, vocês tornaram a caminhada mais leve e divertida. Desejo-lhes todo sucesso possível.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES). Agradeço ainda ao CNPQ e FAPEMIG.

Espero de coração que a vida permita que nos reencontremos, pois, as lembranças que levo de cada um estarão sempre presentes e me acompanharão por onde eu for. Contem comigo.

Muito Obrigado!

RESUMO

Contemporaneamente na mineração, o grau de liberação dos minerais de interesse se encontra cada vez em granulação mais fina, havendo, portanto, nos rejeitos gerados a presença destas partículas menores. Torna-se necessário então, realizar o tratamento adequado desse rejeito para que os sólidos em suspensão sejam separados da água, mas quanto menor o tamanho destas partículas maior será o desafio do abatimento e separação das partículas do meio aquoso. Nesses casos, a floculação de rejeitos de minérios de ferro se torna uma etapa decisiva para da separação sólido/líquido nas plantas industriais. No entanto, os reagentes atualmente utilizados nesta etapa possuem custo elevado, muitas vezes baixa eficiência e toxidez para o meio ambiente, com aplicação restrita em alguns países. O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso de derivados taninos comerciais: TC1, TC2, TC3 (produzidos a partir da casca da *Acacia mearnsii*) e extrato produzido da casca de angico (*Anadenanthera columbrina*) como agentes de agregação na separação sólido/líquido de rejeitos de minério de ferro. Espécies minerais puras, comumente majoritárias em rejeitos de minério de ferro (hematita e quartzo) com granulação ultrafina (<10 µm), foram utilizadas para realizar os testes de agregação dos agentes de agregação nas dosagens de 1, 10 e 100 mg/L em valores de pH de 6 a 9. TC3 obteve o maior valor de porcentagem de material sedimentado para ambos os minerais na dosagem de 10 mg/L e pH 7 (97,12% e 95,68% para hematita e quartzo, respectivamente). O agente de agregação produzido a partir da casca de angico apresentou bons resultados de sedimentação para hematita (>90%), porém, o melhor resultado obtido para o quartzo ocorreu na dosagem de 100 mg/L em pH 8 (64,63% do material sedimentado). Pelo método da vanilina, os taninos condensados foram determinados nos agentes de agregação e o reagente com maior teor foi o TC1 (0,242 EC/mg de amostra) mas os resultados foram próximos para todos os comerciais. Os ensaios *JarTest* foram realizados com TC3 (10 mg/L) e polpas com duas porcentagens: 70% de hematita e 30% de quartzo e também com proporções invertidas. Foi possível otimizar o gradiente de velocidade e sedimentação e os melhores resultados, em relação aos encontrados na literatura para poliacrilamida, ocorreram com 60 rpm e 10 min (24,71 NTU). Para a polpa com maior percentual de quartzo, o melhor desempenho que superou a poliacrilamida ocorreu com gradiente de 60 rpm e 30 minutos de sedimentação (63,3 NTU).

Palavras-chave: minério de ferro, rejeito, espessamento, floculação, taninos.

ABSTRACT

Contemporaneously in mining, the degree of release of the minerals of interest is increasingly at a finer granulation, with the presence of these smaller particles in the tailings generated. It is then necessary to carry out the proper treatment of this waste so that the suspended solids are separated from the water, but the smaller the size of these particles, the greater the challenge of abatement and separation of the particles from the aqueous medium. In these cases, the flocculation of iron ore tailings becomes a decisive step for solid/liquid separation in industrial plants. However, the reagents currently used in this stage have a high cost, often low efficiency and toxicity to the environment, with restricted application in some countries. The objective of this work was to evaluate the use of commercial tannin derivatives: TC1, TC2, TC3 (produced from the bark of *Acacia mearnsii*) and extract produced from bark of angico (*Anadenanthera columbrina*) as aggregation agents in the solid/liquid separation of iron ore tailings. Pure mineral species, commonly the majority in iron ore tailings (hematite and quartz) with ultrafine granulation (<10 μ m), were used to perform the aggregation tests of the aggregation agents at dosages of 1, 10 and 100 mg/L at values of pH from 6 to 9. TC3 obtained the highest value of percentage of sedimented material for both minerals at the dosage of 10 mg/L and pH 7 (97.12% and 95.68% for hematite and quartz, respectively). The aggregation agent produced from angico bark showed good sedimentation results for hematite (>90%), however, the best result obtained for quartz occurred at the dosage of 100 mg/L at pH 8 (64.63% of the material sedimented). By the vanillin method, the condensed tannins were determined in the aggregating agents and the reagent with the highest content was TC1 (0.242 EC/mg of sample) but the results were similar for all commercials. Jarrest assays were performed with TC3 (10 mg/L) and pulps with two percentages: 70% hematite and 30% quartz and also with inverted proportions. It was possible to optimize the velocity and sedimentation gradient and the best results, in relation to those found in the literature for polyacrylamide, occurred with 60 rpm and 10 min (24.71 NTU). For the pulp with the highest percentage of quartz, the best performance that surpassed the polyacrylamide occurred with a gradient of 60 rpm and 30 minutes of sedimentation (63.3 NTU).

Keywords: iron ore, tailings, thickening, flocculation, tannins.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1. Objetivo geral	14
2.2. Objetivos específicos	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
3.1. Minério de ferro e rejeitos gerados no beneficiamento	15
3.2. Coagulação e Flocculação	17
3.3. Poliacrilamidas	22
3.4. Taninos	28
4. MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1. Amostras Minerais Puras	39
4.2. Reagentes	39
4.2.1. Preparo dos reagentes comerciais	40
4.2.3. Síntese do floculante a partir do extrato preparado	41
4.3. Testes de agregação	41
4.4. Determinação do potencial zeta	43
4.5. Análise por UV-vis	44
4.6. Método <i>JarTest</i>	45
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1. Testes de agregação	46
5.1.1. Ensaio de agregação para hematita	46
5.1.2. Ensaio de agregação para quartzo puro	48
5.2. Potencial eletrocínético	51
5.3. Análise por UV-vis	53
5.4. Ensaio de <i>JarTest</i>	54

6. CONCLUSÃO.....	58
REFERÊNCIAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas da floculação. a) Adsorção de polímero através de pontos de contato e formação de laços disponíveis para ligação e b) ponte de polímero entre partículas.....	20
Figura 2 – Reversão localizada de carga	21
Figura 3 – Exemplos típicos de monômeros baseados em acrilamida	23
Figura 4 – Efeito do pH em alta dosagem do floculante	25
Figura 5 – Estrutura química do ácido gálico.....	29
Figura 6 – Estruturas químicas do a) ácido hexahidroxidifênico e do b) ácido elágico.	29
Figura 7 – Unidade flavonoide	30
Figura 8 – Modelo estrutural de um tanino condensado	31
Figura 9 – Decomposição ácida da proantocianidina em antocianidina	31
Figura 10 – Equação esquemática da reação aminometilação	33
Figura 11 – Estrutura polimérica proposta para o Tanfloc SG.....	33
Figura 12 – Tubo de Galéry durante teste de agregação.	43
Figura 13 – Ensaio <i>JarTest</i> durante procedimento com polpa 70% hematita e 30% quartzo.	45
Figura 14 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 1 mg/L	46
Figura 15 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 10 mg/L	47
Figura 16 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 100 mg/L	48
Figura 17 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 1 mg/L	49
Figura 18 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 10 mg/L	49
Figura 19 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 100 mg/L	50
Figura 20 – Potencial zeta da hematita pura e condicionada com TC3 (NaCl 10^{-3} mol/L)	51
Figura 21 – Potencial zeta do quartzo puro e condicionado com TC3 (NaCl 10^{-3} mol/L)	52
Figura 22 – Curva de calibração com catequina como padrão	53

Figura 23 – Turbidez dos sobrenadantes para os ensaios de <i>JarTest</i> com TC3 (10 mg/L – pH 7) com as duas proporções dos minerais testadas.....	55
Figura 24 – Valores de cor aparente dos sobrenadantes recolhidos nos jarros para as duas proporções de minerais testadas	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Velocidades de sedimentação para partículas com densidade de 2,5 g/cm ³ .	17
Tabela 2 – Seletividade no sistema Fe ₂ O ₃ caulim pela introdução de grupos funcionais hidroxamato na poliacrilamida	24
Tabela 3 – Usos potenciais de tanino	32
Tabela 4 – Parâmetros de caracterização das amostras de hematita e quartzo.....	39
Tabela 5 – Informações gerais dos reagentes utilizados.....	40
Tabela 6 – Taninos totais pelo método da vanilina para os agentes de agregação utilizados	53
Tabela 7 – Valores de pH final dos sobrenadantes nos jarros após os ensaios	57

1. INTRODUÇÃO

Com a alta demanda de recursos minerais, e grande movimentação via úmido para retirada de minérios que contenham metais essenciais no desenvolvimento humano, o desaguamento de rejeitos torna-se uma parte importante do processamento mineral. Com essa etapa é realizada a retenção adequada dos sólidos suspensos no meio aquoso, para atendimento de parâmetros vigentes na legislação, conjuntamente à recuperação da água.

No beneficiamento de minérios de ferro da região do Quadrilátero Ferrífero o grau de liberação dos minerais de interesse se encontra, cada vez mais, em granulometrias finas e ultrafinas. Logo, para a obtenção de água de recirculação com qualidade e rejeitos com bons valores de adensamento, o problema que abarca a sedimentação natural desses sólidos em suspensão surge como um problema a ser solucionado (LEITE, 2019).

É sabido que os agentes auxiliares utilizados atualmente neste processo, as poliacrilamidas, possuem alto custo e toxidez iminente para o meio ambiente e consumo humano, com proibição de uso em certos países. A acrilamida, monômero da poliacrilamida, tem toxidez e carcinogenicidade comprovadas (EL-ZAKHEM NAOUS, *et al* 2018; GALEŠA *et al*, 2008; MILLER E SPENCER, 1985). Surge então o crescente interesse em substituir os polieletrólitos sintéticos por alternativas naturais e sustentáveis.

Outro problema das poliacrilamidas aniônicas, majoritariamente utilizadas nos espessadores de rejeitos de minério de ferro, é a necessidade do uso de cal hidratada para seu bom desempenho. Este reagente, se presente na água de recirculação das usinas de beneficiamento pode causar incrustação em equipamentos importantes, degradar alguns tipos de tecidos de filtro e prejudicar etapas de flotação catiônica reversa de minério de ferro (BRAGANÇA E BRANDÃO, 2011; CARVALHO E PERES, 2004; SCOTT E SMITH, 1993).

A utilização do tanino, um polímero natural, se torna uma alternativa devido as suas características biodegradáveis, versatilidade, abundância e baixo custo. Estudos como os realizados por Beltrán-Heredia *et al* (2009), Sánchez-Martín *et al* (2010), Hameed *et al* (2016) e Braga *et al* (2018) avaliavam a possibilidade de utilizar alternativas naturais, como taninos, para que atuassem como floculantes para o tratamento de efluentes industriais e tratamento de águas municipais.

Logo, este trabalho propõe estudos para o uso de tanino natural modificado e comerciais, como floculantes no desaguamento de rejeitos de minério de ferro, visando diminuir ou até mesmo substituir o uso da poliacrilamida e cal hidratada nesse processo.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Avaliar o uso de taninos natural modificado e comerciais como agentes de agregação para sistemas que contenham partículas suspensas de hematita e/ou quartzo.

2.2. Objetivos específicos

- a) Realizar estudos fundamentais de agregação utilizando os reagentes derivados de tanino para as espécies minerais hematita e quartzo;
- b) Realizar processo de cationização de tanino do angico via rota sem utilização de formaldeído (base de Mannich);
- c) Determinar condições ótimas para o tempo de sedimentação e velocidade de agitação, através de *JarTest*, com o reagente que alcançar melhor resultado nos testes fundamentais para polpas contendo hematita e quartzo.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Minério de ferro e rejeitos gerados no beneficiamento

O ferro é considerado o quarto elemento mais abundante na crosta terrestre, atrás apenas do oxigênio, silício e alumínio. Geralmente ocorre, em seus minérios, sob a forma de óxidos minerais, tais com hematita (Fe_2O_3), magnetita (Fe_3O_4) ou goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$) e também, em menores proporções, a limonita ($\text{FeO}(\text{OH})\cdot n\text{H}_2\text{O}$) (GIRODO, 2005).

No Brasil, o setor mineral possui grande relevância no saldo da balança comercial. Em 2019, esse saldo foi de 51,6% do total da balança comercial brasileira e para o ano de 2020, de 63,8%. O faturamento registrou alta de 36,2% em relação a 2019. Em 2020, foram exportadas 370,90 milhões de toneladas de minério de ferro, sendo este o principal produto mineral exportado (IBRAM, 2021).

Na preparação do minério de ferro para siderurgia faz-se necessário a aplicação de técnicas de beneficiamento mineral para que haja a adequação de tamanho, pureza e teor, conforme a necessidade do mercado. De modo geral, o processamento mineral abrange as etapas de cominuição, classificação, concentração e separação sólido/líquido.

No beneficiamento de minérios de ferro são gerados, em um grande número de vezes, rejeitos, compreendidos como a fração de material sem valor econômico, que, devido principalmente às impurezas e granulação, carecem de tecnologia ou possuem elevado custo para aplicação de técnicas existentes para a concentração.

A classificação das partículas, pelo seu tamanho médio quando em meio aquoso, adotada por Somasundaran (1980), dá-se como grossas ($> 1000 \mu\text{m}$), finas ($> 10 \mu\text{m}$ e $< 100 \mu\text{m}$), ultrafinas ($> 1 \mu\text{m}$ e $< 10 \mu\text{m}$) e coloides ($< 1 \mu\text{m}$).

Quanto a disposição de partículas ultrafinas e coloides, são percebidas dificuldades no processo de separação sólido/líquido. Isso ocorre devido a sua natureza coloidal que as tornam muito estáveis em suspensões aquosas e apresentam velocidade de sedimentação lenta. Faz-se então a adição de agentes químicos, coagulantes e/ou floculantes, para auxiliar na agregação destas partículas (QI *et al*, 2011).

Wolff *et al* (2010) caracterizaram o *underflow* do espessador de lama de minério de ferro de nove minas da mineradora VALE localizadas no Quadrilátero Ferrífero – MG e na

região de Carajás/PA. Para todos os rejeitos as partículas estavam majoritariamente abaixo de 27 micrômetros. O resultado referente ao conteúdo mineralógico das amostras mostrou que havia hematita e goethita, principalmente, para minerais de ferro, além de outros minerais como moscovita, caulinita, gibbsita, talco e quartzo.

Os estudos desenvolvidos por Gomes, Pereira e Peres (2011) caracterizaram amostras de furos de sondagem da barragem de rejeito de minério de ferro da mina de Córrego do Feijão. Na situação, os autores puderam identificar a presença de minerais como hematita, martita, magnetita, goethita, quartzo gibbsita e caulinita. Através da distribuição granulométrica da amostra pôde-se notar que 8,21% das partículas eram maiores que 150 μm e que 58,81% estavam abaixo de 45 μm . Os teores médios obtidos por análise química foram de 48,08% de ferro, 20,58% de SiO_2 e 3,16% de Al_2O_3 .

Ao caracterizar a lama proveniente da etapa de deslamagem da mina de Conceição II da mineradora VALE, localizada em Itabira - MG, Bezerra (2017) pôde apresentar dados referentes à granulação (d_{90} de 35,6 μm). A análise química mostrou altas concentrações de ferro (50,96%) e sílica (35,96%). Resultados de difração de raios-X indicaram que a amostra era principalmente constituída de hematita, quartzo, caulinita e goethita.

No beneficiamento de minérios de ferro via úmido, o rejeito final produzido é derivado, em sua maior parte, das etapas de espessamento e filtragem que visam o seu ajuste para descarte. O espessamento de rejeitos, em plantas de beneficiamento de minério de ferro, possui o objetivo de gerar um *underflow* que possua alta porcentagem de sólidos (até 75%) e *overflow* passível de ser recirculado na planta (CHAVES, 2004; DASH *et al*, 2011). A velocidade de sedimentação e porcentagem de material sedimentado podem ser aumentadas com a utilização de reagentes coagulantes e floculantes, que já vem sendo aplicados na indústria de processamento mineral.

3.2. Coagulação e Floculação

Como o beneficiamento ocorre, normalmente, via úmida faz-se necessário realizar o abatimento destas partículas em suspensão para que não ocorram interferências indesejadas em algumas etapas do beneficiamento mineral, além do cumprimento das exigências relacionadas ao tratamento do efluente gerado.

A sedimentação de partículas está intimamente ligada ao tamanho das mesmas, sendo utilizada para remover partículas suspensas até certo tamanho (50 μm), dependendo de sua densidade. Porém partículas menores têm velocidades de sedimentação muito baixas o que torna a remoção pela simples sedimentação inviável. Em termos práticos, as partículas menores têm velocidades de sedimentação virtualmente inexistentes (Tabela 1). Caso as partículas sejam induzidas a se aglomerar, elas podem, eventualmente, aumentar o tamanho de tal forma que a remoção pela sedimentação se torna um caminho possível. Em um sistema coloidal em repouso, partículas minúsculas colidem em razão do movimento browniano. Pode ocorrer também quando os sólidos de sedimentação rápida ultrapassam as partículas de sedimentação mais lenta, gerando agregados maiores, porém com crescimento mais lento (TEBBUTT, 1998).

Tabela 1 – Velocidades de sedimentação para partículas com densidade de 2,5 g/cm^3

Tamanho (μm)	Velocidade de Sedimentação* (m/h)
1000	6×10^2
100	2×10^1
10	3×10^{-1}
1	3×10^{-3}
0,1	1×10^{-5}
0,01	2×10^{-7}

*Sistema a 10°C

Fonte: adaptado de TEBBUTT (1998).

