

## **Curvas de forças entre hematita e quartzo por afm e seu efeito na seletividade do processo de flotação de minério de ferro**

### **Force curves between hematite and quartz by afm and their effect on the selectivity of the iron ore flotation process**

DOI:10.34117/bjdv7n4-547

Recebimento dos originais: 22/03/2021

Aceitação para publicação: 22/04/2021

#### **Marta Duarte da Fonseca de Albuquerque**

Doutora em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ)

Avenida Pedro Calmon 900, Ilha da Cidade Universitária Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: mduarte@cetem.gov.br

#### **Elayne Rohem Peçanha**

Mestra em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos

Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

Avenida Pedro Calmon 900, Ilha da Cidade Universitária Rio de Janeiro, RJ, Brasil

E-mail: rohem@ufrj.br

#### **Renata Antoun Simão**

Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais (Conceito CAPES 6).

COPPE - UFRJ desde 1997

Coordenador de curso de graduação em Nanotecnologia

Av. Horácio Macedo, 2030 - Bloco F, Rio de Janeiro - RJ

E-mail: rasimao@poli.ufrj.br

#### **Laurindo de Salles Leal Filho**

Livre-docência em tratamento de minérios

Escola Politécnica da USP - Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo

Avenida Professor Melo Moraes, 2373 - Cidade Universitária São Paulo-SP

E-mail: lauleal@usp.br

#### **Marisa Bezerra de Mello Monte**

Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Universidade Federal do Rio de Janeiro

COPPE/UFRJ

Av. Pedro Calmon, 900 - Cidade Universitária - Rio de Janeiro-RJ - Brasil

E-mail: mmonte@cetem.gov.br

#### **RESUMO**

Medidas de força de interação entre uma ponta funcionalizada com quartzo e superfícies de hematita e quartzo, em meio líquido (soluções de eletrólito indiferente, amido de milho gelatinizado e mistura de amido de milho gelatinizado e eteramina) foram realizadas utilizando a técnica de microscopia de força atômica. Essas medidas foram ainda comparadas com os estudos de potencial zeta de partículas de quartzo e hematita em função do pH. As curvas de interação entre a ponta funcionalizada de quartzo e a

superfície de hematita mostraram forças repulsivas em eletrólito e em pH=10,5. Na presença de amido, a curva de força começa a apresentar uma interação atrativa, que pode ser devido à uma diminuição da repulsão da dupla camada elétrica. As forças de interação entre as superfícies de quartzo (superfície e ponta) foram repulsivas na presença de amido de milho, mostrando que as moléculas de amido não interagem com a superfície de quartzo. De fato, os valores de potencial zeta foram negativos tanto na presença como na ausência de amido. A interação entre ponta funcionalizada de quartzo e a superfície de hematita, na presença da mistura de reagentes, revelou também uma pequena atração a curtas distâncias demonstrando que pode ocorrer uma heterocoagulação.

**Palavras-chave:** Hematita, Quartzo, Microscopia de força atômica, Flotação

## ABSTRACT

Direct interaction forces between a quartz functionalized tip and quartz and hematite surfaces in aqueous solution (indifferent electrolyte, gelatinized corn starch and mixture of gelatinized corn starch and ether amine) were performed using the technique of atomic force microscopy. These measurements were also compared with the zeta potential studies of quartz and hematite particles. The interaction curves between the functionalized quartz tip and the hematite surface showed repulsive forces in electrolyte and at pH = 10.5. In the presence of starch, the force curve begins to present an attractive interaction, which may be due to a decrease in the repulsion of the electric double-layer. The interaction forces between the quartz surfaces (surface and tip) were repulsive in the presence of corn starch, showing that the starch molecules do not interact with the quartz surface. In fact, the zeta potential values were negative values with no change when in the presence of starch. The interaction between the functionalized tip and the hematite surface, in the presence of the reagent systems, also revealed a small attraction at short distances demonstrating that should be occur a heterocoagulation.

**Keywords:** Hematite, Quartz, Atomic force microscope, Flotation

## 1 INTRODUÇÃO

A flotação catiônica do quartzo tem sido a rota industrial mais utilizada para a obtenção de concentrados de minérios de ferro. Nesse processo utiliza-se amido como depressor e eteraminas como coletor, onde o quartzo é recuperado na espuma e os minerais de ferro são deprimidos pelo amido e transferidos para o fundo da célula de flotação (Lima et al., 2013).

