

Aplicação das técnicas de AFM e Raman no estudo de partículas de quartzo e de hematita ultrafina por flotação

Application of AFM and Raman Techniques in the Interaction Study of Quartz and Hematite Ultrafines during Flotation Process

Elayne Rohem Peçanha

Bolsista PCI, Gestora Ambiental, M.Sc.

Marisa Bezerra de Mello Monte

Supervisora, Eng. Química, D. Sc.

Resumo

Estudos relatam que a presença de finos na flotação de minério de ferro aumenta a dose necessária de amido e reduz a seletividade do processo. Além disso, o amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir em parte a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas. Este trabalho apresenta resultados teóricos e experimentais sobre a interação entre o amido e as partículas de hematita e quartzo. Uma interação atrativa entre o amido gelatinizado e a superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi predominante pela contribuição de Lifshitz-van der Waals. Por outro lado, a teoria DLVO previu uma barreira energética ($30,7 k_bT$) para o sistema amido-quartzo e uma interação atrativa a curtas distâncias. As imagens de AFM indicaram modificação da superfície de hematita e quartzo após condicionamento com amido. Pela análise dos espectros Raman, observou-se que a interação hematita-amido tem caráter de ligação química entre o oxigênio alcoólico e a superfície de hematita.

Palavras chave: Amido, Quartzo, Hematita, Teoria DVLO, Microscopia de força atômica.

Abstract

Studies report that the presence of slimes in iron ore flotation increases the required dose of starch and reduces process selectivity. In addition, the starch can still interact with as quartz particles and partially inhibit the adsorption of the collector, thereby decreasing a hydrophobic covering of the particles. This work presents theoretical and experimental results on the interaction between starch and particles of hematite and quartz. An attractive interaction between the gelatinized starch and hematite surface, under alkaline conditions, was predominant by contribution of Lifshitz-van der Waals. On the other hand, a DLVO theory predicted an energy barrier ($30.7 k_bT$) for the starch-quartz system and an attractive interaction at short distances. The AFM images showed modification of the surface of hematite and quartz after conditioning with starch. A chemical binding character was observed for interaction between the alcoholic oxygen of the starch and the hematite surface, by the analysis of Raman spectra.

Key words: Starch, Quartz, Hematite, DLVO theory, Atomic force microscopy.

1. Introdução

A flotação catiônica reversa tem sido a rota mais utilizada para concentração de minérios itabiríticos, onde a hematita é deprimida por amido gelatinizado e o quartzo é recuperado na espuma de flotação na presença de eteramina. Para um processo seletivo, a deslamagem tem sido empregada antes da flotação (BULATOVIC, 2015). Um dos desafios dessa rota é aumentar a recuperação metalúrgica cujo fator preponderante é reduzir a perda de minerais de ferro ($< 37 \mu\text{m}$) que são descartados junto com a lama (MA *et al.*, 2011).

Durante o processo de preparação do amido em solução de hidróxido de sódio, ocorre (i) a expansão dos grânulos, (ii) o rompimento dos mesmos e, (iii) liberação da amilose para a solução coloidal (ELIGWE *et al.*, 1988). A amilose, polímero que faz parte da fração solúvel do amido, possui grupamentos polares, tais como, $-\text{COC}$, $-\text{OH}$ e $-\text{COH}$. Quando ocorre ionização desses grupos em solução aquosa (especialmente na faixa alcalina de pH) o amido coloidal adquire carga de superfície negativa. Porém, sua interação com superfícies minerais (em particular, óxidos de ferro), carregados negativamente, na faixa alcalina de pH, ocorre por conta das ligações de hidrogênio entre os grupos OH do amido e da superfície mineral hidratada.

Estudos relatam que a presença de finos na flotação de minério de ferro aumenta a dose necessária do amido e mesmo assim, ocorre redução na seletividade do processo (FILIPPOV *et al.*, 2010). Além da interação com a hematita, o amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir, em parte, a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas (SHRIMALI *et al.*, 2017). A ação do amido em superfície de quartzo também foi um dos temas do presente estudo.