Conforme Bratby (2006) a coagulação pode ser definida como o processo pelo qual a desestabilização de uma determinada suspensão ou solução é efetuada. Sua ocorrência supera fatores que promovam a estabilidade de um determinado sistema. Já a floculação

é o processo pelo qual as partículas desestabilizadas, ou partículas formadas como resultado da desestabilização, são induzidas a formarem juntas, grandes aglomerados.

Em concordância, Baltar (2010) complementa que coagulação é obtida com a redução, ou mesmo eliminação da barreira energética repulsiva, de modo que o objetivo pode ser alcançado com abaixamento do potencial zeta ou pela redução da espessura da dupla camada elétrica. Apontou ainda procedimentos práticos que permitem a minimizar a barreira energética como: alterar a carga elétrica superficial da partícula, promover a adsorção específica de íons e provocar a compressão da dupla camada elétrica. Para o mecanismo da floculação o autor salienta que a sua ocorrência se caracteriza, necessariamente, pela ação de um polímero, solúvel em água, denominado floculante, que promove a agregação de partículas finas como flocos. Estes ainda podem ser classificados em relação a sua origem (naturais, modificados ou sintéticos), carga elétrica (neutros, aniônicos ou catiônicos) e peso molecular (baixo, médio ou elevado).

Coagulantes como sulfato de alumínio, cloreto férrico e sulfato férrico hidrolisam-se rapidamente quando misturados com a água. Conforme esses produtos químicos hidrolisam, há formação de precipitados insolúveis que desestabilizam as partículas por adsorção em sua superfície, neutralizando a carga (reduzindo assim as forças repulsivas). Polieletrólitos orgânicos naturais ou sintéticos (polímeros carregados com múltiplos grupos funcionais) também são usados para a desestabilização de partículas. Devido a muitas reações concorrentes, a teoria da coagulação química é complexa. Assim, as reações simplificadas utilizadas para descrever os vários processos de coagulação, são consideradas aproximadas, uma vez que as reações podem não ocorrer exatamente como indicado (HOWE *et al*, 2012).

Mecanismos foram propostos para alcançar a desestabilização, coagulação, das partículas que pode ocorrer devido a compressão da dupla camada elétrica, adsorção e neutralização da carga, adsorção e transição interpartículas e emaranhamento num precipitado ou “varredura” de flocos serão descritos a seguir (BRATBY, 2006; HOWE *et al*, 2012; LUZ, SAMPAIO E FRANÇA, 2010):

Na adsorção e neutralização de carga, as partículas são desestabilizadas por adsorção de polímeros ou íons com carga oposta. A maioria das partículas, quando em suspensão possui carga negativa em pH neutro; então sais de metais hidrolisados carregados

positivamente, sais de metais pré-hidrolisados e polímeros orgânicos catiônicos podem ser usados para desestabilizar as partículas através da neutralização da carga na superfície da partícula.

A adsorção e ponte interpartículas ocorre devido a adsorção das cadeias dos polímeros sobre as superfícies das partículas em um ou mais pontos ao longo da cadeia de polímero. É resultado das interações coulombianas (carga-carga), interações dipolo, ligações de hidrogênio e forças de atração de van der Waals. As outras partes do polímero podem ficar estendidas na solução e adsorver em locais com superfícies disponíveis de outras partículas criando, uma ponte entre as superfícies das partículas. Ocorre de maneira proporcional à quantidade de partículas presentes no sistema.

Precipitação e varredura: quando são utilizadas altas dosagens, sais de alumínio e ferro formam precipitados insolúveis e as partículas tornam-se aprisionadas nos precipitados amorfos. Em doses elevadas, ocorre a nucleação do precipitado na superfície das partículas, que resulta no crescimento de um precipitado com o aprisionamento de partículas nessa estrutura.

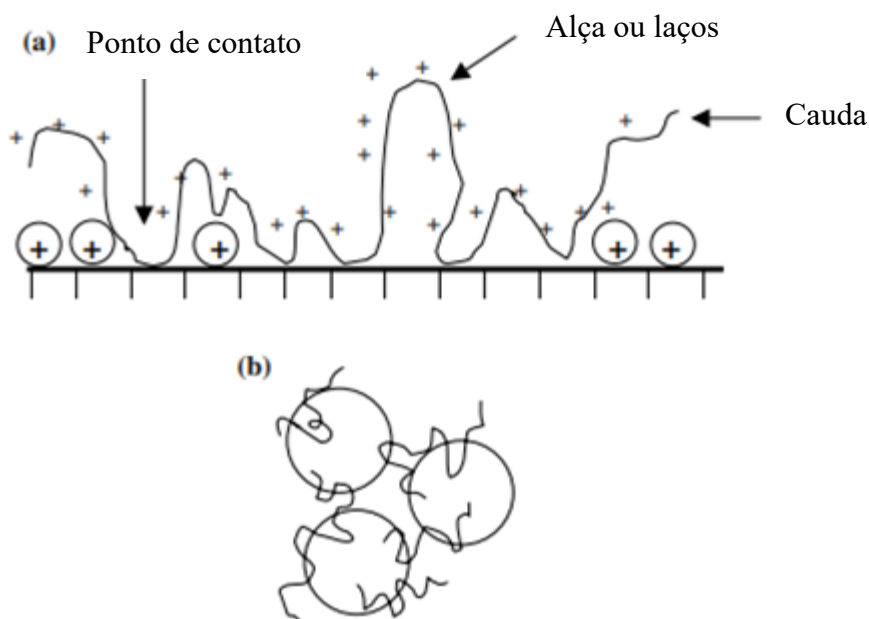
A finalidade da floculação é produzir partículas, por meio de agregação, que podem ser removidas por procedimentos subsequentes de separação de partículas como a sedimentação por gravidade ou pela filtração (BALTAR, 2010).

Os mecanismos propostos para a floculação levam em consideração principalmente a carga do polímero utilizado. Nos sistemas em que são usados polímeros não-iônicos, ou quando o polieletrólito e a superfície mineral têm carga de mesmo sinal, prevalecem o mecanismo de floculação por pontes. Quando a molécula do floculante e a superfície possuem carga de sinais opostos, a floculação pode ocorrer por reversão localizada de carga ou neutralização de cargas (BALTAR, 2010; BRATBY, 2006).

No caso da floculação por pontes, com ocorrência preferencial em sistemas com polímeros de elevado peso molecular, podem ser não iônicos, ou com carga elétrica de mesmo sinal da superfície mineral. Apenas uma parte da molécula interage diretamente com o sólido que ocorre em “pontos de contato”. O restante da cadeia polimérica estende-se em forma de “alças” e “caudas” a partir da superfície, de modo a possibilitar o contato e adsorção em outras partículas, dando origem à formação de agregados que, por sua vez, tendem a unirem-se em agregados maiores (Figura 1). Os flocos gerados são maiores e

mais resistentes se comparado com aqueles formados por neutralização ou reversão localizada de carga. Porém, quando há quebra dos flocos, a refloculação dos flocos formados por este mecanismo é dificultada uma vez que ocorre a ruptura das moléculas do polímero (ORUMWENSE, 1994; SHARMA *et al*, 2006; YOON E DENG, 2004).

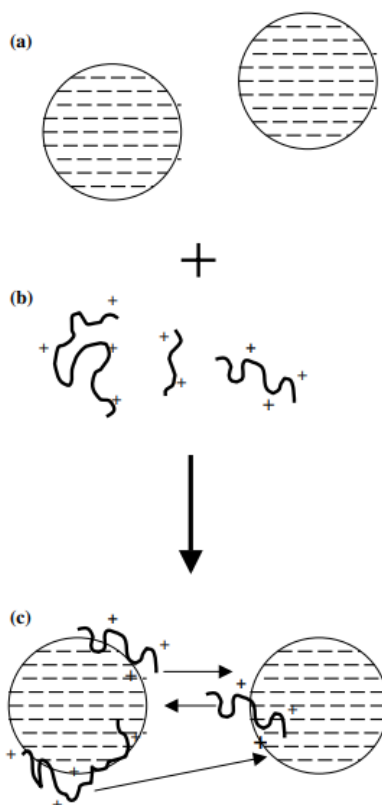
Figura 1 – Etapas da floculação. a) Adsorção de polímero através de pontos de contato e formação de laços disponíveis para ligação e b) ponte de polímero entre partículas



Fonte: adaptado de SHARMA *et al* (2006).

A floculação por reversão localizada de carga ocorre quando um polímero com peso molecular médio ou baixo, e elevada densidade de carga, interage com uma superfície com baixa densidade de carga oposta. O excesso da carga da molécula causa reversão da carga elétrica na área da superfície coberta pelo polímero. Como consequência, a superfície passa a apresentar uma distribuição heterogênea de cargas, com áreas positivas e outras negativas (Figura 2). Quando a colisão de duas partículas ocorre entre regiões com cargas opostas, acontece a formação do floco.

Figura 2 – Reversão localizada de carga



Fonte: SHARMA *et al* (2006).

A floculação por neutralização de cargas ocorre quando a molécula do polímero tem baixa densidade de carga, suficiente apenas para neutralizar a carga oposta da superfície mineral, reduzindo a repulsão eletrostática entre as partículas.

Para Chaves (2004) os sais de metais inorgânicos catiônicos são comumente usados como coagulantes. Os polímeros não iônicos ou aniônicos de cadeias longas são geralmente empregados como floculantes e tem como objetivo promover a formação de flocos e agregados maiores e mais densos. Esses agregados tem sua remoção favorecida em etapas posteriores do processo de tratamento, tais como sedimentação e filtração.

São necessários então a realização de testes para compreender em quais dosagens do agente de agregação ocorre à máxima sedimentação. O valor de velocidade de agitação ótimo também deve ser obtido, pois, uma rápida velocidade de agitação é necessária inicialmente para que ocorra maior contato das partículas desestabilizadas com o reagente, ao passo que por meio da agitação não ocorra “quebra dos flocos”. Para

simulação das condições operacionais ótimas, como as dosagens dos flocculantes e gradiente de velocidade, é empregado ensaios em *JarTest*.

Para Lee *et al* (2012) a velocidade de agitação está intimamente ligada ao mecanismo que atua no sistema, coagulação ou floculação. Na coagulação há uma agitação rápida do sistema para que ocorra a dispersão adequada do coagulante e que o contato entre as partículas em suspensão e o reagente aconteça adequadamente. Já para a etapa de floculação é atribuída uma agitação lenta, para que seja favorecido o crescimento dos flocos de modo a evitar a quebra dos mesmos. Os autores destacam ainda que a etapa de agitação rápida ocorre de 75 a 700 rpm por um período de, aproximadamente, 0,5 a 3 minutos. Já a etapa lenta ocorre com agitação de 30 a 150 rpm por um período de 5 a 30 minutos.

O *JarTest* ou teste de jarros é o ensaio mais utilizado na avaliação dos processos de coagulação e floculação. Nestes ensaios, as condições dos processos de coagulação/floculação são reproduzidas, principalmente com relação ao tempo de mistura e velocidade de agitação. O equipamento permite a realização ensaios em jarros simultaneamente, o que permite a estimativa da melhor dosagem de coagulante/floculante a ser utilizada, bem como a qualidade do efluente clarificado em relação à cor e turbidez (MACHADO, 2019).

3.3. Poliacrilamidas

As poliacrilamidas são macromoléculas sintéticas produzidas através da polimerização do monômero acrilamida ou pela copolimerização entre dois ou mais monômeros (CANEVAROLO JUNIOR, 2006). São classificadas como polímeros hidrossolúveis devido ao seu alto grau de linearidade além de possuir cadeia flexível e variabilidade de cargas. Podem ser não iônicas (obtidas a partir da polimerização da acrilamida), aniônicas (mediante copolimerização com ácido acrílico ou por hidrólise da poliacrilamida) ou catiônicas (pela copolimerização com monômeros catiônicos, por exemplo, aminas) como na Figura 3 (BIKALES, 1973; CHAVES, 2004; DEARFIELD *et al*, 1988; MOODY, 1992).

Figura 3 – Exemplos típicos de monômeros baseados em acrilamida

Não Iônica ou Neutra	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Acrilamida
Aniônica	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O}^\ominus \text{Na}^\oplus \end{array}$	Acrilato de Sódio
Catiônica	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{N}^\oplus \text{Cl}^\ominus \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	Metil Cloreto Quaternizado Dimetil Amônio Etil Acrilato

Fonte: Adaptado de MOODY (1992).

A utilização da poliacrilamida, como floculante, e seus derivados em operações de separação sólido/líquido na indústria mineral é ampla e a escolha do reagente mais adequado dependerá de fatores como a complexidade mineral presente na polpa e da interação entre o floculante e as partículas.

Segundo os estudos de floculação seletiva desenvolvidos por Jin, Hu e Hou (1987), a poliacrilamida hidrolisada (PAMH) adsorve-se, sob condições ideais como pH 6,5, em sua maioria na hematita pela formação de ligações químicas, ao passo que uma quantidade pequena da mesma se adsorve na superfície do quartzo através de pontes de hidrogênio e por forças de London-van der Waals associando-se fracamente ao quartzo devido, principalmente, a forte repulsão eletrostática. Discorrem ainda sobre a influência do grau de hidrólise (GH) do polímero que resulta em alterações na geometria (aumento do grau de estiramento e da densidade de carga com a elevação do GH), química e interações eletrostáticas (por afetar a densidade de carga nas PAMH um aumento no GH afeta diretamente as ligações por pontes que ocorrem entre o floculante e as partículas), além de pontuarem em como o pH afeta a sua configuração.

Ravi-Shankar (1988) sintetizou e modificou poliacrilamidas de alto peso molecular para conter grupos funcionais hidroxamato e para avaliar a seletividade na floculação em

sistemas Fe_2O_3 /caulim. As amostras utilizadas possuíam d_{90} de 70 μm para o óxido de ferro e 90 μm para caulim. Os testes de floculação seletiva que foram realizados em misturas 1:1, usando poliacrilamida (PAM), ácido poliacrílico (PAA) e poliacrilamida modificada (PAMX), confirmaram a possibilidade de aumentar a seletividade através da introdução de grupos funcionais quelantes de ferro (Tabela 2). Com teor de ferro na alimentação de 35%, obteve 92% de recuperação com teor de aproximadamente 60% de ferro em pH 8,6 utilizando a poliacrilamida modificada o que indicou que a floculação seletiva foi possível no sistema. A combinação de grupos funcionais de ácido carboxílico ($-\text{COOH}$) e hidroxamato ($-\text{CONHOH}$) possibilitou atingir a recuperação e o teor maiores. Concluiu ainda que em pH alcalino, região em que os hidroxamatos complexaram-se fortemente com o ferro, a presença do grupo $-\text{COOH}$ no floculante provavelmente evitou a floculação do caulim devido às interações elétricas repulsivas de camada dupla.

Tabela 2 – Seletividade no sistema Fe_2O_3 /caulim pela introdução de grupos funcionais hidroxamato na poliacrilamida

Polímero	pH	Dosagem floculante (mg/L)	Teor (% Fe_2O_3)	Teor (%Fe)	Recuperação (%)	IS***
Branco	10	-	91	63,6	50,0	4,35
PAM	9	1	79,3	55,5	57,5	3,01
PAA	9	2	88,0	61,6	74,0	5,06
PAMX*	9,2	5	95,1	66,5	72,0	6,98
	8,6	2**	85,2	59,6	92,0	10,17

Dados: Teor de Fe na alimentação 35%; densidade da polpa 1%;

*8,3% $-\text{CONHOH}$ e 23% $-\text{COOH}$; **80 mg/L de dispersante Na-silicato;

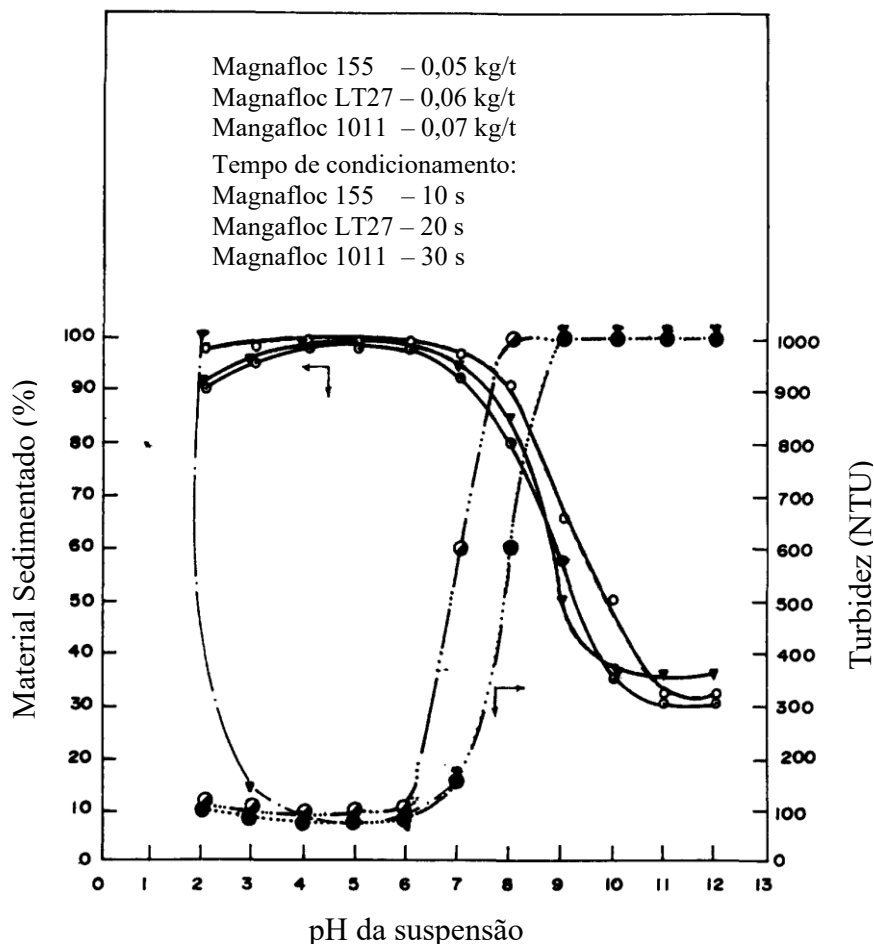
***Índice de seletividade.