A aplicação do amido na flotação tem por finalidade prevenir a adsorção das aminas em superfícies de minerais de ferro. Entre os problemas enfrentados na flotação catiônica, merece destaque a presença de finos de hematita (fração <15 µm) no sistema. Se o minério não for deslamado, a presença de finos aumenta a dose necessária de depressor e, ainda assim, não alcança valores aceitáveis de seletividade (Filippov et al.,

2010). Por razões econômicas e ambientais, a necessidade de recuperação da massa de hematita contida no rejeito incentiva a pesquisa relacionada à recuperação de ferro.

O efeito da presença de partículas finas e ultrafinas no desempenho da flotação tem recebido atenção de diversos pesquisadores (Duarte e Grano, 2007; Bremmell et al., 2005; Bremmel e Scales, 2004). O efeito deletério das lamelas de minério de ferro na flotação de partículas de quartzo pode ser atribuído ao fenômeno de heterocoagulação que pode ocorrer entre as partículas ultrafinas de quartzo e grossas de hematita assim como ultrafinos de hematita e partículas grossas de quartzo (Yuexian et al., 2017). Uma das razões para ocorrer a heterocoagulação seria a adsorção da amina em ambas as superfícies promovendo a adesão entre as partículas. O fenômeno de heterocoagulação, antes ou após a adição do amido, depende significativamente das propriedades de superfície dessas partículas em suspensão, as quais variam conforme a adição desses reagentes no meio.

Há vários métodos para caracterizar o fenômeno da heterocoagulação (Liang et al., 2017). A microscopia eletrônica de varredura é usualmente empregada para observar os agregados produzidos, e, em particular, quando existem diferenças de cor, tamanhos e formas entre as partículas que se agregam. A determinação da distribuição de tamanho e do potencial zeta das partículas, isoladas e/ou misturadas em uma suspensão, são consideradas excelentes ferramentas para estudar e prever a interação entre partículas.

O AFM é uma ferramenta poderosa que pode ser usada para medir diretamente as forças de interação entre dois objetos, como partícula-partícula e bolha-partícula (Yu et al., 2017). A medição em AFM pode ser realizada em ar, vácuo ou líquido, tornando a análise adequada para a determinação de forças de interação entre quartzo e hematita, sob diferentes condições químicas da solução. As medidas de interação têm sido muito utilizadas para investigar as interações de partículas e o efeito de reagentes na flotação (Bremmell e Scales, 2004, Bremmell et al. 2005,). As imagens obtidas pelo AFM estão relacionadas com a natureza das forças envolvidas entre a ponta e a amostra, em particular, van der Waals, força de atrito e repulsão coulombiana (Ralston et al., 2005).

Bremmell et al. (2005) investigaram as interações entre pentlandita e lizardita por meio de medidas de potencial zeta e de curvas de força por AFM. Os citados autores constataram que ocorre uma interação eletrostática atrativa entre os dois minerais com cargas opostas, em meio neutro e na faixa mais alcalina de pH. Com a adição do dispersante Carboximetilcelulose (CMC) observou-se uma repulsão entre essas duas partículas, onde a lizardita tornou-se mais negativamente carregada por conta da adsorção

preferencial da CMC sobre a sua superfície. Uma melhor recuperação de pentlandita por flotação foi observada, uma vez que a CMC atuou como um dispersante, mantendo a superfície das partículas finas de lizardita hidrofílicas.

Neste trabalho, a interação entre hematita e quartzo, na presença do sistema de reagentes de flotação para a concentração de minério de ferro, foi analisada pela obtenção de curvas de força em função da distância de separação por microscopia de força atômica. Os ensaios de potencial zeta em função do pH foram realizados para cada um dos minerais na presença de amido e da mistura amido e eteramina.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

Amostras minerais de quartzo e hematita, de alta pureza, oriundas do estado de Minas Gerais foram utilizadas neste trabalho. Os resultados da análise química por Fluorescência de raios X (FRX) para as amostras de quartzo e hematita revelaram uma pureza de 99,3 e 96,6%, respectivamente. As amostras foram preparadas separadamente para os experimentos, sendo, primeiramente cominuídas em britador de mandíbulas, e depois peneiradas a úmido, para obtenção das frações desejadas para uso nos ensaios de potencial zeta ( $<38 \mu\text{m}$ ). Estas frações foram suspensas em solução de KOH ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por agitação magnética durante 3 horas. Posteriormente, foram lavadas repetidas vezes com água Milli-Q até atingirem o pH desta mesma água. Estas duas últimas etapas tiveram por objetivo limpar a superfície das partículas minerais. Para os estudos de microscopia de força atômica, as seções de quartzo (101) e de hematita (001) foram cortadas, embutidas em resina epóxi, lixadas e, em seguida, polidas com suspensão de diamante (3 e  $1 \mu\text{m}$ ). Logo após, as superfícies foram limpas em etanol utilizando-se um ultrassom e, depois, essas amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio.