2. Objetivos

Este trabalho teve como objetivo estudar o efeito da adição de ultrafinos de hematita no desempenho da flotação de partículas de quartzo com eteramina. A teoria DLVO foi aplicada para prever o comportamento das partículas de quartzo e de hematita na presença da suspensão coloidal de amido, ou seja, forças repulsivas ou atrativas. A técnica de espectroscopia Raman foi selecionada para identificar as espécies adsorvidas quimicamente na superfície da hematita. A microscopia de força atômica (AFM) serviu para obtenção de imagens microtopográficas das superfícies de quartzo e hematita na presença e na ausência da adsorção de amido coloidal.

3. Material e Métodos

3.1. Reagentes e Amostras Minerais

Amostras naturais de hematita e quartzo de alta pureza foram utilizadas neste trabalho possuindo os seguintes teores 96,8% e 99,3% de Fe_2O_3 e SiO_2 , respectivamente, os quais foram determinados pelas

técnicas de difração e fluorescência de raios-X. A seguir, as amostras foram preparadas para a obtenção de peças, de cerca de 1x1x2 cm, e embutidas em resina epóxi para ensaios em AFM e Raman. As seções de cada mineral foram, ainda, lixadas e polidas. Nos ensaios de microflotação foram usadas partículas de hematita nas faixas (-30,8 +23,1 μm) e (-16,9 + 11,2 μm) e de quartzo na granulometria entre -105+74 μm . Os reagentes de flotação utilizados foram eteramina (FLOTIGAM EDA), da Clariant e amido de milho da Vetec. Amido gelatinizado foi previamente preparado na proporção amido: soda (5:1). Todos os outros reagentes usados eram de grau analítico

3.2. Ensaios de Microflotação

Os ensaios de microflotação foram realizados em tubo Patricth-Smith modificado de 250 mL de volume. O condicionamento foi realizado na própria célula, na qual se usou 2,0 g de amostra mineral e 50 mL de eletrólito ($\text{NaCl } 1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), com adição de amido (1000 mg.L^{-1}), durante cinco minutos. A seguir, foi adicionada eteramina (50 mg.L^{-1}), e o sistema foi condicionado por mais um minuto. Os ensaios foram realizados em pH 10,5 e o ajuste realizado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH.

3.3. Estimativa das Energias de Interação

As energias de interação entre amido gelatinizado e as superfícies de hematita e quartzo foram estimadas com base na teoria DLVO (BOTERO *et al.*, 2008). O procedimento experimental e o cálculo da energia potencial para o desenvolvimento das curvas de força versus distância apresentadas no presente trabalho estão descritas no estudo de Peçanha *et al.*, (2016). A curva de van der Waals depende da constante de Hamaker individual e efetiva para sólidos e, portanto, foi necessário ser calculada para o amido gel. Os valores da constante de Hamaker individual para hematita e quartzo foram calculados por Lins (1995) e equivalem a $25,0.10^{-20} \text{ J}$ e $8,8.10^{-20} \text{ J}$, respectivamente.

3.4. Microscopia de Força Atômica

As seções polidas foram imersas em um banho ultrassônico contendo etanol. A seguir, as amostras foram secadas por meio de um jato de gás nitrogênio. Para a obtenção de imagens de AFM, as seções polidas foram condicionadas com o amido, em pH=10,5, na concentração 1000 mg.L^{-1} e para um tempo de 10 min. Após esse tempo retirou-se o excesso de amido das seções polidas e as mesmas foram secadas com gás nitrogênio. As análises de AFM foram feitas no microscópio modelo 1 M plus da JPK Instruments. Imagens de $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ foram obtidas em ar no modo contato intermitente e as pontas utilizadas foram da Bruker (modelo RFESP). As imagens foram analisadas por meio do programa JPK image processing V.3.