Fonte: adaptado de RAVI-SHANKAR (1988).

Khangaonkar e Bala-Subramani (1993), estudaram sistemas que continham hematita e poliacrilamidas aniônicas e alcançaram bons resultados na floculação de finos de hematita (<32 μm) em condições ácidas, foi relatada ainda uma diminuição da eficiência a partir de pH 8, no entanto, notaram que com a adição de CaCl_2 a floculação melhorou na faixa básica. Pela determinação do potencial zeta comprovaram que ocorreu mecanismo de adsorção específica dos polímeros. A concentração ótima de floculante foi observada

como sendo 0,05 kg/t para Magnafloc 155; 0,07 kg/t para Magnafloc 1011 e 0,06 kg/t para Magnafloc LT27. Um teste de dosagem de reagente em excesso indicou que a tendência de boa floculação em pH 4,0 atribuído às cargas positivas dos minerais, seguida por pH 7,0 (carga parcialmente negativa) e desempenho inferior em pH 11,0 imposto pela alta repulsão eletrostática (Figura 4).

Figura 4 – Efeito do pH em alta dosagem do flocculante



Fonte: adaptado de KHANGAONKAR E BALASUBRAMANI (1993).

Orumwense e Nwachukwu (2000) avaliaram o comportamento de dispersão-floculação em polpas de hematita e sílica (< 38µm) utilizando como flocculantes uma poliacrilamida não iônica e amido de mandioca causticado. Os valores máximos para a floculação dos minerais, individualmente, foram obtidos com concentração fixa de amido causticado com valor máximo ocorrendo em pH 5,6 (aproximadamente 95% e 80% de material sedimentado para hematita e quartzo, respectivamente). A floculação ótima ocorreu dentro de uma faixa concentração de amido causticado de 20-40 mg/L para suspensão de

hematita. Para o quartzo em concentrações de amido maiores que 20 mg/L a porcentagem de material sedimentado permaneceu constante (70%). O maior resultado para a floculação dos minerais separados com a poliacrilamida foi de 75 mg/L e pH 5,6 (aproximadamente 55% e 50% de sólidos sedimentados para hematita e quartzo, respectivamente).

Dash *et al* (2011) analisaram as adsorções de floclantes do tipo poliacrilamidas aniônicas e não iônicas em polpas de rejeito de minério de ferro. A caracterização química do rejeito mostrou que os principais constituintes eram Fe (39,7%) na forma de óxidos, SiO₂ e Al₂O₃. A adsorção da poliacrilamida foi melhor descrita pelo modelo de adsorção de Freundlich que, concomitante ao modelo de Langmuir, possibilitou perceber que o fenômeno de adsorção dos floclantes aniônicos e não iônicos é facilitado por ligações de hidrogênio. Ainda sobre os estudos, os pesquisadores perceberam que a taxa de sedimentação (TS) aumentou com a elevação do pH e com a dosagem do floclante de modo que seu valor máximo foi observado com 80 g de polímero a cada tonelada de sólidos, correspondendo então à adsorção máxima da poliacrilamida aniônica em pH 6,5. Uma maior adsorção da poliacrilamida não iônica foi observada em comparação com poliacrilamida aniônica, entretanto, para a taxa de sedimentação obtida durante a floculação a poliacrilamida não iônica foi menor quando comparada com a poliacrilamida aniônica.

Arjmand *et al* (2019) estudaram através da eficiência de sedimentação, o efeito da dosagem de poliacrilamida aniônica no desempenho da floculação em espessadores de rejeito da planta de beneficiamento minério de ferro da Sangan Iron Ore Complex, no noroeste do Iran. Com as pesquisas notaram que à medida em que se elevou a dosagem da poliacrilamida (8 - 13 g/t de sólido), em pH 8,1, houve um aumento na densidade do *underflow* (1589,1 para 1628,8 kg/m³) e queda na turbidez de *overflow* (de 59,9 para 44,4 NTU). Concluíram ainda que a performance dos espessadores de rejeito, em particular a clareza do *overflow*, melhorou ao alterar o ponto de injeção do floclante do poço de alimentação para o fluxo de alimentação.

Leite e Reis (2020) estudaram amidos (catiônico reticulado e catiônico pré-gelatinizado) como alternativas de floclantes à poliacrilamida na sedimentação de lamas de rejeitos de minério de ferro. A caracterização de uma amostra da alimentação do espessador de lamas indicou a presença de hematita, quartzo e caulinita, com d₅₀ de 10µm. Foram

realizados testes de agregação com os minerais majoritários da amostra do espessador (hematita e quartzo) com cada amido nas dosagens 1, 10 e 100 mg/L na faixa de pH 6 a 9. O amido pré-gelatinizado exibiu os maiores valores, em porcentagem de material sedimentado (MS) para ambos minerais estudados na dosagem 10 mg/L e em pH 7 (99% de MS para os dois minerais). A poliacrilamida, utilizada na dosagem 1 mg/L, (usual no espessador de lamelas da mineradora) apresentou valores baixos de quartzo sedimentado (menos de 50%) porém mostrou bons resultados para floculação de hematita, cerca de 99% de MS no pH 7.

As poliacrilamidas aniônicas são muito utilizadas como floculantes nos espessadores de rejeitos das usinas de beneficiamento de minérios de ferro da região do Quadrilátero Ferrífero – MG. O bom desempenho destes floculantes está intimamente ligada a aplicação de cal hidratada nesta etapa. Essa aplicação ocorre até a obtenção de valores de pH em torno de 10, onde observa-se bons resultados de floculação utilizando poliacrilamida aniônica. Este resultado está relacionado à adsorção de Ca(OH)^+ nos minerais hematita e quartzo, favorecendo assim a adsorção de uma maior quantidade do floculante aniônico (DASH *et al* 2011; MCGUIRE *et al* 2006).

Apesar dos benefícios da cal hidratada nos espessadores de rejeitos de minério de ferro, o excesso deste reagente nas usinas de beneficiamento pode causar incrustação em equipamentos importantes, como tanques de armazenamento de polpa, tubulações de água de processo e também degradar alguns tecidos de filtro (BRAGANÇA E BRANDÃO, 2011; CARVALHO E PERES, 2004). Outro problema está ligado às usinas que possuem a etapa flotação catiônica reversa de minério de ferro e que podem utilizar a água de recirculação. Neste caso os cátions Ca^{2+} prejudicam este processo levando a obtenção de teores de SiO_2 no concentrado fora das especificações (CARVALHO E PERES, 2004; SCOTT E SMITH, 1993).

Apesar de ampla utilização industrial, o monômero ‘acrilamida’, possui toxicidade por ser uma neurotoxina cumulativa capaz de gerar severos efeitos neurotóxicos além de potencial carcinogênico provado, bem como custo elevado de produção (EL-ZAKHEM NAOUS, 2018; GALEŠA, 2008; MILLER E SPENCER, 1985). Por esse motivo, reagentes naturais não tóxicos e biodegradáveis, como os taninos e os seus derivados, se tornam uma alternativa em virtude da sua disponibilidade e possibilidade de serem

biodegradados tornando-se uma possível solução para o abatimento de partículas minerais suspensas em relação à poliacrilamida.

3.4. Taninos

A palavra tanino é largamente usada, particularmente em literatura botânica, é derivada do termo “*tanning*”, que significa curtimento em inglês, e decorre da propriedade que estes compostos possuem em interagir e precipitar macromoléculas, como as proteínas, tornando-as capazes de realizar o curtimento do couro animal. Via de regra constituem um grupo heterogêneo de compostos polifenólicos, presentes em um número considerável de vegetais (HASLAM, 1979; HEMINGWAY, 1988; WHITE, 1957).

White (1957) conceituou e posteriormente Swain e Bate-Smith (1962) reforçaram a definição de que os taninos são compostos fenólicos solúveis em água, com pesos moleculares entre 500-3000 que exibiriam propriedades como a capacidade de precipitar alcalóides e outras proteínas, sendo que as substâncias fenólicas mais significativas presentes nos extratos usados comercialmente (quebracho e acácia negra) tem pesos moleculares aproximados de 1000. Tem origem natural como metabólito secundário das plantas, com possibilidade de ocorrência nas cascas, frutos, folhas, etc. (HASLAM, 1979; SCHOFIELD *et al*, 2001). Os tecidos vegetais que os contêm tornam-se adstringentes ao paladar e esta distinção evita danos à planta em crescimento por animais selvagens e predadores agindo, portanto, como mecanismo de defesa (BATE-SMITH, 1973; WHITE, 1957).

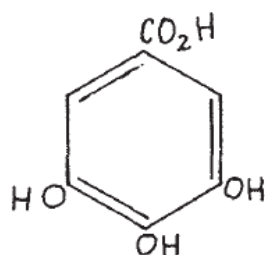
Os taninos podem ser divididos em dois tipos, dependendo da forma como as unidades fenólicas são unidas sendo chamados de hidrolisáveis ou condensados (não-hidrolisáveis).

Segundo Swain e Bate-Smith (1962) os taninos do tipo hidrolisáveis podem ser descritos por se formarem em decorrência da ligação de éster de ácido gálico a um núcleo de carboidrato central e tais moléculas são capazes de serem hidrolisadas por ácidos, bases ou enzimas para produzir uma porção de carboidrato e uma série de compostos fenólicos cristalinos isoláveis.

Para Haslam (1979) os taninos hidrolisáveis são polifenóis complexos que podem ser degradados em fragmentos mais simples, em condições hidrolíticas, possuindo

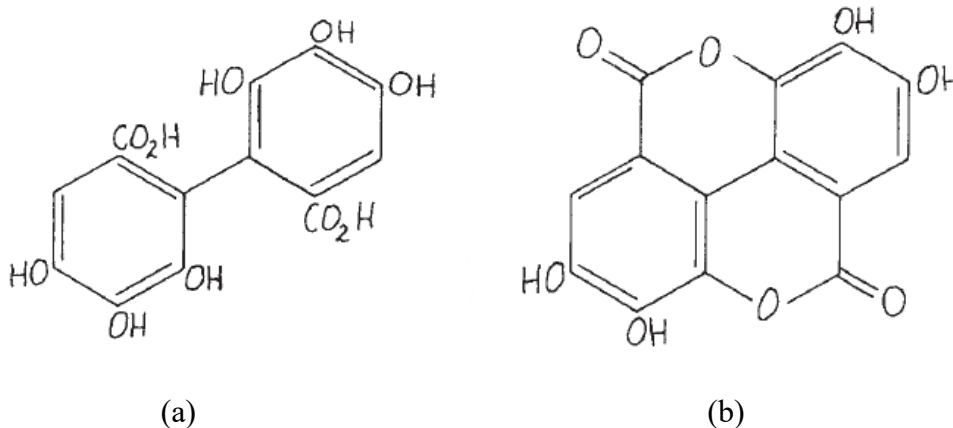
subdivisão feita com base no ácido fenólico liberado pela hidrólise. Os que geram apenas ácido gálico (Figura 5) e apresentam a glicose como núcleo é definido como galotanino e aqueles que geram ácido hexahidroxidifênico (Figura 6 – a) e ácido elágico (Figura 6 – b) são denominados elagitaninos.

Figura 5 – Estrutura química do ácido gálico



Fonte: adaptado de HASLAM (1979).

Figura 6 – Estruturas químicas do a) ácido hexahidroxidifênico e do b) ácido elágico



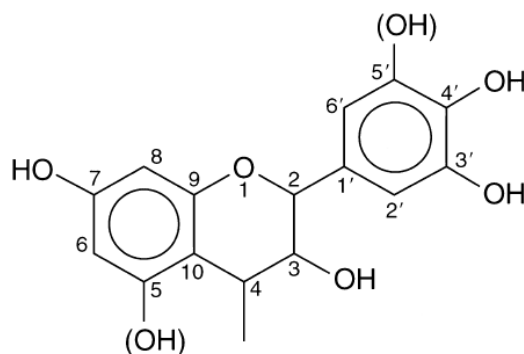
Fonte: adaptado de HASLAM (1979).

Os do segundo tipo, chamados de condensados, não contêm carboidratos em sua estrutura, apesar de formar fortes ligações físicas com polissacarídeos na sua extração (SWAIN E BATE-SMITH, 1962).

Roux (1958) ponderou que os taninos condensados são amplamente distribuídos e constituem um grupo heterogêneo, flavonoides (Figura 7), que possuem a característica comum de formar 'flobafenos', que são polímeros vermelho-acastanhado escuro, insolúveis no tratamento com ácidos diluídos a quente em meio aquoso. Esta característica geral é percebida nas catequinas, que ocorrem associadas em elevada

proporção em alguns extratos de curtimento comerciais, como por exemplo, o cutch (um conservante utilizado no prolongamento da vida útil de velas) retirado do cerne da *Acacia catechu*.

Figura 7 – Unidade flavonoide

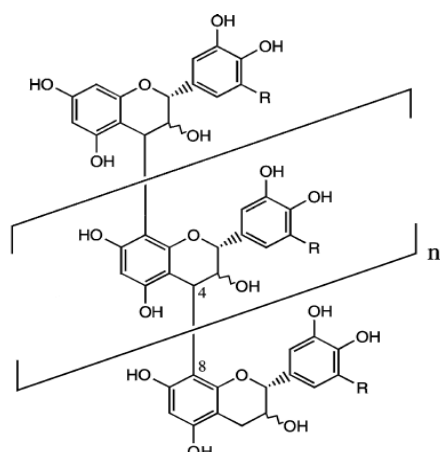


Fonte: adaptado de SÁNCHEZ-MARTÍN *et al* (2014).

De modo geral, os taninos condensados constituem-se principalmente de flavan-3,4-dióis (leucoantocianinas), com unidades flavan-3-ol (catequina) ligados como copolímeros. As catequinas e as leucoantocianinas monoméricas podem sofrer polimerização de diversas formas aumentando a complexidade dos produtos finais (SWAIN E BATE-SMITH, 1962).

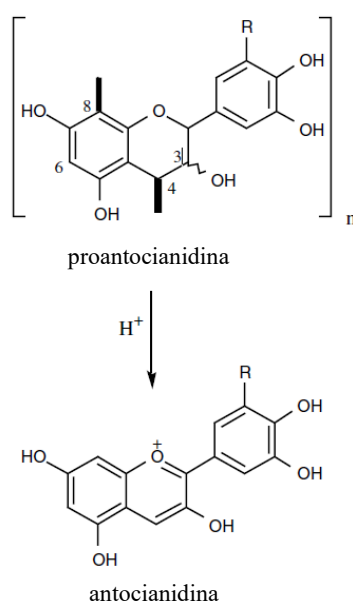
Os taninos condensados (Figura 8), chamados também de proantocianidinas, são responsáveis por diversas reações em tecidos vegetais. As unidades de flavan-3-ol são conectadas principalmente por meio das posições 4 e 8, sua nomenclatura resulta da capacidade de se decomporem em ácido forte para gerar antocianidina. (Figura 9). Os tipos de proantocianidinas mais comuns encontrados são procianidinas (R = H) e prodelfinidinas (R = OH) (HASLAM, 2007).

Figura 8 – Modelo estrutural de um tanino condensado



Fonte: SCHOFIELD *et al* (2001).

Figura 9 – Decomposição ácida da proantocianidina em antocianidina



Fonte: adaptado de HASLAM (2007).

Os taninos condensados são encontrados em extratos que incluem aqueles de casca de acácia negra (*Acacia molíssima* e *Acacia mearnsii*), cerne de quebracho (*Schinopsis balansae* e *S. quebracho-colorado*) que são configurados como as principais fontes de tanino in natura ou para modificação química (IBRAHIM *et al*, 2021).

Com base em sua estrutura polifenólica, os taninos têm uma série de outros usos potenciais, alguns dos quais listados na Tabela 3.

Tabela 3 – Usos potenciais de tanino

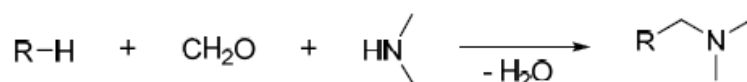
Tratamento ou modificação	Produto
Condensação com formaldeído	Adesivos de madeira
	Pasta de papel e papelão
	Compostos fenólicos de moldagem
Reação com diisocianato	Adesivos de madeira
	Espuma de uretano
	Revestimentos
Sulfonação	Aditivo de lama de perfuração
	Flotação mineral
	Encapsulamento de liberação lenta
Reação do tipo Mannich	Floculante catiônico
	Tratamento de água
Hidrogenólise/oxidação	Fenólicos monoméricos e seus derivados
Complexação/energia/pressão	Dispersantes
	Biocida de liberação lenta
	Tábuas de casca de árvore
	Captura de metais pesados e óleo
Isolamento e purificação	Curtimento de couro
	Antioxidantes

Fonte: adaptado de STEINER (1988).