No preparo das soluções foi utilizada água Milli-Q e os reagentes utilizados, todos de grau analítico, foram amido de milho, NaCl, NaOH e HCl. Para os estudos de adsorção com eteramina foi usada a Flotigam EDA, fornecida pela Clariant. Soluções de NaOH e HCl foram ainda preparadas e serviram para o controle do pH durante os experimentos. O amido de milho, sempre que utilizado, foi gelatinizado previamente com hidróxido de sódio na proporção amido-NaOH (5:1) em agitação magnética. Uma solução estoque de Flotigam EDA era ainda preparada na concentração de 1%.

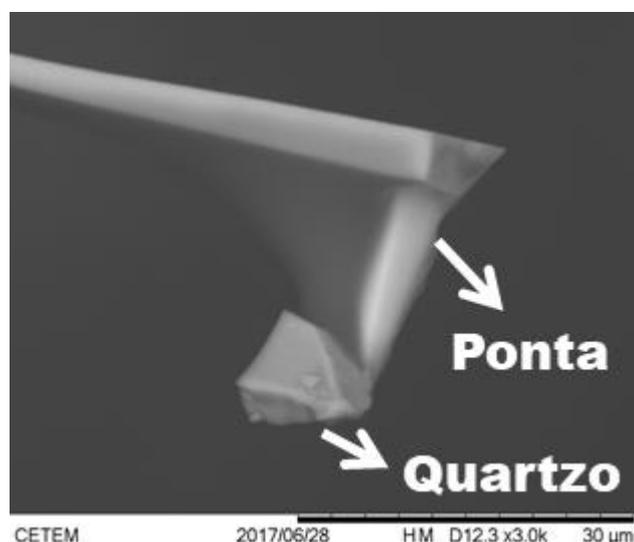
## 2.2. ENSAIOS DE POTENCIAL ZETA

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Malvern–Zetasizer na concentração de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  para as amostras de quartzo e hematita. Uma solução de NaCl, na concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , foi utilizada como eletrólito indiferente. O parâmetro estudado foi o pH e soluções de HCl e NaOH foram usadas como reguladores de pH. A avaliação dos perfis das curvas de potencial zeta para quartzo e hematita foi realizada na presença e na ausência de amido (200 e  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e de eteramina ( $5$  e  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

## 2.3. ENSAIOS EM MICROSCÓPIO DE FORÇA ATÔMICA

As medidas de força de interação foram realizadas no microscópio modelo 1 M plus da JPK Instruments (Alemanha). Para tal finalidade, uma ponta de silício da marca Bruker (modelo RFESP), com constante de mola igual a  $3 \text{ N/m}$ , foi funcionalizada com uma partícula de quartzo ( $< 20 \mu\text{m}$ ) (*colloidal silica probe*). A Figura 1 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no microscópio FEI QUANTA 400 com alto vácuo, tensão de aceleração de elétrons de  $25 \text{ kV}$ , com detector de elétrons retroespalhados. As medidas de curva de força *versus* distância foram realizadas em meio líquido, sobre superfícies de hematita e quartzo, no modo contato. Para realizar essas medidas utilizou-se uma solução eletrolítica de NaCl  $1 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ , uma solução eletrolítica de NaCl ( $1 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e uma solução eletrolítica de NaCl ( $1 \times 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1}$ ) na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e eteramina ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), respectivamente. Todas as soluções foram preparadas em pH 10,5.

Figura 1. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da ponta de AFM funcionalizada com uma partícula de quartzo.



### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 MEDIDAS DE POTENCIAL ZETA

Na Figura 2 podem ser observados os resultados das curvas de potencial zeta em função do pH para os minerais de quartzo e hematita, imersos em eletrólito indiferente. As curvas apresentaram valores de PIE (ponto isoelétrico de carga) de 1,5 para o quartzo e 4,8 para a hematita, os quais estão de acordo com os encontrados na literatura para esses minerais (Bremmell e Scales, 2004).