3.5. Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram investigados utilizando o espectrômetro Jobin Ivon (Horiba Group) LABRAM, com laser He-Ne a 632.8nm, acoplado ao microscópio de luz polarizada OLYMPUS BX40. Foi utilizada

objetiva de 100x U.L.W.D. (abertura numérica 0.80) em baixa potência de radiação (cerca de 15 mW). Para o amido foram realizadas seis leituras de quarenta segundos, e para a hematita, dez leituras de cinco segundos. Também foi gerado um espectro Raman *in-situ* para hematita em presença de amido gel (1000 mg.L⁻¹) após 10 min de condicionamento.

4. Resultados e Discussão

4.1. Ensaios de Microflotação

Na Figura 1 podem ser observados os resultados da flotação de quartzo em função da concentração de finos de hematita. A recuperação do quartzo não foi influenciada pela adição de finos na granulometria -30,8 +23,1 μm e para uma adição máxima de 3 g.L⁻¹. Por outro lado, com a adição de finos na granulometria -16,9 +11,2 μm foi observada uma redução significativa na recuperação de quartzo que passou de 95% para valores próximos de 60%. Além disso, com o aumento da concentração de finos no sistema, as partículas de hematita que deveriam ter sido afundadas, foram recuperadas na espuma de flotação. Há diversos mecanismos pelos quais partículas finas podem ser coletadas nos concentrados por flotação: (i) arraste mecânico (processo não seletivo); (ii) flotação verdadeira (a etapa de condicionamento aplicado torna o mineral seletivamente hidrofóbico) e; iii) agregação entre os finos e o mineral hidrofobizado (heterocoagulação) (DUARTE e GRANO *et al.*, 2007). As partículas mais finas de hematita poderiam aderir às mais grossas de quartzo, durante o processo de flotação.

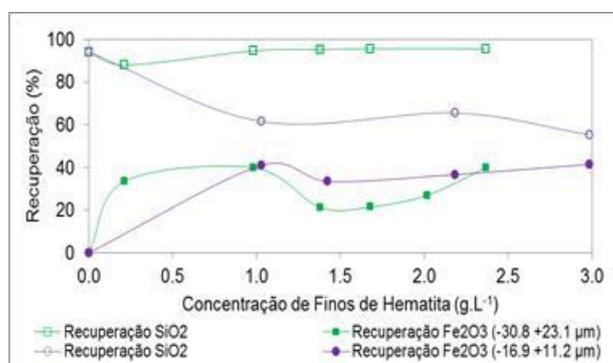


Figura 1. Recuperação de quartzo (-105+74 μm) e de finos de hematita na presença de 1000 mg.L⁻¹ de amido e 5 mg.L⁻¹ de eteramina e em pH 10,5, em função da concentração de finos de hematita. Em NaCl 10⁻³ mol.L⁻¹.

4.2. Curvas de Interação DLVO

A curva de potencial de interação DLVO entre hematita e amido em função da distância pode ser observada na Figura 2A. A curva da contribuição eletrostática mostrou uma repulsão entre hematita e amido em distâncias entre 2,5 e 20 nm, aproximadamente. Entretanto, em distâncias inferiores a 2,5 nm, observa-se uma aproximação entre as duas superfícies. Neste caso, a contribuição do comprimento de Debye-Hückel (nm) é mais influente que o caráter repulsivo dos potenciais de carga obtidos por potencial

zeta para as partículas de amido e hematita. Por outro lado, uma atração entre hematita e amido foi observada na curva relativa à contribuição de Lifshitz-van der Waals, para toda a faixa de distância estudada. A curva de somatório DLVO mostrou para distâncias inferiores a 10 nm um mínimo primário extremamente negativo, onde o sistema é dito instável. Ou seja, ocorrerá adesão entre as partículas de amido e hematita. Normalmente, essa agregação é irreversível (VERWEY e OVERBEEK, 1948). A partir da Figura 2B podem ser observadas as curvas de potencial para aproximação entre quartzo e amido. Para este sistema, a curva obtida pela contribuição eletrostática indica atração para distâncias de aproximação menores que 5 nm. Ao observar a Figura 2A, o alcance desta contribuição foi de 2,5 nm para o sistema hematita-amido. Assim, o alcance da força eletrostática foi maior para o sistema quartzo-amido (5 nm). Já o potencial de interação Lifshitz-van der Waals apresentou contribuição atrativa em toda a faixa de distância estudada. A curva obtida para a interação DLVO entre quartzo e amido apresentou uma barreira energética de $11,9 \cdot 10^{-20}$ J. Em termos de energia térmica¹ essa barreira equivale a $30,7 k_B T$. De acordo com Verwey e Overbeek (1948) e Lu *et al.* (2005), em geral não há adesão para sistemas estáticos se uma barreira energética potencial for maior que $15 k_B T$. Entretanto, a turbulência dos ensaios de flotação pode influenciar para que ocorra o rompimento dessa barreira. Se a barreira for vencida, a interação DVLO prevê adesão entre amido e quartzo com mínimo primário extremamente negativo (irreversível).