A preparação do polímero orgânico catiônico a partir de tanino vegetal, que possui atividade floculante, pode ocorrer pelo mecanismo proposto por Mannich. Para tal, os taninos sofrem uma aminometilação pela reação de um aldeído e uma amina. Empregase um composto nitrogenado como cloreto de amônio, mono- ou dietilamina, juntamente com o aldeído (sendo o formaldeído o mais utilizado). A reação de Mannich (Figura 10)

ocorre em duas etapas, na primeira ocorre a formação inicial da imina e na segunda etapa a formação da base de Mannich. O tanino resultante da reação apresenta um maior peso molecular, devido às ligações cruzadas formadas na reação na presença de formaldeído e da base da Mannich. Outra característica do produto da reação é o caráter anfótero devido à presença de aminas catiônicas e grupamentos fenólicos aniônicos (SÁNCHEZ-MARTÍN *et al*, 2010; SÁNCHEZ-MARTÍN *et al*, 2014; MACHADO *et al*, 2020).

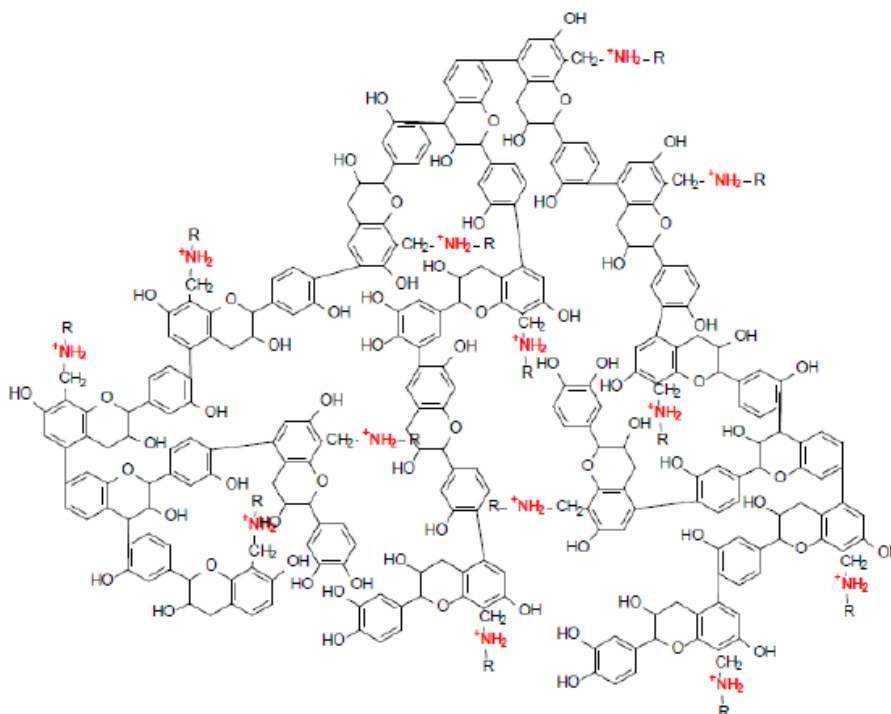
Figura 10 – Equação esquemática da reação aminometilação



Fonte: adaptado de TRAMONTINI *et al* (1988).

Há comercialmente flocculantes derivados ou modificados de tanino como o Tanfloc SG obtido de extrato de acácia negra, da empresa TANAC SA, com estrutura química estimada apresentada na Figura 11.

Figura 11 – Estrutura polimérica proposta para o Tanfloc SG



Fonte: MANGRICH *et al* (2014).

Novas rotas alternativas à aminometilação para a síntese do polímero floculante baseado em tanino estão sendo desenvolvidas, como a proposta por Machado *et al* (2020). Em seu estudo é promovido a sintetização de um floculante a partir de taninos, proveniente de *Acacia mearnsii*, sem uso de formaldeído e realizando reação com hidróxido de amônio. Para avaliar o desempenho do floculante sintetizado, foi simulado em *JarTest* um efluente com ácido húmico e avaliado parâmetros de turbidez e remoção de cor, alcançando eficiência de 100% em remoção de turbidez e até 90 % de remoção de cor.

Bate-Smith (1954) ponderou que em comum com outros fenóis, os compostos flavonoides dão reações de cor com vários metais pesados. Em muitos casos, formam complexos insolúveis, permitindo que os compostos, que possuem cores características, sejam utilizados como corantes e que devido a isto a química dessas substâncias foi inicialmente estudada. A coloração produzida pelo tratamento com sais férricos são características de grupos hidroxila, assim, os grupamentos do catecol, do pirogalol e resorcinol dão reações de cores esverdeadas, azuis/pretas e avermelhada, respectivamente. O cloreto férrico na presença de flavonas e compostos relacionados que contenham grupo cetona no átomo de carbono 4 e um grupo hidroxila apresentam reação com cor marrom escura. Os compostos flavonoides normalmente, com sua multiplicidade de grupos hidroxila em dois núcleos de benzeno, reagem com o cloreto férrico e exibem cores verdes ou marrom-esverdeados devido à maior ocorrência do agrupamento catecol.

Roux e Evelyn (1958) examinaram, através de cromatografia líquida bidimensional extratos de acácia negra e quebracho para compreender o seu conteúdo de taninos condensados. Os resultados mostraram que os extratos continham proporções apreciáveis de leucoantocianinas monoméricas e poliméricas de mesmo padrão estrutural C6-C3-C6 e o aumento do peso molecular dos taninos condensados mostrou um aumento na afinidade pela celulose e também pelo colágeno. A estrutura do flavan-3,4-diol pareceu formar a base para pelo menos um tipo de tanino condensado, isto é, com unidades baseadas em leucoantocianinas, com 33% das amostras reagindo com ‘positivo’ para esta base predominando as formas poliméricas (88%). Os pesos moleculares dos taninos de acácia encontram-se principalmente na faixa de 550-1630, embora haja uma pequena fração de peso molecular muito maior (3240). Para os taninos provenientes do quebracho, os valores estão na faixa de 800-2350.

Roux e Maihs (1960) estudaram com detalhes etapas do isolamento e estimativa de polifenóis de extratos de casca de acácia negra. Como resultados, os autores puderam concluir que as amostras de *A. mearnsii* continham frações polifenólicas e de carboidratos na proporção aproximada de 3:1. A parcela de carboidratos consistia em uma mistura de sacarose, glicose e frutose, bem como cerca de 7% do peso total do extrato de gomas hidrocoloide. Foi possível isolar ainda estruturas como fisetina, ácido gálico, resorcinol e ácido singárico com baixos rendimentos, partindo da fração polifenólica (que correspondia a 60% do extrato comercial da casca).

Torres *et al* (1999) estudaram a adsorção de Hg^{2+} e metilmercúrio (CH_3Hg^+) por resinas sorventes produzidas com tanino de *Eucalyptus Saligna Sm* (ETS) e *Lysiloma latisiliqua* (LTS). As resinas de ETS e LTS exibiram capacidade máxima de sorção de $1,2 \pm 0,2$ mmol/g e $8,5 \pm 0,2$ mmol/g, respectivamente. Observou-se adsorção máxima de metilmercúrio registrada em pH 4 e em soluções tamponadas em pH 2. Os estudos demonstram que as resinas de tanino são sorventes adequados para a retirada de Hg (II) e CH_3Hg^+ com pH influenciando diretamente nos resultados.

Bulatovic (2007) postulou ainda que os derivados de tanino são quimicamente adsorvidos por íons Ca^{2+} na superfície da rede mineral ou como Ca^{2+} presentes na solução.

Beltrán-Heredia *et al* (2009) realizaram testes em um coagulante/floculante à base de tanino foi testado na remoção de dodecilbenzeno sulfonato (SDBS) que é um tensoativo aniônico. O extrato de tanino modificado quimicamente empregado foi o proveniente de *Schinopsis balansae* (Quebracho) e é comercializado como SilvaFLOC. O extrato, em dosagens de 300 mg/L, foi capaz de remover aproximadamente 80% SDBS. Concluiu ainda que à medida que o pH aumenta, a eficiência do processo diminui. Essa diminuição foi atribuída ao caráter catiônico do SilvaFLOC e que em pH ácido ocorre aumento nas ligações hidrofóbicas, com as maiores respostas observadas em pH 5,8.

Santana *et al* (2002) avaliaram a ação adsorvente de tanino vegetal de *Lisiloma latisiliqua* L. como resina de troca iônica usando um estudo sobre o desempenho na adsorção de vários elementos. A avaliação da adsorção de Ce, Cu(II), U(VI), Eu, Fe(III), Th, Nd como diferentes íons metálicos foi realizada em diferentes valores de pH. A resina tânica estudada mostrou boa capacidade de adsorção de actínídeos e elementos de terras raras em águas. Apresentaram ainda bons resultados na adsorção seletiva muitos íons metálicos

como por exemplo para urânio e tório em pH 5, porém, para muitos outros elementos, como elementos de terras raras, a adsorção máxima foi alcançada em valores de pH maiores ou iguais a 7.

Beltrán-Heredia *et al* (2010) aplicaram planejamento fatorial na síntese de coagulantes derivados de tanino com o objetivo de avaliar as possíveis combinações entre extratos de taninos e compostos de amina. Utilizaram, então, três taninos comerciais (Clarotan, Weibull Black e Quebracho Colorado) produzidos a partir de duas fontes de tanino (*Acacia mearnsii* ou *Schinopsis balansae*) que foram combinados individualmente com três compostos de amina (cloreto de amônio, cloreto de glicidiltrimetilamônio e dietanolamina). A combinação entre o extrato de tanino obtido do produto Clarotan com a dietanolamina foi o mais eficaz nos testes. Determinaram ser possível clarificar a água de rio e observaram que enquanto a concentração de pigmento foi diminuída de 100 para 8 mg/L, a concentração de surfactante partiu de 50 para 7,5 mg/L na dosagem de coagulante de 150 mg/L.

Já Sánchez-Martín *et al* (2010) estudaram o agente à base de tanino (SilvaFLOC) no tratamento de águas superficiais de rios. Os testes mostraram que ao utilizar o reagente, que consiste em um extrato de tanino quimicamente modificado de *Schinopsis balansae* (quebracho), em baixas doses, 20 mg/L, os valores de turbidez, em pH neutro, foram reduzidos em até 90%.

Hameed *et al* (2016) investigaram a eficiência de floculação de um reagente derivado de tanino (Tanfloc) em relação ao cloreto de polialumínio (PAC) no tratamento de água de um efluente municipal. Os testes mostraram que os flocos formados pelo Tanfloc foram maiores que os formados para o PAC o que implicou na aceleração do processo de sedimentação quando utilizado o reagente derivado de tanino. O Tanfloc com dosagem ótima de 35 mg/L, avaliado via *JarTest*, foi capaz de reduzir a turbidez em até 95% (pH 7,87) do valor inicial enquanto que o PAC obteve eficiência máxima de 87% na mesma dosagem e pH.

Braga *et al* (2018) utilizaram a flor de *Musa sp* para obtenção de floculante natural a base de tanino e avaliaram sua eficiência na diminuição de valores de turbidez e sólidos totais (ST) em rejeito de minério de ferro. O melhor desempenho do floculante mostrou uma redução do valor de turbidez de 96500 NTU para 1225,25 NTU e uma diminuição no

valor de ST (partiu de 220 para 1,67 g/L) mostrando que o tanino favoreceu a remoção da turbidez e dos sólidos totais. Atribuíram à parte hidrolisada do tanino estabilização das cargas e formação dos precipitados coloidais e à parte condensada o aumento na velocidade de sedimentação, devido ao fato destes últimos possuírem cadeia longa.

Vaz *et al* (2018) avaliaram também a diminuição nos valores de turbidez em polpa com finos de minério de ferro por taninos naturais extraídos de *Musa sp*. Em sua caracterização foram identificados taninos condensados e hidrolisáveis presentes no extrato. Na condição ótima do processo de coagulação/floculação (pH = 6,25; volume de coagulante de 8,5 mL e agitação de 85 rpm), com diminuição de 97,58% de turbidez, foi demonstrado a eficiência na estabilização de cargas na superfície dos colóides e sedimentação subsequente de flocos.

Dela-Justina *et al* (2018) compararam a atuação do tanino e do cloreto de polialumínio (PAC) na coagulação de efluente da indústria de laticínios. Os resultados não exibiram diferenças entre o desempenho dos dois coagulantes com base em parâmetros como demanda química de oxigênio, cor, turbidez e remoção de sólidos totais. Porém, o PAC apresentou maior consumo de alcalinidade e aumentou a condutividade elétrica do efluente clarificado. Já o tanino apresentou boa performance (pH variando de 5,0-10,0). Os autores perceberam ainda que embora os maiores valores de coeficiente de agregação de floco tenham sido observados no uso de PAC, o tanino apresentou maior resistência à quebra do floco durante o tempo de mistura lenta evidenciando o desenvolvimento de flocos mais estáveis.

Lopes *et al* (2019) avaliaram o desempenho do floculante Tanfloc SG (reagente comercial produzido a partir da acácia negra) em comparação ao sulfato de ferro (III) em efluentes de indústria têxteis. O Tanfloc SG foi eficaz na remoção de cor dos efluentes com total remoção de cor e produzindo turbidez final menor que 15 NTU em ampla faixa de pH (4-9) com dosagem 100 mg/L. Em pH ácido, as dosagens do sal de ferro necessária para remover completamente a cor do efluente eram menores, porém, em pH 8 a dosagem de sulfato chegou em 240 mg/L com remoção de cor de 20%.

Tohry *et al* (2021) estudaram a adsorção do tanino natural (TA) de grau comercial, extraído da acácia negra, na hematita e no quartzo. Nas análises de adsorção, na presença de 100 mg/L de TA em pH 9,2 e 30 mg/L de amina a quantidade de adsorvida na

superfície da hematita foi de 0,99 mg/g, enquanto que para o quartzo o valor foi de 0,17 mg/g. Medidas de turbidez, aplicadas para esclarecer o comportamento de agregação - dispersão de minerais puros na presença do TA, mostraram que ocorreu um efeito de dispersão nas partículas de quartzo, ao passo que ocorreu agregação para partículas de hematita. As análises de superfície provaram que a adsorção seletiva de TA ocorreu na superfície da hematita principalmente por quimissorção. Já para as partículas minerais de quartzo o mecanismo observado na interação com o TA foi, principalmente, o de adsorção física.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Amostras Minerais Puras

As amostras de hematita e quartzo, que foram utilizadas neste trabalho, foram preparadas e previamente caracterizadas por Leite (2019). A classificação granulométrica dos minerais foi realizada utilizando um granulômetro a laser (Cilas 1060) do Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN/UFOP), a composição mineralógica foi feita através de um difratômetro de raios X (XPERT3 - PanAlytical) do Laboratório de Microscopia Ótica e Difractometria de Raios X (DEMIN/UFOP) e a densidade medida através de picnômetro a gás (Ultracycnometer 1000) do Laboratório de Propriedades Interfaciais (DEMIN/UFOP).

Na Tabela 4 estão apresentados os parâmetros de caracterização da amostra de hematita e de quartzo, previamente determinados por Leite (2019).

Tabela 4 – Parâmetros de caracterização das amostras de hematita e quartzo

Parâmetro	Amostra Hematita	Amostra Quartzo
d₉₀ (µm)	45,76	28,94
d_{médio} (µm)	11,27	13,52
Densidade (g/cm³)	5,3	2,66
Composição mineralógica (DRX)	95,7% hematita	100% quartzo

Fonte: adaptado de Leite (2019).

4.2. Reagentes

O reagente derivado de tanino comercial 1 (TC1) e o derivado de tanino comercial 2 (TC2) foram disponibilizados pelo mesmo fornecedor. Ambos se encontram na forma de pó fino marrom, são higroscópicos e dissolvem-se facilmente em água. São produzidos a partir da casca de *Acacia mearnsii*, através da aminometilação com formaldeído. Segundo o fornecedor podem ser utilizados em efluentes como os de metalurgia, curtume, alimentícios, indústria química, cerâmica e tratamento de efluentes para abastecimento.

O derivado de tanino comercial 3 (TC3) é disponibilizado como um extrato líquido viscoso de coloração marrom-escuro, possui pH 1,7 e densidade 1,10 g/cm³. É produzido a partir da reação entre a casca de *Acacia mearnsii* com cloreto de amônio e formaldeído. Segundo o fabricante possui concentração entre 30 e 50% de taninos.

A casca de angico (*Anadenanthera columbrina*) utilizada para extração e cationização via rota alternativa foi disponibilizada por pequeno produtor. A maior utilização da casca do angico é para a produção de chás domésticos com uso na medicina popular. É uma espécie nativa do Brasil com ocorrência nas regiões nordeste, centro-oeste, sudeste e sul (PAREYN *et al*, 2018).

A Tabela 5 apresenta as informações gerais para todos os reagentes utilizados nos ensaios.

Tabela 5 – Informações gerais dos reagentes utilizados

Reagente	Fornecedor	Uso
TC1	A	Tratamento de água para consumo;
TC2		Tratamento de efluentes industriais;
TC3	B	Reagente analítico de laboratório
Casca de angico	Pequeno produtor	Consumo doméstico, preparo de chás.

Fonte: do autor.

A produção do extrato polifenólico a partir da casca de angico (*Anadenanthera columbrina*) deu-se segundo metodologia adaptada descrita por Sartori *et al* (2014). Para cationização adaptou-se a metodologia desenvolvida por Machado *et al* (2020).

4.2.1. Preparo dos reagentes comerciais

Produziu-se uma solução para todos os reagentes comerciais na concentração 0,02%(p/v). Pesaram-se 0,02 g do reagente em bécker de 50 mL. Adicionaram-se aproximadamente 50 mL de água destilada. Promoveu-se a agitação do sistema até completa dissolução do reagente. Em seguida a solução foi transferida para balão de 100 mL e o volume completado até menisco.