O efeito da adsorção de amido de milho gelatinizado, para duas diferentes concentrações (200 e 500 mg.L<sup>-1</sup>) e do valor do pH na variação do potencial zeta do quartzo e da hematita são mostrados na Figura 3. O aumento da concentração de amido desloca as curvas de potencial zeta do quartzo em função do pH para valores menos negativos comparadas à obtida na ausência de amido de milho, demonstrando que ocorre uma fraca interação. Este deslocamento é bem mais pronunciado quando se observa as curvas de hematita obtidas em função do pH e para as duas diferentes concentrações de amido. A mudança no valor do PIE da hematita comprova que ocorreu uma interação química entre a superfície da hematita e as moléculas de amido.

Figura 2. Variação do potencial zeta de partículas de quartzo e hematita em função do pH (eletrólito indiferente: NaCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

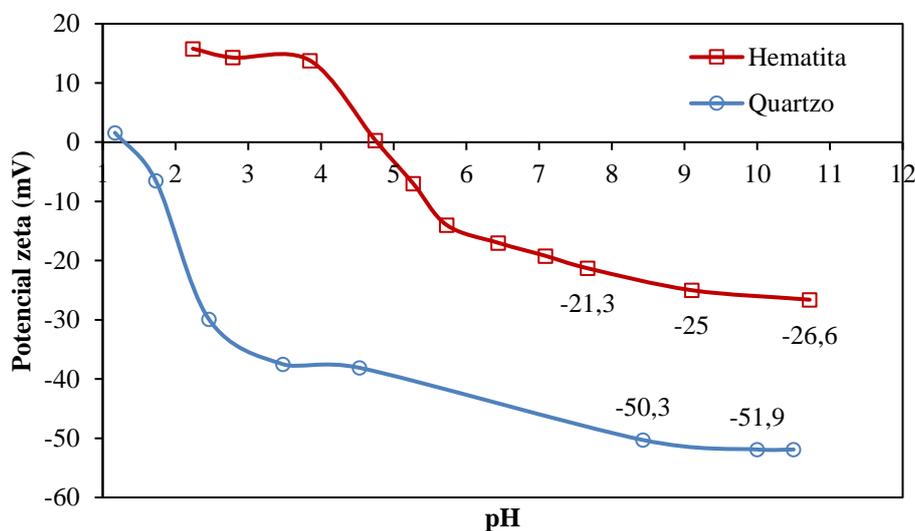


Figura 3. Variação do potencial zeta de partículas de quartzo em função do pH e para duas diferentes concentrações de amido de milho gelatinizado (200 e 500 mg.L<sup>-1</sup>) (eletrólito indifferente: NaCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

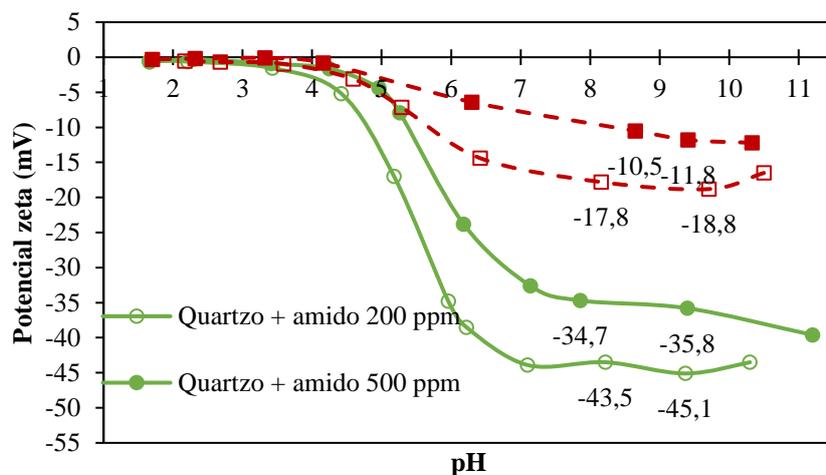
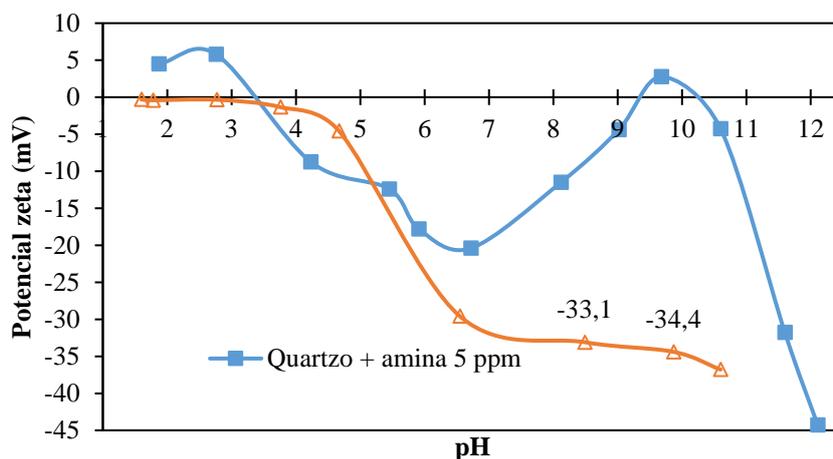