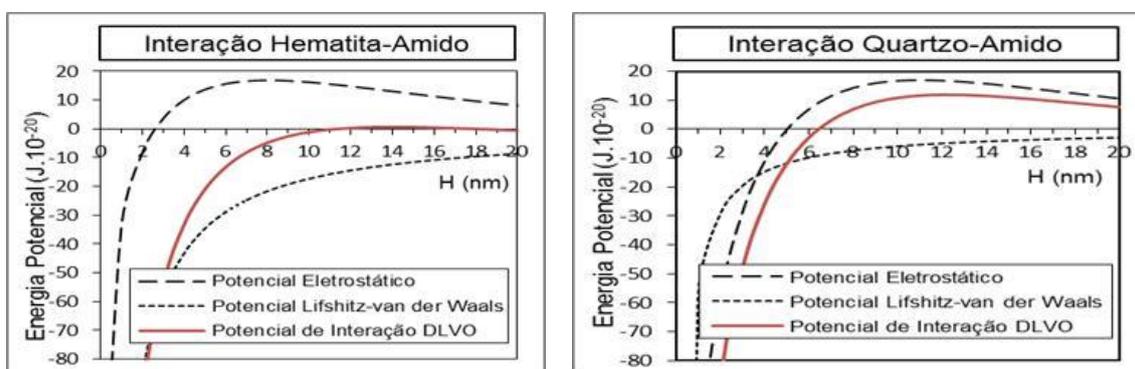


Figura 2. Curva de energia em função da distância para os sistemas hematita-amido (A) e para o sistema quartzo-amido (B), ambos em pH 10,5.

4.3. Microscopia de Força Atômica

As imagens de AFM obtidas neste estudo podem ser observadas na Figura 3 para as seções polidas de quartzo e hematita originais e após a interação com o amido gelatinizado. Conforme mostrado nas Figuras 3A e 3C, respectivamente, as superfícies de quartzo e hematita são planas. Na presença de amido gel, foram observados aglomerados (Figura 3B), em forma de ilhas na superfície de quartzo. Por outro lado, a interação entre o amido e a superfície da hematita proporcionou um recobrimento homogêneo sobre toda a sua superfície.

¹ Onde 1 kT equivale a $4,11 \cdot 10^{-21}$ J, em 25°C.

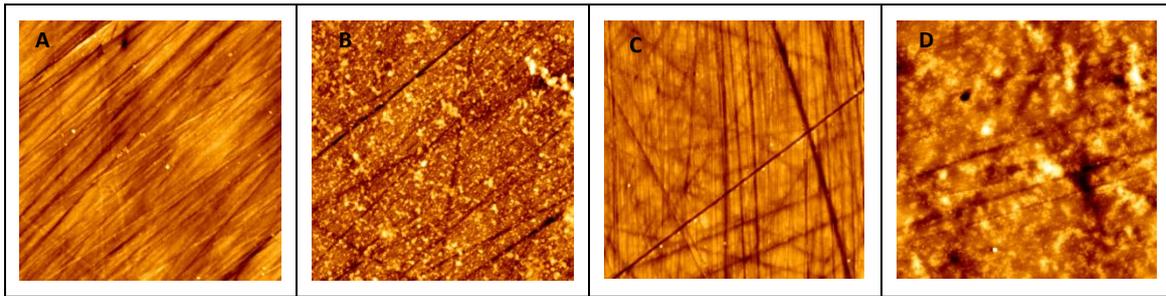


Figura 3. Imagens de topografia (5x5 nm) realizadas por AFM das superfícies de (A) quartzo (101), (B) quartzo (101) condicionado com amido gel, (C) hematita (001) e, (D) hematita (001) condicionada com amido gel.