A poliacrilamida aniônica, utilizada na comparação com os agentes de agregação que testados foi a Praestol 2641 (Solenis). Esse floculante é produto da síntese de polieletrólitos orgânicos, baseados na acrilamida. As poliacrilamidas são floculantes comuns utilizados industrialmente nos espessadores de lamas e rejeitos de minério de

ferro. Os ensaios de agregação empregando o referido reagente foram os realizados por Leite (2019).

As soluções dos reguladores de pH foram produzidas ambas nas concentrações 1 M. A solução de NaOH 1 M foi preparada pesando-se 4 g de NaOH em um bécker de 100 mL. Adicionou-se 80 mL de água destilada e o sistema foi submetido a agitação até completa solubilização do hidróxido de sódio. A solução foi então transferida para balão volumétrico de 100 mL e o volume foi completado até menisco com água destilada.

A solução de HCl 1 M foi preparada em capela de exaustão. Adicionou-se aproximadamente 50 mL de água em balão de 100 mL e em seguida, adicionou-se cuidadosamente 8,3 mL de HCl 37%, medidos em pipeta. O volume foi completado com água destilada.

4.2.2. Preparo do extrato a partir da casca do angico

Utilizaram-se aproximadamente, para extração, 20 g de casca de angico seca e moída (< 250 μ m), em 100 mL de uma mistura metanol: água (1:1), com maceração a frio e agitação constante por um período de 4 horas.

4.2.3. Síntese do flocculante a partir do extrato preparado

A solução preparada no item 4.2.2 foi adicionada, como descrito por Machado *et al* (2020), por gotejamento no hidróxido de amônio sob agitação. O tempo de reação, 4 horas, foi iniciado após começo da adição do extrato de taninos ao hidróxido de amônio em proporção 1:1. A reação foi conduzida sob agitação constante à temperatura ambiente (20-25 °C). A medição do pH da mistura reacional foi realizada com um pHmetro de bancada Q400 AS (QUIMIS) no início e no fim do tempo de reação. Ao final da reação, a mistura foi acidificada com HCl até pH entre 2,0 e 1,0, conforme apontado por Machado *et al* (2020), com a finalidade de evitar a perda de nitrogênio como amônia e para protonar os grupamentos nitrogenados inseridos na estrutura do tanino na cationização.

4.3. Testes de agregação

Os testes foram executados em tubo de dispersão/agregação (tubo de Galéry) de uso comum em testes de banca na área de mineração. O tubo tem diâmetro de 4,5 cm e altura de 18,5 cm contendo um orifício a 1,5 cm do fundo do tubo para a saída do material

sobrenadante. O conjunto é composto por um agitador magnético que permite a agitação da polpa. Os testes foram realizados no Laboratório de Análises Químicas (DEMIN/UFOP) conforme metodologia descrita por Leite (2019).

Os ensaios de agregação foram baseados em sistemas de mineral puro e água deionizada para formar polpa de 200 mL com 5% de sólidos (10,4 g de hematita e 10,3 g de quartzo) em tubo de Galéry (Figura 12). O pH foi regulado com soluções de NaOH ou HCl. O reagente de agregação na concentração pretendida foi adicionado à mistura com agitação constante e tempo de condicionamento de um minuto. Admitiu-se então a sedimentação do material, com base na Lei de Stokes, para os diferentes minerais presentes no teste. A fração afundada foi então seca em estufa, pesada e determinou-se a porcentagem de material sedimentada (MS) (Equação 1):

$$MS(\%) = \left(\frac{m_{afundada}}{m_{total}} \right) \times 100 \quad (1)$$

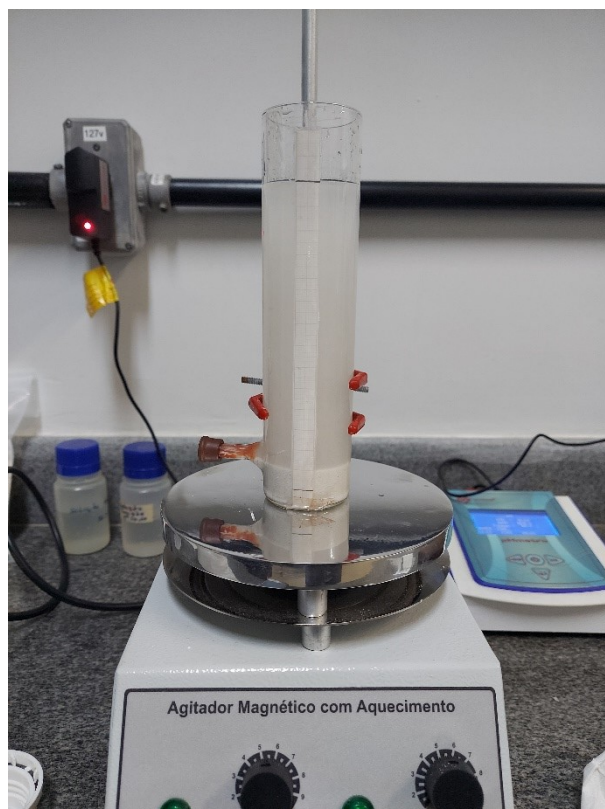
Onde,

m_{total} = massa de sólidos inserida no sistema;

$m_{afundada}$ = fração sedimentada.

Os valores de pH (6, 7, 8 e 9) e concentrações (1, 10 e 100 mg/L) utilizadas nos testes foram adotados conforme revisão de literatura.

Figura 12 – Tubo de Galéry durante teste de agregação.



Fonte: do autor.

4.4. Determinação do potencial zeta

Para determinação do potencial eletrocinético do quartzo e da hematita, puros e condicionados com o reagente que apresentou melhor desempenho nos testes de agregação, foi utilizado o zetâmetro da Malvern Instruments, modelo Zetasizer Nano Z pertencente ao Laboratório de Propriedades Interfaciais do DEMIN/UFOP.

A metodologia para determinação do potencial eletrocinético foi realizada segundo Rocha (2021). Para cada ensaio, realizado em uma proveta de 250 mL, adicionou-se solução de 10^{-3} M de NaCl, como eletrólito indiferente, a massa do mineral, hematita ou quartzo, de modo que o sistema apresentasse massa de sólidos em suspensão, com tamanho menor $10\ \mu\text{m}$, igual a 0,1 g. O sistema foi agitado por inversão e então permitiu-se o repouso durante o tempo necessário para sedimentação das partículas maiores que $10\ \mu\text{m}$, obtido pela equação da velocidade de sedimentação de Stokes. Após o tempo de sedimentação, 25 mL do sobrenadante foi transferida para béquer de 50 mL e o pH ajustado para valor de interesse. Os ensaios foram realizados em duplicata, com três varreduras por medida.

Os testes foram realizados conforme descrito para os minerais, isoladamente, e posteriormente em sistemas dos minerais condicionados com o reagente com melhor desempenho e na melhor dosagem nos testes realizados no item 4.3.

4.5. Análise por UV-vis

Para a determinação do teor de taninos totais foi aplicado, com adaptação, o método da vanilina ácida (AMPARO, 2016) com o emprego da catequina como padrão.

Primeiramente, foram preparadas as soluções de vanilina-metanol 4% (preparada no momento do uso), catequina em metanol (0,1 g/mL), HCl 8% em metanol e soluções dos reagentes derivados de taninos utilizados nos testes do item 4.3.

Colocaram-se alíquotas de 2, 4, 6, 8 e 10 mL da solução de catequina em metanol em balões volumétricos de 10 mL. O volume era então completado, com metanol, até menisco quando necessário.

Colocaram-se 1 mL de cada solução de catequina produzida em tubos de ensaio recobertos com papel alumínio. Adicionaram-se em seguida 2,5 mL da solução de vanilina 4 % e 2,5 mL da solução de HCl 8%. Agitou-se os tubos que continham as soluções por aproximadamente um minuto e permitiu-se a reação por 15 minutos a 20-25°C.

Após tempo reacional uma alíquota era retirada do tubo, inserida na cubeta de quartzo e a leitura era realizada no espectrofotômetro UV-vis (Spectrophotometer SP 2000 UV – BELPHOTONICS) a 500 nm. As leituras foram realizadas em duplicata.

O mesmo procedimento foi repetido para cada reagente de agregação estudado em substituição à solução de catequina.

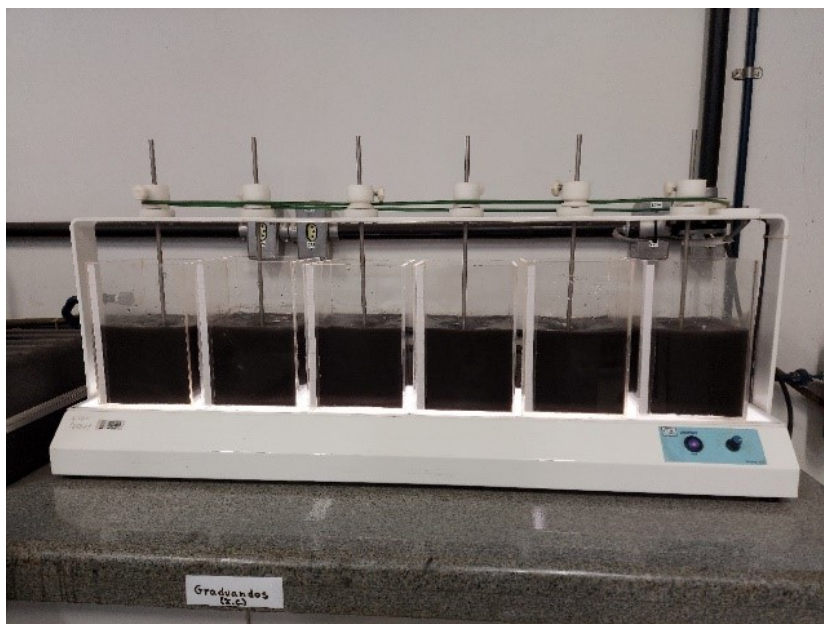
Com resultado obtido para o padrão (catequina) foi construído a curva de calibração. As leituras obtidas após utilização das soluções dos agentes de agregação foram dadas em equivalente de catequina por miligrama de amostra (EC/mg).

A aplicação da técnica do UV-vis com os reagentes de agregação ocorreu para estabelecer uma conexão entre a quantidade de tanino e desempenho dos reagentes. A absorbância foi medida e comparada com uma curva de calibração preparada com a solução de vanilina em ácido clorídrico com concentrações conhecidas.

4.6. Método *JarTest*

Foram empregados ensaios de *JarTest* (Modelo 403 – ALFAKIT) (Figura 13) para a determinação dos parâmetros: gradiente de velocidade e tempo de sedimentação para o reagente que apresentou o melhor resultado nos testes fundamentais realizados com a hematita e quartzo (Laboratório de Reologia e Petróleo- DEMIN/UFOP). Para tanto, foram adicionados dois litros de amostra preparadas em laboratório (obtidas a partir de composições de hematita e quartzo de modo a simular a alimentação dos espessadores de lamelas de minério de ferro), em cada jarro. Foi então adicionada, em cada jarro, uma quantidade pré-determinada de floculante, baseado nos resultados obtidos no item 4.3, e as amostras foram agitadas em rotação designada etapa lenta. Em seguida, permitiu-se o repouso para que houvesse a sedimentação do material. Por fim, uma amostra do sobrenadante de cada jarro foi analisada para cor aparente (Colorímetro Q406 - QUIMIS) e turbidez (Turbidímetro Plus Microprocessado - ALFAKIT) no laboratório de Análises Químicas (DEMIN/UFOP).

Figura 13 – Ensaio *JarTest* durante procedimento com polpa 70% hematita e 30% quartzo.



Fonte: do autor.

O processo foi realizado conforme descrito anteriormente, porém, simulando polpa com proporções invertidas (70% quartzo e 30% hematita) para compreensão do desempenho do agente em polpa arenosa.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

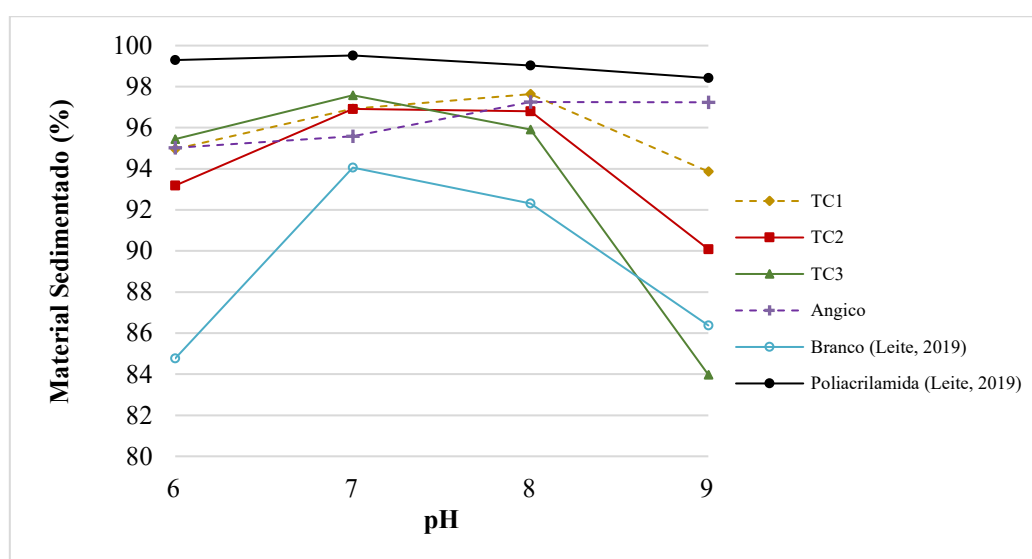
5.1. Testes de agregação

Os sistemas consistiram na preparação de polpa com 5% de sólidos para o mineral em análise, reagentes de agregação nas dosagens de 1, 10 e 100 mg/L em valores de pH de 6, 7, 8 e 9. O tempo de sedimentação foi obtido através da Lei de Stokes e foi de quatro minutos para quartzo e dois minutos para a hematita. Foram utilizados os resultados de Leite (2019) para a poliacrilamida (1 mg/L) como padrão e os resultados do branco nos testes de agregação que serviram de comparativo para avaliação da eficiência do processo.

5.1.1. Ensaio de agregação para hematita

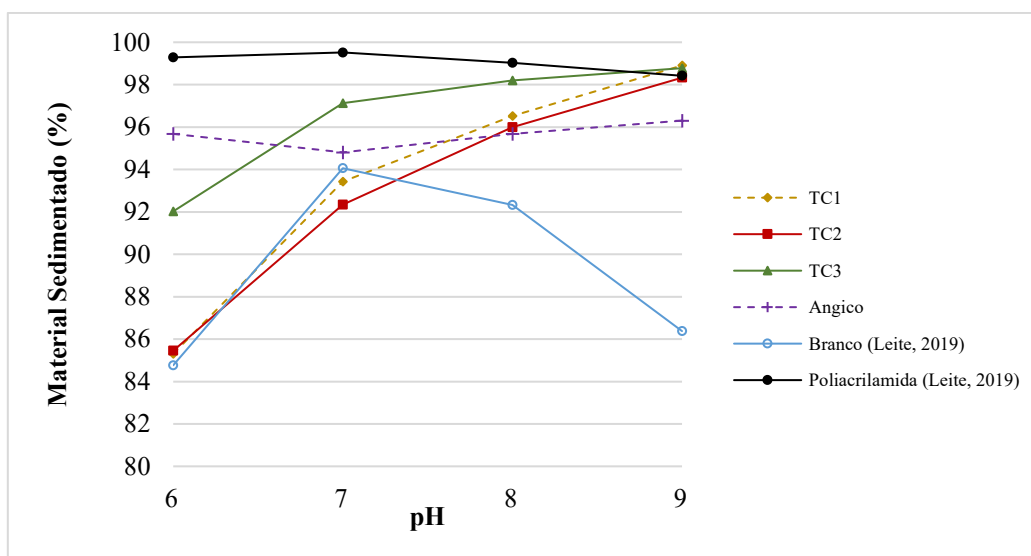
Para os ensaios com hematita com os agentes de agregação na dosagem de 1 mg/L, Figura 14, o reagente que apresentou o maior desempenho global foi o TC1 em pH 8 com 97,64%. No pH 7 o TC3 performou melhor eficiência alcançando 97,58% de MS. O reagente produzido da casca do angico apresentou melhor desempenho em pH 9 (97,24%). Foi possível notar que todos os reagentes comerciais apresentaram redução na eficiência em pH 9. Os resultados para todos os agentes derivados de taninos testados se mantiveram abaixo dos alcançados pela poliacrilamida (1 mg/L) em todos os valores de pH avaliados.