Figura 4. Variação do potencial zeta do quartzo em função do valor de pH, na presença de eteramina (5 ppm) e de uma mistura de amido (200 ppm) e eteramina (5 ppm).



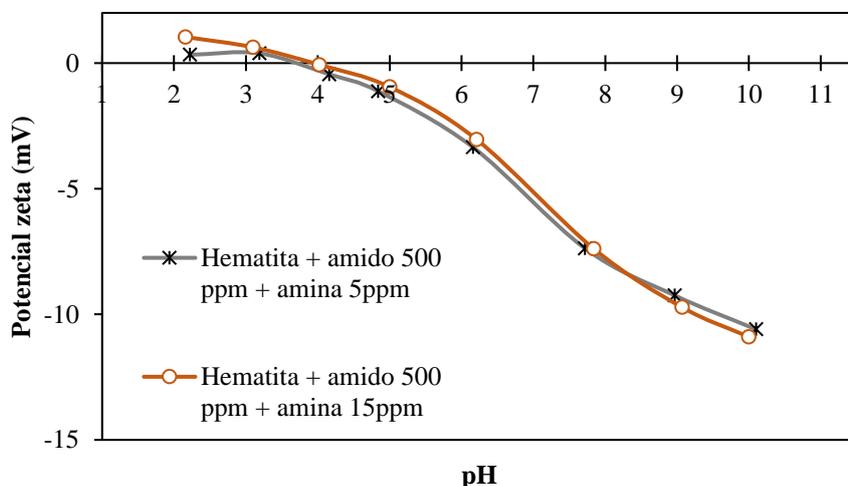
A adsorção da eteramina na concentração de 5 mg.L<sup>-1</sup> promove a reversão da carga de superfície das partículas de quartzo em valores de pH 3,4, 9,5 e 10,5, conforme mostrado na Figura 4. Na faixa mais ácida de pH, as espécies predominantes no sistema são catiônicas o que propicia os valores positivos de potencial zeta do quartzo. Com o aumento da concentração de OH<sup>-</sup>, ocorre a neutralização das espécies iônicas do coletor e isto explica o aumento do potencial zeta negativo do quartzo com amina na faixa mais alcalina de pH. As espécies catiônicas do coletor adsorvem na superfície do quartzo por interação eletrostática e a presença de suas moléculas podem ainda intensificar esta adsorção.

A Fig. 4 apresenta ainda o efeito da mistura (amido e amina) e do valor do pH na variação do potencial zeta do quartzo. Neste caso, a presença do amido (200 ppm)

interfere no processo de adsorção modificando o perfil da curva quando comparado com o obtido na ausência de amido. Neste caso, cátions da amina podem ainda adsorver nos sítios ativos da superfície do quartzo embora a presença dessa mistura propicie a interação entre esses reagentes.

Na Figura 5 apresentam-se os valores de potencial zeta da hematita em função do valor de pH e para diferentes concentrações e proporções de mistura de reagentes. Comparando as curvas obtidas para as misturas, observa-se que ocorre a interação química entre o amido e a hematita e que a presença da amina não interferiu no sistema.

Figura 5. Variação do potencial zeta de partículas de hematita em função do pH, na presença da mistura de amido (500 mg.L<sup>-1</sup>) e eteramina (5 e 15 mg.L<sup>-1</sup>) (eletrólito indiferente: NaCl 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>).