4.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia vibracional tem sido amplamente aplicada no estudo de adsorção em interfaces (BEATTIE, *et al.*, 2006). Na Figura 4A são apresentados os espectros Raman para o amido em pó, amido gelatinizado, hematita e hematita com filme de amido gel. O espectro da hematita exibe sete assinaturas para a $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ e estão de acordo com os obtidos por outros autores (JUBB e ALLEN, 2010). Os espectros Raman, para amido em pó e gelatinizado também podem ser observados na Figura 4A e indicam perda de cristalinidade quando o pó é gelatinizado. Na Figura 4B observa-se o monômero de glicose que constitui a estrutura do amido. O espectro da interação entre amido gel e hematita apresentou variação significativa na região de deformação C-O-H e de estiramento C-C e C-O, sugerindo uma interação química, em pH alcalino, entre oxigênio alcoólico e a superfície de hematita. Moreira *et al.* (2017) corroboraram essa indicação a partir de espectroscopia de infravermelho e XPS. Weissenborn *et al.* (1995) sugeriram uma complexação entre o ferro presente na hematita e os oxigênios ligados aos C2 e C3.

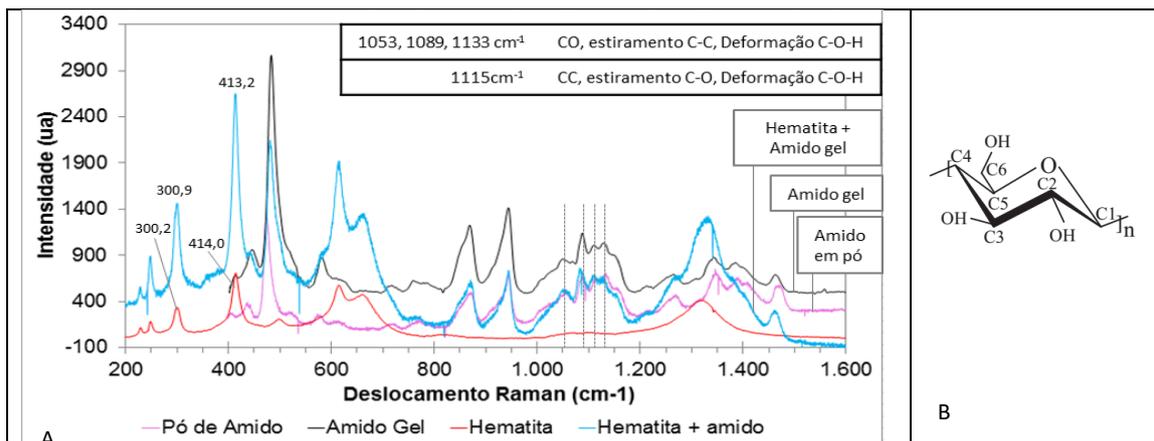


Figura 4. (A) Espectros Raman obtidos para amido em pó; filme de amido gel; superfície de hematita e; hematita na presença de amido gel *in situ* (1 g.L⁻¹) registrada após 20 minutos de adsorção e em pH 10,5. (B) monômero da amilose (glicose).