Figura 14 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 1 mg/L



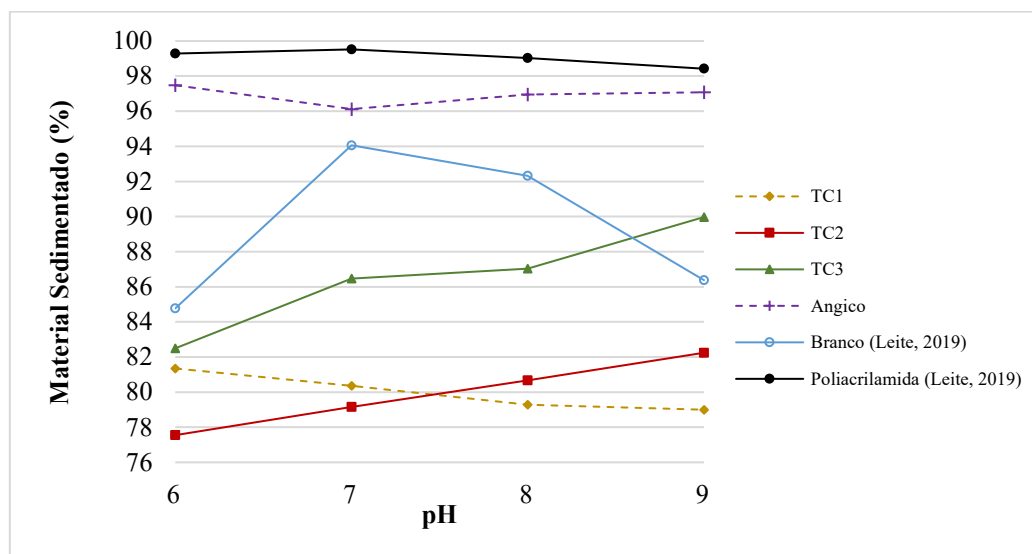
Na dosagem de 10 mg/L, Figura 15, o TC3 alcançou eficiência de aproximadamente 98% em todos os valores de pH, exceto o pH 6 (92,03%). O reagente produzido da casca do angico obteve resultado médio de 95%, com menor valor em pH 7 (94,81%) e maior em pH 9 (96,31 %). Os reagentes comerciais TC1 e TC2 obtiveram resultados similares e crescentes para eficiência de sedimentação nos valores de pH, sendo que os mesmos partiram de desempenho de aproximadamente 85% em pH 6 para 98% em pH 9. Até pH 8 todos os reagentes testados obtiveram desempenho menor ao da poliacrilamida (1 mg/L), porém em pH 9 os reagentes comerciais alcançaram desempenho similar ao reagente sintético.

Figura 15 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 10 mg/L



Nos testes com os agentes na dosagem de 100 mg/L, Figura 16, o reagente testado com maior desempenho em todos os valores de pH foi o produzido da casca de angico, sendo maior valor alcançado em pH 6 de 97,48% de eficiência na sedimentação. Os demais derivados de tanino obtiveram resultado, na maioria dos valores de pH, inferiores aos testes em branco podendo apresentar efeito deletério possivelmente pelo excesso de reagente. Foi percebido ainda uma piora na qualidade dos sobrenadantes que exibiram coloração avermelhada, indicando a presença de sólidos suspensos. O melhor desempenho alcançado pelo TC3 foi em pH 9 (89,97%), já para os floculantes TC1 e TC2 foram, respectivamente 81,35% (pH 6) e 82,24% (pH 9).

Figura 16 – Porcentagem de hematita sedimentada em função do pH com reagentes na dosagem 100 mg/L

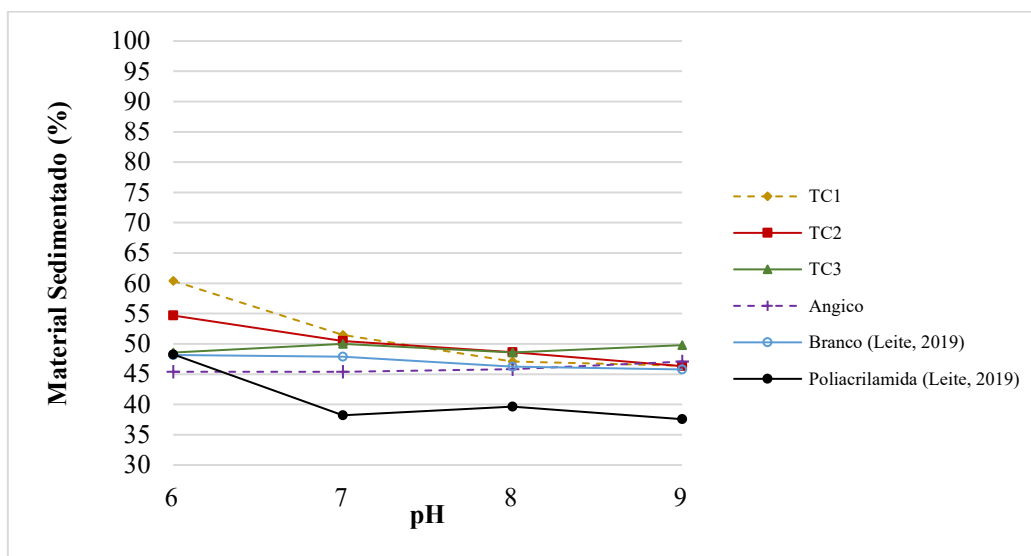


Em uma avaliação geral para os testes com a hematita, o TC1 e o TC2 apresentaram melhor desempenho na sedimentação na dosagem de 1 mg/L e os valores diminuíam a conforme se aumentava a dosagem dos mesmos em todos os valores de pH exceto no pH 9. Nesse valor de pH o TC1 e o TC2 apresentaram melhor desempenho na dosagem de 10 mg/L. O TC3 apresentou melhores resultados, independente do pH, para a dosagem de 10 mg/L. O reagente produzido a partir da casca de angico apresentou média para os resultados de % de material sedimentado de aproximadamente 96,26%, em todas as dosagens e pHs. Apenas o TC1, TC2 e TC3 alcançaram desempenho similar ao performado pela poliacrilamida na dosagem de 1 mg/L no pH 9.

5.1.2. Ensaios de agregação para quartzo puro

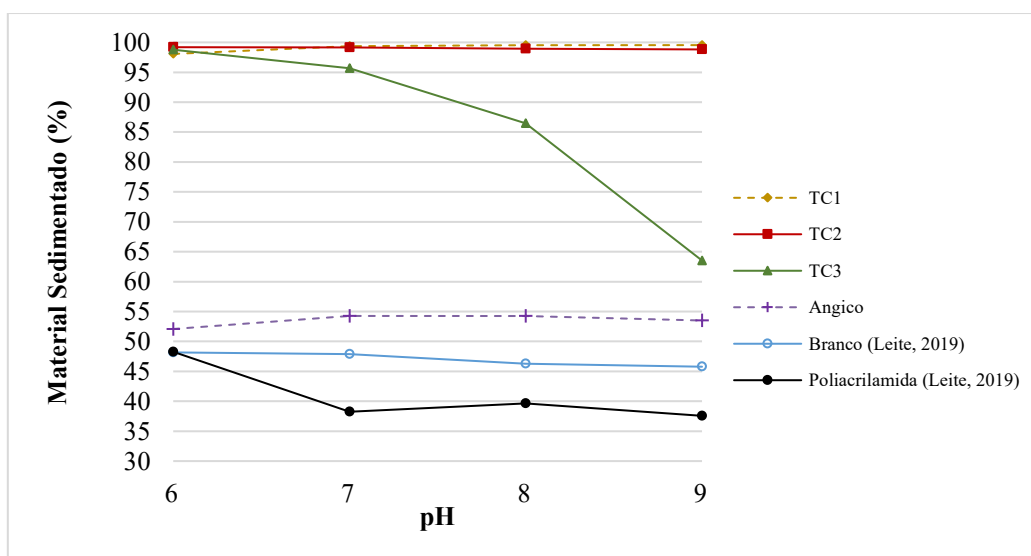
Nos testes para o quartzo com os derivados de tanino na dosagem de 1 mg/L (Figura 17) observou-se que o reagente que apresentou melhor resultado foi o TC1 com 60,4 % de MS seguido pelo TC2 com 54,68%, ambos em pH 6. Porém a performance de todos os reagentes testados cai para próximo dos valores obtidos no ensaio em branco o que sugere que não há atividade flocculante significativa para nenhum dos agentes nos demais valores de pH testado. O reagente que apresentou menor valor foi o produzido da casca de angico com resultado inferior ao branco em quase todos os valores de pH. A poliacrilamida (1 mg/L) obteve resultados de desempenho menores que os testes em branco o que indicou nos testes desenvolvidos por Leite (2019) que este reagente acabaria favorecendo o estado dispersivo das partículas minerais de quartzo.

Figura 17 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 1 mg/L



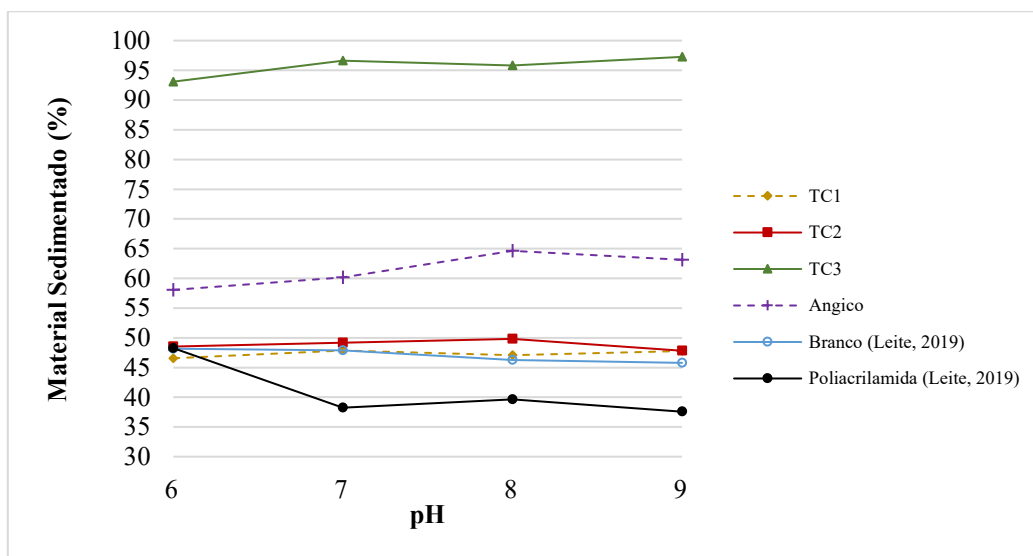
Na dosagem de 10 mg/L dos derivados de tanino (Figura 18), três reagentes se destacaram sendo o TC1, TC2 e o TC3. O TC1 alcançou em todos os valores de pH desempenho superior a 98% de MS com valor máximo no pH 9 (99,54%). O TC2 também apresentou todos os valores para o seu desempenho superiores a 98% com maior valor de 99,19% em pH 6. O TC3 performou melhores resultados nos pH 6 e 7, 98,77% e 95,68%, respectivamente, de MS, porém, seu desempenho caiu a medida em que o pH foi elevado. Os demais reagentes apresentaram resultados próximos ao teste em branco.

Figura 18 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 10 mg/L



Nos testes de agregação realizados com os agentes na dosagem de 100 mg/L (Figura 19), o reagente que apresentou melhor desempenho, superiores a 93%, em todos os valores de pH foi o TC3 com melhor resultado no pH 9 (97,27%). O reagente produzido a partir da casca de angico apresentou segundo melhor desempenho com valor máximo em pH 6 de 64,63% de MS. Os demais reagentes apresentaram resultado similar ao branco, aproximadamente 50% de quartzo sedimentado.

Figura 19 – Porcentagem de quartzo sedimentado em função do pH com reagentes na dosagem 100 mg/L



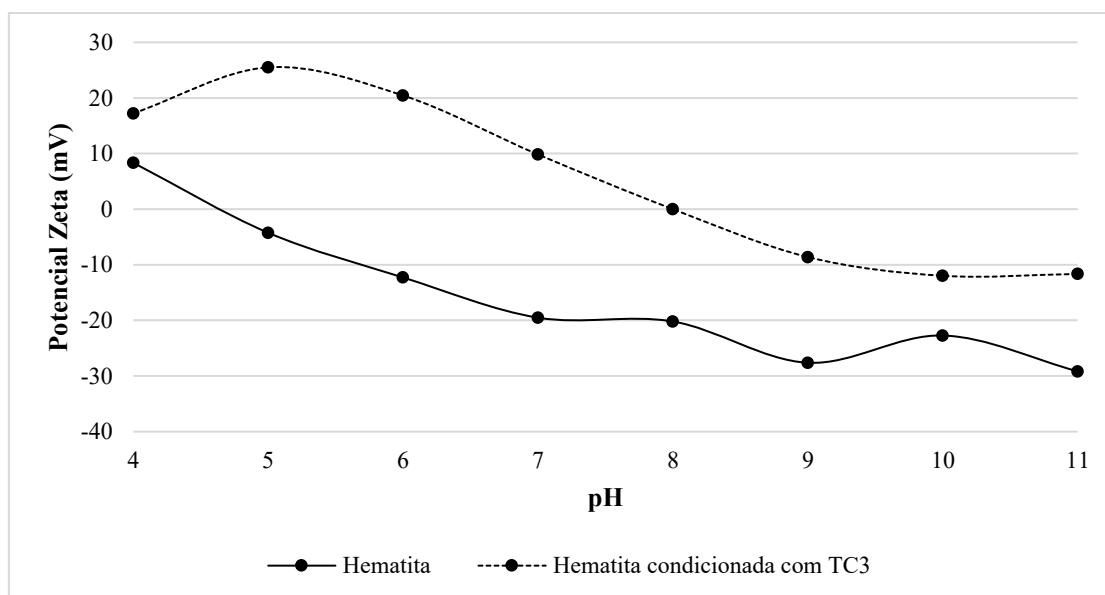
De modo geral, para os ensaios realizados com o quartzo na dosagem de 1 mg/L, todos os reagentes testados obtiveram resultados próximos aos alcançados nos testes em branco, para a maioria dos valores de pH estudados. O TC1 e o TC2 alcançaram o maior desempenho dentre os reagentes testados na dosagem de 10 mg/L, aproximadamente 99% de eficiência, em todos os valores de pH. O TC3 apresentou bons resultados na mesma dosagem (10 mg/L) até pH 7, a partir desse valor de pH a eficiência decaiu em aproximadamente 35% em relação ao seu melhor desempenho. Já o reagente produzido a partir da casca de angico alcançou os menores resultados quando comparado aos demais reagentes fabricados a partir de tanino, performando melhor desempenho médio na dosagem de 100 mg/L (aproximadamente 61,5% de material sedimentado). Nos estudos desenvolvidos por Leite (2019), a poliacrilamida obteve resultados inferiores aos obtidos com o teste em branco e mostra que na utilização do reagente industrial com quartzo há predisposição para as partículas se mantenham dispersas na polpa.

5.2. Potencial eletrocinético

Foi realizada a determinação do potencial zeta das amostras minerais puras e condicionadas com o TC3 na dosagem e 10 mg/L, decisão baseada nos resultados obtidos nos testes de agregação.

Os valores para o potencial zeta da hematita na presença de eletrólito indiferente (NaCl 10^{-3} mol/L) estão dispostos na Figura 20. É possível perceber que o ponto isoelétrico (PIE) da hematita pura ocorreu, aproximadamente, no valor de pH 4,7, em concordância com os valores encontrado por Moreira *et al* (2017) e Peçanha *et al* (2018): pH 4,5 e pH 4,8, respectivamente. Porém o mesmo deslocou-se para o pH 8 quando condicionado o TC3. O sinal positivo de potencial zeta da hematita pura se manteve até, aproximadamente, pH 4,7. Na curva de potencial zeta do mineral na presença do agente de agregação catiônico, o sinal positivo permaneceu até pH 8, e está relacionado a adsorção, especialmente por atração eletrostática, na superfície do mesmo que se encontrava carregada negativamente. Após o pH 9, o potencial zeta da hematita na presença do TC3, foi menos negativa do que o potencial zeta do mineral puro, o que pode estar relacionado, com a menor concentração de espécies iônicas em solução nestes valores de pH.

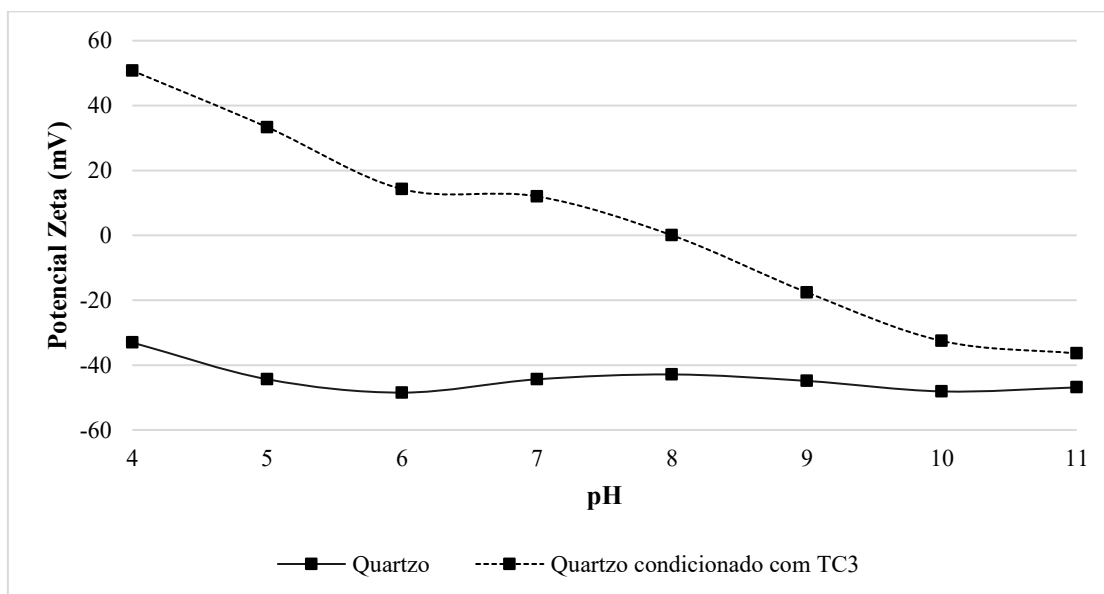
Figura 20 – Potencial zeta da hematita pura e condicionada com TC3 (NaCl 10^{-3} mol/L)



Como pode ser visto na Figura 21, os valores do potencial zeta para o quartzo puro, na presença do eletrólito indiferente, é sempre negativa, independente do pH, com o seu PIE ocorrendo em pH menor que 4. Essa observação condiz com os resultados do PIE encontrados na literatura, que ocorre em pH 1,8 (PEÇANHA et al, 2018). Na presença do

agente de agregação, o PIE é deslocado, como na hematita, para pH 8. Parece haver alta correlação entre o valor do pH e a interação do TC3 com a superfície do quartzo uma vez que há grande mudança no valor do potencial zeta quando o pH diminui. Uma possível justificativa para o fato, pode ser a de que em valores de pH menores os grupamentos catiônicos inseridos na estrutura do tanino permaneçam protonados, aumentando a interação com a superfície do quartzo que possui densidade de carga negativa. Esse comportamento pode justificar o decaimento da eficiência para a sedimentação do quartzo a medida em que o valor do pH aumenta, uma vez que a densidade de cargas na superfície das partículas minerais é mais negativa com o valor de pH maior quando condicionado com o TC3.