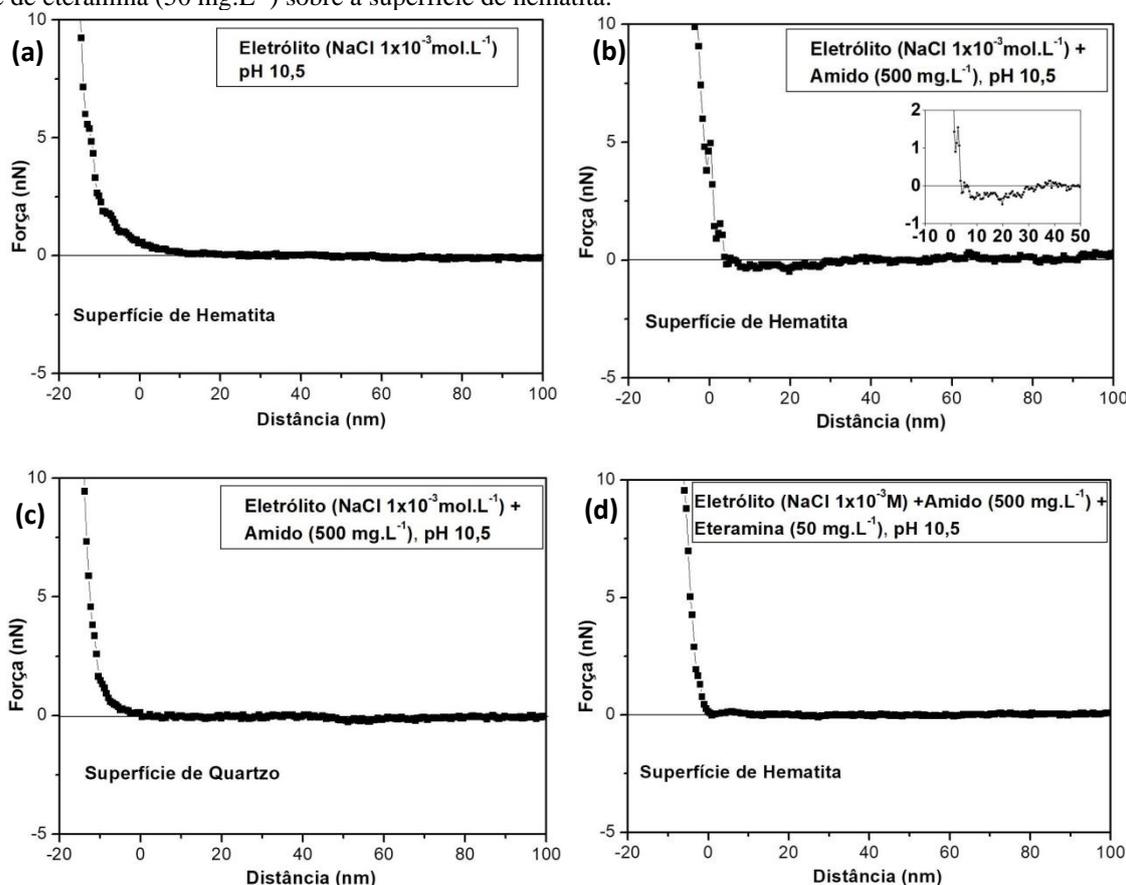


A Figura 6 (a, b, c e d) apresenta, respectivamente, as medidas de força de interação entre a ponta de quartzo e a superfície do monocristal de hematita e quartzo em meio líquido. As curvas de interação entre a ponta funcionalizada de quartzo e a superfície de hematita mostram forças repulsivas, Fig. 6 (a), em eletrólito e em pH=10,5, durante a aproximação, e esta repulsão pode ser interpretada pela interação repulsiva da dupla camada elétrica. De fato, conforme mostrado na Fig.2 os valores de potencial zeta da hematita e do quartzo são negativos, resultando em uma repulsão. Na presença de amido, Fig. 6 (b), a curva de força começa a apresentar uma interação atrativa pequena ao redor de 30 nm de distância. Esta pequena atração pode ser devido a uma diminuição da repulsão da dupla camada elétrica. Na aproximação entre as duas superfícies ocorre uma compressão, e neste momento, as cadeias do polímero adsorvem também na superfície adjacente. Após a separação das superfícies de quartzo e hematita (não mostrado neste trabalho), as moléculas são distendidas até que a força aplicada exceda a força adesiva

entre os grupos funcionais da molécula e os sítios de ferro presentes a superfície da hematita. As medidas de força direta de interação entre a superfície de quartzo e a ponta funcionalizada de quartzo são mostradas na Fig.6 (c). Conforme pode ser observado, as forças medidas foram repulsivas demonstrando que, neste caso, as moléculas de amido em eletrólito e em pH=10,5 não interagiram com a superfície do quartzo. Além disso, a interação entre as partículas de quartzo é negativa por conta da repulsão eletrostática entre as partículas.