5. Conclusão

A recuperação de quartzo não foi influenciada pela adição de hematita na granulometria $-30,8 +23,1 \mu\text{m}$ e na faixa de concentração de finos avaliada. Por outro lado, com a adição de finos, na granulometria $-16,9 +11,2 \mu\text{m}$, foi observada uma redução significativa na recuperação de quartzo que passou de 95% para valores próximos de 60%. Além disso, as partículas finas de hematita tiveram uma recuperação na espuma em torno de 35%, diminuindo a seletividade da flotação. Foi possível prever a partir da curva de interação DLVO que a atração entre amido gelatinizado e hematita é estável e irreversível. Pela análise dos espectros Raman, observou-se que essa interação tem caráter de ligação química, entre oxigênio alcoólico e a superfície hidroxilada da hematita. A curva de interação DVLO prevê adesão entre amido e quartzo com mínimo primário extremamente negativo e se o sistema vencer a barreira energética de $30,7 k_bT$ pode ocorrer a adesão.

6. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Plano de Capacitação Institucional PCI do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação pela bolsa de Desenvolvimento Institucional concedida à um dos autores. Ao CETEM (Centro de Tecnologia Mineral), à COPPE pelo apoio laboratorial ao Instituto Tecnológico VALE pelo Acordo de Cooperação Institucional.

7. Referências Bibliográficas

- BEATTIE, D.A.; LARSSON, M.L.; HOLMGREN, A.R. In situ total internal reflection Raman spectroscopy of surfactant adsorption at a mineral surface. **Vibrational Spectroscopy**. v. 41 (2) p.198-204, 2006.
- BOTERO, A.E., TOREM, M.L., MESQUITA, L.M.S. Surface chemistry fundamentals of biosorption of *Rhodococcus opacus* and its effect in calcite and magnesite flotation. **Miner. Eng.** v. 21 (1), p. 83-92. 2008.
- BULATOVIC, S.M. **Handbook of Flotation Reagents: Chemistry, Theory and Practice**. V.3. Peterborough, ON, Canada: Elsevier, 2015. 226p.
- DUARTE, A.C.P; GRANO, S.R. Mechanism for the recovery of silicate gangue minerals in the flotation of ultrafine sphalerite. **Miner. Eng.** v.20, p. 766-775, 2007.
- ELIGWE, C.A.;OKORIE, B.A.; CHUKWUDORUE, C.O.; ORUMWENSE, F.F.O. The Adsorption of Causticized Cassava Starch on Coal-washery Effluent Solids in Relation to Flocculation. **J. Chem. Tech. Biotechnol.** v.42, p.135-146, 1988.
- FILIPPOV, L.O.; FILIPPOVA, I.V.; SEVEROV, V.V. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. **Miner. Eng.** v. 23 (2), 2010.
- JUBB, A.M.; ALLEN, H.C. Vibrational Spectroscopic Characterization of Hematite, Maghemite, and Magnetite. Thin Films Produced by Vapor Deposition. **Appl. Mater. Interfaces**. v. 2, pp. 2804–2812, 2010.
- LINS, FF. **Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco**. [Tese de Doutorado]. COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro; 1995.

MA, X.; MARQUES, M.; GONTIJO, C. Comparative studies of reverse cationic/anionic flotation of Vale iron ore. **Int. J. Min. Process.** v.100, p.179-183, 2011.

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. **Miner. Eng.** v.110, p.96-103, 2017.

PEÇANHA, E.R.; SCHNEIDER, C.L.; MONTE, M.B.M. Avaliação da adsorção de amido e amina na superfície de hematita e quartzo por potencial zeta. In: XIII JORNADAS ARGENTINAS DE TRATAMIENTO DE MINERALES, 2016, Mendoza, Argentina. Libro de Las XIII Jornadas Argentinas de Tratamiento De Minerales. Mendoza : Universidad Nacional de Cuyo, 2016. P. 127-132.

SHRIMALI, K.; YIN, X.; WANG, X.; MILLER, J.D. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.** v.522, p.642-651, 2017.

VERWEY, E.J.W.; OVERBEEK, J.T.G. **Theory of the stability of lyophobic colloids.** New York: Elsevier; 1948.

WEISSENBORN, P.K.; WARREN, L.J.; DUNN, J.G.; Selective flocculation of ultrafine iron ore. 1. Mechanism of adsorption of starch onto hematite. **Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.** v.99 p.11- 27, 1995.