Figura 21 – Potencial zeta do quartzo puro e condicionado com TC3 ($\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol/L}$)



Através da análise conjunta da curva de potencial zeta e os resultados dos testes de agregação para a hematita com o TC3 (10 mg/L) pode-se estabelecer uma relação de que à medida em que o valor do pH aumenta a densidade de carga na superfície das partículas diminui o que reduz o efeito dispersivo pela ação da carga superficial.

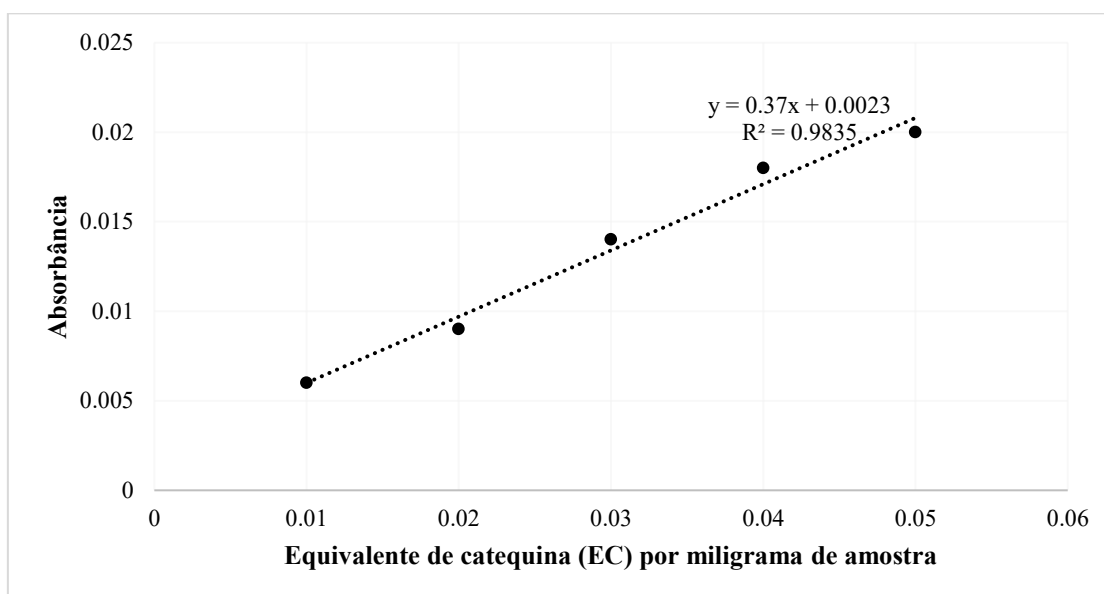
Os resultados do potencial zeta do quartzo se correlacionam bem com os encontrados nos testes de agregação, pois, a quantidade de material sedimentado nos testes de agregação diminuiu com o aumento do pH. Como pode ser percebido na curva de potencial zeta do quartzo condicionado com o TC3, ocorre possivelmente pela redução da adsorção do reagente na superfície do quartzo pois a disponibilidade dos grupamentos com carga

positiva do agente de agregação pode ter diminuído com o aumento do pH (perda na forma de amônia) como sugerido por Machado (2020).

5.3. Análise por UV-vis

Com a construção da curva de calibração (Figura 22), obteve-se a equação da reta e os valores para os teores de taninos condensados foram obtidos pela substituição dos valores das absorbâncias lidas no equipamento de UV-vis.

Figura 22 – Curva de calibração com catequina como padrão



Construiu-se a Tabela 6 para visualização dos teores obtidos a partir das leituras das absorbâncias.

Tabela 6 – Taninos totais pelo método da vanilina para os agentes de agregação utilizados

Agente de agregação	Absorbância	Taninos condensados*
TC1	0,092	0,242
TC2	0,086	0,226
TC3	0,081	0,213
Extrato Angico Cat.	0,036	0,091

*Taninos condensados dados em EC/mg de amostra.

Fonte: do autor.

Os valores dos teores de taninos condensados encontrados pelo método da vanilina ácida para os reagentes comerciais TC1, TC2 e TC3 são próximos: 0,242; 0,226 e 0,213 EC/mg de amostra, respectivamente. Infere-se, portanto, que a presença dos taninos condensados é maior no TC1, seguida pelo TC2 e por último no TC3. É importante salientar que, a

atividade floculante é atribuída aos taninos condensados e estes têm sido utilizados com esta finalidade em tratamento de efluentes industriais como apontado, por exemplo, nos estudos de Braga *et al* (2018), Vaz *et al* (2018) e Dela-Justina *et al* (2018).

Quando comparados os resultados dos reagentes comerciais nos testes de agregação e os valores dos teores de taninos condensados lidos no UV-vis, nota-se que, apesar da menor leitura para o teor de tanino condensado entre os comerciais, o TC3 apresentou maior desempenho frente aos demais reagentes. Uma possível justificativa para o ocorrido pode ser a de que a técnica da vanilina ácida é capaz de estabelecer uma relação entre os teores de taninos condensados independente de sítios catiônicos inseridos na estrutura do mesmo. Ou seja, apesar do menor valor de leitura, pode haver no derivado de tanino produzido como TC3 um melhor rendimento para a reação de cationização, gerando, por consequência, um agente com melhor eficiência nos testes de agregação.

Nota-se que os reagentes comerciais possuem maior teor de taninos condensados em relação ao extrato produzido da casca de angico (0,091 EC/mg de amostra). Isso pode ser resultado do processo de extração, realizado com maiores ajustes nos reagentes comerciais em parâmetros operacionais como rendimento da reação, agitação do sistema e controle sobre incidência de luz com o propósito de evitar degradação da estrutura do tanino.

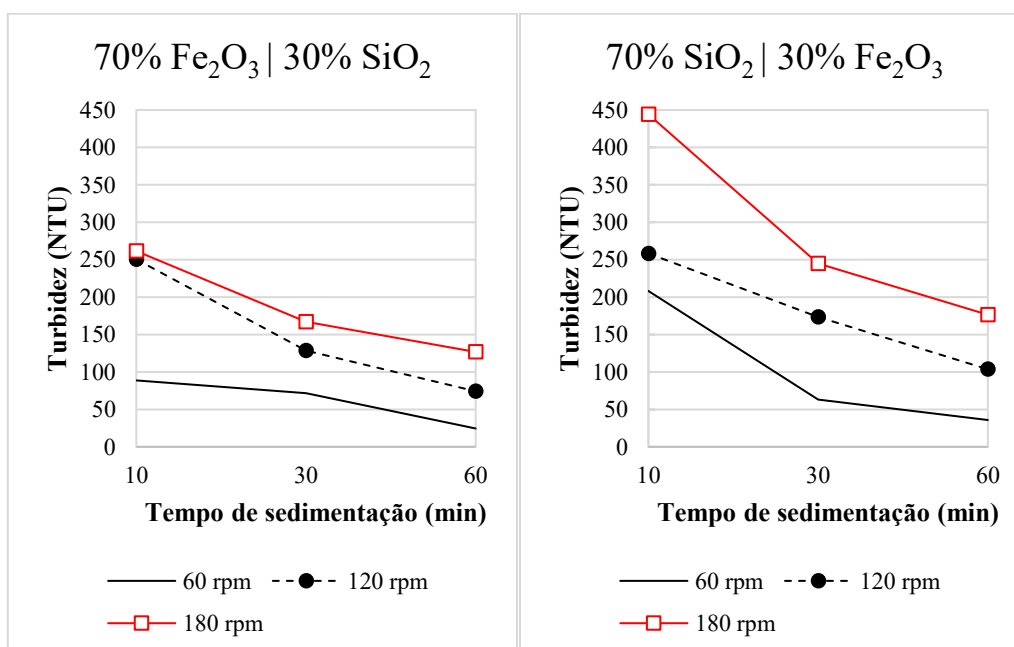
5.4. Ensaio de *JarTest*

Realizou-se os ensaios de *JarTest* com polpas que simulassem o produto do espessador de lamas (fração sólida com proporção de 70 % para hematita e 30% para quartzo), resultado encontrado nas análises de Leite (2019), e também polpas com as proporções inversas (fração sólida com 70% de quartzo e 30% hematita), comuns para os rejeitos da concentração de minérios de ferro.

A partir dos resultados encontrados nos testes de agregação, tomou-se o TC3 como agente de agregação com melhor desempenho na dosagem de 10 mg/L em pH 7. Foram analisadas as variações dos parâmetros turbidez e cor aparente, quando alterados o gradiente de velocidade (60, 120 e 180 rpm) e o tempo de sedimentação (10, 30 e 60 minutos). O tempo de agitação da polpa utilizado (20 minutos de condicionamento), foi o otimizado por Leite (2019).

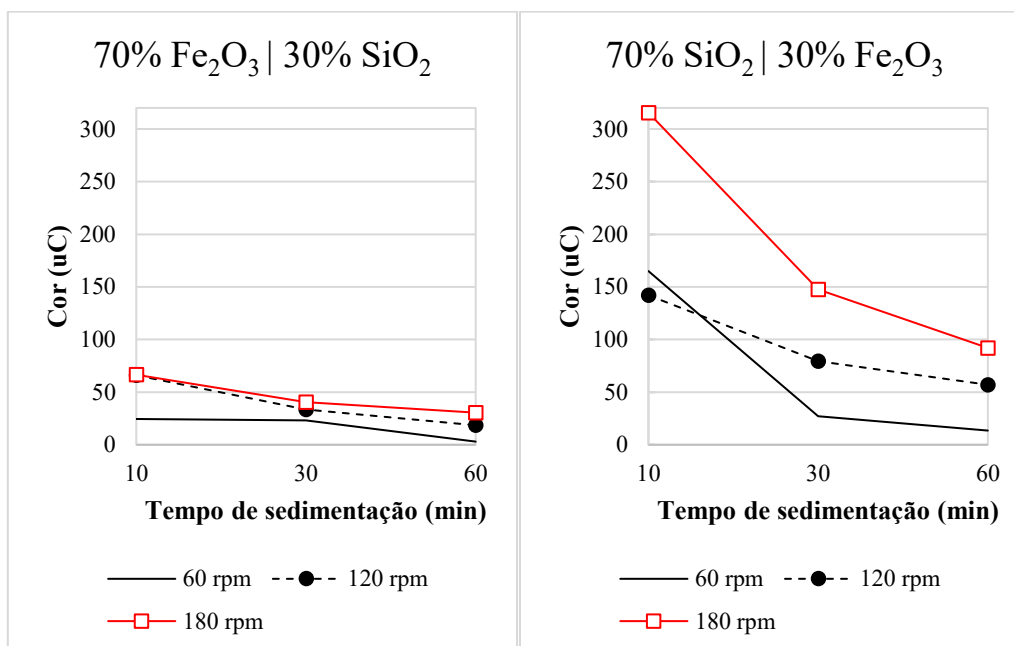
Pela Figura 23, pode ser observado que a leitura da turbidez sofreu um efeito negativo com o aumento do gradiente de velocidade de agitação, ou seja, em todos os casos quanto maior a agitação maior a leitura de turbidez. Uma possível explicação para o ocorrido, consiste em perceber que a agitação mais vigorosa da polpa favoreceu a quebra dos flocos formados e resultou no aumento da turbidez. A energia cinética fornecida pela agitação mecânica é importante e deve ter magnitude suficiente para permitir que as partículas se aproximem, de modo que não ocorra taxa de agregação escassa ou redispersão de agregados devido a ruptura por forte cisalhamento.

Figura 23 – Turbidez dos sobrenadantes para os ensaios de *JarTest* com TC3 (10 mg/L – pH 7) com as duas proporções dos minerais testadas



Observa-se que com relação ao parâmetro cor aparente (Figura 24) do sobrenadante recolhido dos jarros, há uma tendência similar ao observado para a turbidez. Percebe-se que a medida em que a rotação do sistema é elevada, há um aumento no valor da leitura pelo colorímetro. A influência do tempo revela, de modo geral, que há tendência de decréscimo na medida da cor.

Figura 24 – Valores de cor aparente dos sobrenadantes recolhidos nos jarros para as duas proporções de minerais testadas



Ao comparar os valores dos parâmetros, turbidez e cor aparente, em relação à composição da polpa, nota-se que quando a proporção de quartzo é maior na mesma, os valores para as leituras de ambos os parâmetros são maiores. O menor valor para a leitura da turbidez e cor aparente na polpa com maior proporção de quartzo foi de 35,9 NTU e 13,5 uC, com os resultados ocorrendo na rotação de 60 rpm e com tempo de sedimentação de 60 minutos.

De modo geral, os melhores valores encontrados nos ensaios de *JarTest* para os parâmetros, turbidez e cor aparente foram os resultados da polpa com maior porcentagem de hematita, sendo 24,51 NTU e 3 uC, respectivamente.

Tomando-se como referência o valor estabelecido como conforme para a variável turbidez (≤ 100 NTU) quanto ao enquadramento de águas de Classe II, segundo a resolução CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005), nota-se que o valor é alcançado na polpa com maior proporção de quartzo após tempo de sedimentação de 30 minutos com a menor rotação (60 rpm) com leitura de 63,3 NTU. Nos demais testes com esta polpa o parâmetro encontra-se acima do valor máximo estabelecido pela resolução.

Estabelecendo-se o mesmo critério de análise para a polpa com maior proporção de hematita, nota-se que o atendimento a resolução é alcançado para agitação de 60 rpm a partir de 10 minutos (88,8 NTU).

Leite (2019) encontrou nos testes de jarro os valores de 180NTU para turbidez e 410 uC para cor aparente quando utilizado a poliacrilamida (1 mg/L) na amostra da alimentação do espessador de lamas (com aproximadamente 70% hematita, 24% quartzo e 6% outros óxidos metálicos). Comparativamente, os resultados com a polpa majoritariamente composta por hematita, superam os alcançados por Leite (2019) já na rotação de 60rpm e 10 min de sedimentação (88,8NTU e 24,5 uC).

Após o tempo máximo de sedimentação analisado (60 min) foi feita a leitura do pH do sobrenadante nos jarros (Tabela 7) com o propósito de compreender como o reagente alteraria o pH da polpa.

Tabela 7 – Valores de pH final dos sobrenadantes nos jarros após os ensaios

Sistema	70% SiO₂ 30% Fe₂O₃						70% Fe₂O₃ 30% SiO₂					
Jarro	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
pH final	8,3	8,4	8,3	8,3	8,2	8,2	8,4	8,2	8,2	8,2	8,0	8,1

Fonte: do autor.

Observou-se um aumento no valor do pH do sobrenadante em todos os jarros em uma unidade (inicialmente pH 7) após adição do TC3.

Os resultados gerais para leituras de turbidez e cor foram menores para a polpa com maior proporção de hematita e este dado correlaciona-se com os resultados obtidos nos testes de agregação já que, para a mesma dosagem (10 mg/L), a eficiência da sedimentação aumentou com o acréscimo no valor do pH que se eleva de 7 para 8. O mesmo efeito não foi observado nos testes de agregação do quartzo, que exibiu queda acentuada na porcentagem de material sedimentado quando o pH se elevou, como percebido na leitura do sobrenadante após ensaio. Essa elevação no pH pode ter auxiliado nos resultados inferiores para polpa com maior proporção de quartzo.

6. CONCLUSÃO

O TC1 apresentou melhor eficiência nos testes de agregação quando utilizado com dosagem de 10 mg/L em pH 9, alcançando 99,54% de quartzo sedimentado e 98,91% de hematita sedimentada.

O TC2 exibiu melhor desempenho para sedimentação de quartzo e hematita na dosagem de 10 mg/L, porém, os melhores resultados ocorreram em valores de pH distintos sendo pH 6 (99,19%) e pH 9 (98,33%), respectivamente.

O agente produzido pela extração e cationização da casca de angico conseguiu melhor performance para a hematita em pH 6 (97,48%) na dosagem de 100 mg/L, porém não alcançou bons resultados para o quartzo, com melhor valor ocorrendo no pH 8 (64,63%) na maior dosagem.

Com a realização dos ensaios de agregação foi possível compreender que, ao observar o conjunto total de testes, o TC3 foi o agente que apresentou melhor resultado, simultaneamente, para os minerais individuais na dosagem de 10 mg/L e em pH 7. O desempenho para a eficiência na sedimentação da hematita e do quartzo nas condições descritas foi de, 97,12% e 95,68%, respectivamente.