A aproximação entre a ponta funcionalizada de quartzo e a superfície de hematita, na presença da mistura de reagentes, revelou também uma pequena atração (Fig 6 (d)). Isso demonstra que a heterocoagulação dessas partículas pode ocorrer somente com a aproximação a curta distâncias, ou seja, quando as forças de van der Waals tornam-se dominantes, promovendo dessa forma a interação.

Figura 6. Medidas de força de interação entre ponta funcionalizada de quartzo e superfície durante a aproximação: (a) em solução eletrolítica de NaCl sobre a superfície de hematita, (b) em solução eletrolítica de NaCl e na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a superfície de hematita, (c) em solução eletrolítica de NaCl e na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a superfície de quartzo e (d) em solução eletrolítica de NaCl na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e de eteramina ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a superfície de hematita.



#### **4 CONCLUSÕES**

Este trabalho mostrou que o AFM é uma ferramenta poderosa para medir diretamente as forças de interação entre duas partículas, em meio aquoso e ainda para avaliar o efeito do sistema de reagentes de flotação. As moléculas de amido interagem fortemente com a superfície de hematita e a seguir, as cadeias do polímero adsorvem também na superfície do quartzo. Por outro lado, as medidas de força direta de interação entre a superfície de quartzo e a ponta funcionalizada de quartzo são repulsivas demonstrando que, neste caso, as moléculas de amido em eletrólito e em pH=10,5 não interagiram com a superfície do quartzo. As medidas de força direta entre quartzo e hematita, na presença da mistura de reagentes, revelaram uma pequena atração. Isso demonstra que a heterocoagulação dessas partículas pode ocorrer somente quando as forças de van der Waals tornam-se dominantes.

#### **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem a CAPES pela bolsa concedida a um dos autores.

## REFERÊNCIAS

Eligwe, CA; Okorie, BA; Chukwudorue, CO; Orumwense, FFO The Adsorption of Causticized Cassava Starch on Coal-washery Effluent Solids in Relation to Flocculation. *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 1988; 42, 135-46.

Shrimali, K; Atluri, V; Wang, Y.; Bacchuwar, S; Wang, X; Miller, JD. The nature of hematite depression with corn starch in the reverse flotation of iron ore. *Journal of Colloid and Interface Science* 2018; 524, 337-49.

Lima, NP; Valadão, GES; Peres, AEC. Effect of amine and starch dosages on the reverse cationic flotation of an iron ore. *Minerals Engineering* 2013; 45, 180-84.

Duarte, ACP; Grano, SR. Mechanism for the recovery of silicate gangue minerals in the flotation of ultrafine sphalerite. *Minerals Engineering* 2007, 20, 766-75.

Bremmel, KE; Fornasiero, D.; Ralston, J. Pentlandite -lizardite interactions and implications for their separation by flotation. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects* 2005, 252, 207-12.

Bremmel, KE; Scales, PJ. Adhesive forces between adsorbed anionic polyelectrolyte layers in high ionic strength solutions. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical Engineering Aspects* 2004, 247, 19-25.

Yu, Y; Ma, L; Cao, M; Liu, Q. Slime coatings in froth flotation: A review. *Minerals Engineering* 2017, 114, 26-36.

Liang, L; Wang, L; Nguyen, AV; Xie, G. Heterocoagulation of alumina and quartz studied by zeta potential distribution and particle size distribution measurements. *Powder Technology* 2017, 309, 1-12.

Ralston, J; Larson, I; Rutland, MW; Feiler, AA; Kleijn, MK. Atomic force microscopy and direct surface force measurements. *Pure and Applied Chemistry* 2005, 77, 2149-70.

Filippov, LO; Filippova, IV; Severov, VV. The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of Fe-bearing silicates. *Minerals Engineering* 2010; 23, 91-8.