De modo geral foi possível perceber queda na eficiência do processo de sedimentação com o aumento do pH, esta ocorrência pode ser explicada pela influência do pH do meio em manter os sítios inseridos no processo de cationização protonados. Concomitantemente as densidades de carga dos minerais puros em valores de pH mais altos eram maiores, o que dificultou ainda mais a aproximação do agente para a formação do floco.

Estabeleceu-se um paralelo entre atividade floculante e teor de taninos condensados determinado pela técnica do método da vanilina ácida de modo que, os reagentes com maiores teores exibiram melhores resultados no total de sólidos sedimentados. Porém, apesar do teor de taninos condensados relativamente próximo entre o TC1, TC2 e TC3 (0,242; 0,226 e 0,213 EC/mg de amostra, respectivamente), o melhor desempenho ocorreu para o TC3. Supõe-se que o resultado superior nos testes de agregação para o TC3 (0,213 EC/mg de amostra) ocorra, possivelmente, como consequência de uma melhor cationização.

As curvas de potencial zeta para os minerais puros foram consistentes com as encontradas na literatura. Inferiu-se ainda que as interações entre as partículas minerais de hematita e quartzo e o agente floculante utilizado para as medidas do potencial zeta, (TC3) nos sistemas ocorressem essencialmente por mecanismos eletrostáticos.

Nos experimentos de *JarTest* foi possível estabelecer condições ótimas para realização do processo de sedimentação com o TC3 na dosagem de 10 mg/L em pH 7 e tempo de condicionamento de 20 minutos. Os resultados ótimos que atendem o critério turbidez remanescente (≤ 100 NTU), estabelecido pela CONAMA 357/2005 (BRASIL, 2005) para enquadramento em águas Classe II, na polpa com proporção de sólidos dada por 70% hematita e 30% quartzo, foram: gradiente de velocidade de 60 rpm e tempo de sedimentação de 10 minutos de sedimentação para alcançar 88,8 NTU. Já para a polpa com proporção de sólidos dada por 70% quartzo e 30% hematita foram: gradiente de velocidade de 60 rpm e 30 minutos de sedimentação para alcançar 63,3 NTU;

Percebeu-se ainda que os melhores resultados para o desempenho do TC3 sobre a sedimentação das partículas suspensas na polpa ocorreram nas menores rotações dos sistemas (60 rpm), o que atribui ao agente de agregação o caráter floculante.

REFERÊNCIAS

- AMPARO, T. R. **Análise fitoquímica e bioprospecção para atividade antimicrobiana de *Protium spruceanum* (Benth.) Engler.** 2016. Dissertação (Mestrado) – Escola de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.
- ARJMAND, R.; MASSINAEI, M.; BEHNAMFARD, A. Improving flocculation and dewatering performance of iron tailings thickeners. **Journal of Water Process Engineering**, v. 31, n. 100873. 2019.
- BALTAR, C. A. M. 13 - Processos de agregação. In: Da Luz, A. B.; Sampaio, J.A.; França, S.C.A. **Tratamento de Minérios** – 5ª Edição. Rio de Janeiro CETEM/MCT, p. 557-594, 2010.
- BATE-SMITH, E. C. Flavonoid Compounds in Foods. **Advances in Food Research**. v. 5, p. 261–300. 1954.
- BATE-SMITH, E. C. Haemanalysis of tannins: The concept of relative astringency. **Phytochemistry**, v. 12, n. 4, p. 907–912. 1973.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; FRUTOS BLANO, G. *Schinopsis balansae* tannin-based flocculant in removing sodium dodecyl. **Separation and Purification Technology**, v. 67, n. 3, p. 295–303. 2009.
- BELTRÁN-HEREDIA, J.; SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GÓMEZ-MUÑOZ, M. C. New coagulant agents from tannin extracts: Preliminary optimisation studies. **Chemical Engineering Journal**, v.162, n. 3, p. 1019–1025. 2010.
- BEZERRA, C. G. **Caracterização do rejeito de minério de ferro (IOT) e avaliação da sua influência no comportamento físico-químico e mecânico de pastas de cimento.** 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BIKALES N.M. Preparation of Acrylamide Polymers. In: Bikales N.M. (eds) **Water-Soluble Polymers**. Polymer Science and Technology, vol 2. Springer, Boston, MA. 1973.
- BRAGA, W. L. M.; ROBERTO, J. A., VAZ, C.; SAMANAMUD, G. R. L.; LOURES, C. C. A.; FRANÇA, A. B.; LOFRANO, R.C.Z.; NAVES, L.L.R.; GOMES, J. H. F.; NAVES, F. L. Extraction and optimization of tannin from the flower of *Musa* sp. applied to the treatment of iron ore dump. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 4, p. 4310–4317. 2018.
- BRAGANÇA, A. C. C. R.; BRANDÃO, P.R.G. Avaliação de reagentes alternativos para a cal no transporte de polpa de minério de ferrovia mineroduto. **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 8, n. 1, p. 1-5, 2011.
- BRASIL. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 357, de 17 de março de 2005. Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu

enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. **Diário Oficial da União**, Brasília, n. 053, p. 58-63, mar. 2005.

BRATBY, J. **Coagulation and flocculation in water and wastewater treatment**. 2.ed. Londres: IWA Publishing, 2006.

BULATOVIC, S. M. Dispersion, Coagulation and Flocculation. **Handbook of Flotation Reagents**, p. 215–233. 2007.

CANEVAROLO JUNIOR, S.V. **Ciência dos polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2006.

CARVALHO, M. R.; PERES, A. E.C. Interferência de cátions Ca^{2+} nas etapas de deslamagem e flotação de minério de ferro. **Revista Escola de Minas**, v. 57, n. 2. 2004.

CHAVES, A. P. **Teoria e prática do tratamento de minérios: desaguamento, espessamento e filtração**. 2 ed. São Paulo: Signus Editora, 2004.

DASH, M.; DWARI, R. K.; BISWAL, S. K.; REDDY, P. S. R.; CHATTOPADHYAY, P.; MISHRA, B. K. Studies on the effect of flocculant adsorption on the dewatering of iron ore tailings. **Chemical Engineering Journal**, v. 173, n. 2, p. 318–325. 2011.

DEARFIELD, K. L.; ABERNATHY, C. O.; OTTLEY, M. S.; BRANTNER, J. H.; HAYES, P. F. Acrylamide. **Mutation Research Reviews in Genetic Toxicology**, v. 195, n. 1, p. 45–77. 1988.

DELA-JUSTINA, M.; MUNIZ, B. R. B.; BRÖRING, M. M.; COSTA, V. J.; SKORONSKI, E. Using vegetable tannin and polyaluminium chloride as coagulants for dairy wastewater treatment: A comparative study. **Journal of Water Process Engineering**, v. 25, p. 173–181. 2018.

EL-ZAKHEM NAOUS, G.; MERHI, A.; ABOUD, M. I.; MROUEH, M.; TALEB, R. I. Carcinogenic and neurotoxic risks of acrylamide consumed through caffeinated beverages among the lebanese population. **Chemosphere**, v. 208, p. 352–357. 2018.

GALEŠA, K.; BREN, U.; KRANJC, A.; MAVRI, J. Carcinogenicity of Acrylamide: A Computational Study. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 56, n. 18, p. 8720–8727. 2008.

GIRODO, A. C. **Mineração: Projeto Apa Sul RMBH – Estudos do Meio Físico**. v. 2. Belo Horizonte, p. 168. 2005.

GOMES, M. A.; PEREIRA, C. A.; PERES, A. E. C. Caracterização tecnológica de rejeito de minério de ferro. **Revista Escola de Minas**. v. 64, n. 2, 2011.

HASLAM, E. Vegetable tannins. **Biochemistry of Plant Phenolics**, p. 475–523. 1979.

HASLAM, E. Vegetable tannins – lessons of a phytochemical lifetime. **Phytochemistry**, n. 68. n. 22-24, p. 2713–2721. 2007.

HAMEED, Y. T.; IDRIS, A.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, N. A tannin-based agent for coagulation and flocculation of municipal wastewater: Chemical composition, performance assessment compared to Polyaluminum chloride, and application in a pilot plant. **Journal of Environmental Management**, v. 184, p. 494–503. 2016.

HEMINGWAY, R. W. Structural variations in proanthocyanidins and their derivative. In: **Chemistry and Significance of Condensed Tannins**. Nova Iorque e Londres. 1988.

HOWE, K. J. 5 - Coagulation and Flocculation, Editor(es); HOWE, K.J.; HAND, D.W.; CRITTENDEN, J.C.; TRUSSELL, R.R.; TCHOBANOGLIOUS, G. In: **Principles of Water Treatment**. 2012.

IBRAHIM, A.; YASER, A. Z.; LAMAMING, J. Synthesising tannin-based coagulants for water and wastewater application: A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**. v. 9, n. 105007. 2021.

IBRAM. **Setor mineral 2020**. Instituto Brasileiro de Mineração, 2021. Disponível em: <<https://ibram.org.br/conteudos-tecnicos/>>. Acesso em: 3 mar 2021.

JIN, R.; HU, W.; HOU, X. Mechanism of selective flocculation of hematite quartz with hydrolyzed polyacrylamide. **Colloids and Surfaces**, v. 26, p. 317–331, 1987.

KHANGAONKAR, P. R.; BALA SUBRAMANI, K. J. Flocculation of hematite fines by anionic polyacrylamide polymers. **Minerals Engineering**, v. 6, n. 7, p. 765–774. 1993.

LEE, K. E.; MORAD, N.; TENG, T. T.; POH, B. T. Development, characterization and the application of hybrid materials in coagulation/flocculation of wastewater: A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 203, p. 370–386. 2012.

LEITE, A. M. C. **Amidos modificados como floculantes de lama de rejeito de minério de ferro**. 2019. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

LEITE, A. M. C.; REIS, E. L. Cationic starches as flocculants of iron ore tailing slime. **Minerals Engineering**, v. 148, n. 106195. 2020.

LOPES, E. C.; SANTOS, S. C. R.; PINTOR, A. M. A.; BOAVENTURA, R. A. R.; BOTELHO, C. M. S. Evaluation of a tannin-based coagulant on the decolorization of synthetic effluents. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 103125. 2019.

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; FRANÇA, S. C. A. **Tratamento de minérios**. 5.ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010.

MACHADO, G. D. **Modificação química de taninos de *Acacia mearnsii* para obtenção de floculante livre de formaldeído**. 2019. Dissertação (Mestrado em

Engenharia e Tecnologia de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

MACHADO, G. D.; SANTOS, C. A. B.; GOMES, J.; FARIA, D.; SANTOS, F.; LOUREGA, R. Chemical modification of tannins from *Acacia mearnsii*. **Science of The Total Environment**, v. 140875. 2020.

MANGRICH, A. S.; DOUMER, M. E.; MALLMANN, A. S.; WOLF, C. R. Química verde no tratamento de águas: uso de coagulante derivado de tanino de *Acacia mearnsii*. **Revista Virtual de Química**, vol. 6, p. 2-15, 2014.

MCGUIRE, M. J.; ADDAI-MENSAH, J.; BREMMELL, K. E. The effect of polymer structure type, pH and shear on the interfacial chemistry, rheology and dewaterability of model iron oxide dispersions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 275, n. 1-3, p. 153–160. 2006.

MILLER, M. S.; SPENCER, P. S. The mechanisms of acrylamide axonopathy. **Annual Review of Pharmacology and Toxicology**, v. 25, n. 1, p. 643–666. 1985.

MOODY, G. The use of polyacrylamides in mineral processing. **Minerals Engineering**, v. 5, n. 3-5, p. 479–492, 1992.

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

ORUMWENSE, O. F. F. Dispersion—flocculation studies on a goethite-clay system. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 60, n. 4, p. 405–411. 1994.

ORUMWENSE, O. F. F.; NWACHUKWU, J. C. Flocculation studies on hematite-silica system using polymeric flocculants. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 7, p. 23-29, 2000.

PAREYN, F. G. C.; ARAÚJO, E. L.; DRUMOND, M. A. 5 - *Anadenanthera colubrina*: Angico, In: CORADIN, L.; CAMILLO, J.; PAREYN, F. G. C. (Ed.). **Espécies nativas da flora brasileira de valor econômico atual ou potencial: plantas para o futuro: região Nordeste**. Brasília, DF: MMA, 2018.

PEÇANHA, E. R.; ALBUQUERQUE, M. D. F.; SIMÃO, R. A.; LEAL FILHO, L. S.; MONTE, M. B. M. Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 562, p. 79-85, 2018.

QI, Y.; THAPA, K.; HOADLEY, A. Application of filtration aids for improving sludge dewatering properties – A review, **Chemical Engineering Journal**, v. 171, p. 373-384, 2011.

RAVI-SHANKAR, S. A.; PRADIP; DEO, M. G.; KULKAMI, R. A.; GUNDIAH, S. Selective flocculation of iron oxide-kaolin mixtures using a modified polyacrylamide flocculant. **Bulletin of Materials Science**, v. 10, n. 5, p. 423–433. 1988.

ROCHA, G. M. **Flotação catiônica reversa de minério de ferro com amida-amina**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia Mineral) – Departamento de Engenharia de Minas, Escola de Minas, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto.

ROUX, D. G.; EVELYN, S. R. Condensed tannins. 1. A study of complex leuco-anthocyanins present in condensed tannins. **Biochemical Journal**, v. 69, n. 4, p. 530–538. 1958.

ROUX, D. G.; MAIHS, E. A. Condensed tannins. 3. Isolation and estimation of (-)-7:3':4':5'-tetrahydroxyflavan-3-ol, catechin and galocatechin black-wattle-bark extract. **Biochemical Journal**, v. 74, n. 1, p. 44–49. 1960.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; GONZÁLEZ-VELASCO, M.; BELTRÁN-HEREDIA, J. Surface water treatment with tannin-based coagulants from Quebracho. **Chemical Engineering Journal**, v. 165, n. 3, p. 851-858. 2010.

SÁNCHEZ-MARTÍN, J.; BELTRÁN-HEREDIA, J.; ENCINAS- SÁNCHEZ, V. 8: Heavy metals uptake from effluents by derived from tannin extracts. **The Role of Colloidal Systems in Environment Protection**, p. 203-217. 2014.

SANTANA, J. L.; LIMA, L.; TORRES, J.; MARTÍNEZ, F.; OLIVARES, S. Simultaneous metal adsorption on tannin resins. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 251, n. 3, p. 467–471. 2002.

SARTORI, C. J.; CASTRO, A. H. F.; MORI, F. A. Teores de fenóis totais e taninos nas cascas de angico-vermelho (*Anadenanthera peregrina*). *Floresta e Ambiente*. v. 21, n. 3, p. 394-400. 2014.

SCOTT, J. L.; SMITH, R. W. Calcium ion effects in amine flotation of quartz and magnetite. **Minerals Engineering**, v. 6, n. 12, p. 1245-1255, 1993.

SHARMA, B. R.; DHULDHOYA, N. C.; MERCHANT, U. C. Flocculants – an ecofriendly approach. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, n. 2, p. 195-202, 2006.

SCHOFIELD, P.; MBUGUA, D. M.; PELL, A. N. Analysis of condensed tannins: a review. **Animal Feed Science and Technology**, v. 91, n. 1-2, p. 21–40. 2001.

SOMASUNDARAN, B. R. Principles of flocculation, dispersion and selective flocculation. In: **Fine particles processing**. Nova Iorque: American Institute of Mining, v. 2, p. 947-976, 1980.

STEINER, P. R. Tannins as Specialty Chemicals: An Overview. In: **Chemistry and Significance of Condensed Tannins**. Nova Iorque e Londres. 1988.

SWAIN, T; BATE-SMITH, E.C. Flavonoid compounds, H.S. Mason and A.M. Florkin (eds.). In: **Comparative Biochemistry, Vol. 3A**. Academic Press, New York. p. 705-809. 1962.

TEBBUTT, T.H.Y. 12 - Coagulation, Editor(es): T.H.Y. Tebbutt, In: **Principles of Water Quality Control** (5ª Edição), Butterworth-Heinemann, p. 151-161, 1998.

TOHRY, A.; R. DEGHAN, R.; FILHO, L. S. L; CHEHREHE C. Tannin: an eco-friendly depressant for the green flotation separation of hematite from quartz. **Minerals Engineering**. v. 168. 2021.

TORRES, J.; OLIVARES, S.; DE LA ROSA, D.; LIMA, L.; MARTÍNEZ, F.; MUNITA, C. S.; FAVARO, D. I. T. Removal of mercury (II) and methylmercury from solution by tannin adsorbents. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 240, n. 1, p. 361-365. 1999.

TRAMONTINI, M.; ANGIOLINI, L.; GHEDINI, N. Mannich bases in polymer chemistry. **Polymer**, v. 29, n. 5, p. 771–788. 1988.

VAZ, C.; ALMEIDA, M.; GONÇALVES, P.; ROBERTO, J.; FRANÇA, A. B.; LOFRANO, R. C. Z.; FABIANO, D.; NAVES, L.L.R.; MILAGRES, K.; NAVES, F. L. Use of the extract of the flower of *Musa sp.*, in the treatment from coagulation – Flocculation, of iron ore fines. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 1155–1160. 2018.

WHITE, T. Tannins: their occurrence and significance. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, v. 8, n. 7, p. 377–385. 1957.

WOLFF, A. P.; COSTA, G. M.; CASTRO DUTRA, F. (2010). A comparative study of ultra-fine iron ore tailings from Brazil. **Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review**, v. 32, n. 1, p. 47–59. 2010.

YOON, S.Y.; DENG, Y. Flocculation and reflocculation of clay suspension by different polymer systems under turbulent conditions. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 278. n. 1. p. 139- 145, 2004.