



ESTUDOS DA FORMAÇÃO DE CLATRATO NA SUPERFÍCIE DE QUARTZO POR MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

ALBUQUERQUE, M.D.F.^{1,2}, PEÇANHA, E.R.¹, CASAGRANDE, P.S.^{1,3}, SIMÃO, R.A.³, LEAL FILHO, L.S.⁴, MONTE, M.B.M.¹

¹Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), Coordenação de Processos e Tecnologias Mineraias, Laboratório de Química de Superfície. e-mail: mmonte@cetem.gov.br

²Instituto Tecnológico Vale (ITV), Mineração.

³Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ/COPPE), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Modificação e Caracterização de Superfícies.

⁴Universidade de São Paulo (USP), Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo, Laboratório de Fenômenos de Transporte e Química de Interfaces.

RESUMO

A adsorção combinada do amido de milho e da eteramina, em pH = 10,5, reagentes usualmente utilizados na concentração de minério de ferro, por flotação, foi estudada por microscopia de força atômica (AFM). Para tal finalidade, algumas misturas, contendo concentrações variadas de amido de milho e mantendo fixa a concentração de eteramina, foram adicionadas, sequencialmente, nas superfícies do quartzo. Após um tempo de condicionamento, as análises no AFM foram realizadas *ex-situ* e as imagens geradas pelo modo de contato intermitente. As imagens de AFM obtidas revelaram a formação de clatrato na superfície do quartzo, devido ao fato da parte helicoidal da molécula de amido envolver a molécula de amina. Este fenômeno diminui a eficiência do processo de flotação, evidenciado pela diminuição do ângulo de contato na superfície do quartzo que variou entre 62° e 24° na presença de eteramina (50 mg.L⁻¹) e da mistura contendo concentrações mais altas de amido (1000 mg.L⁻¹ de amido de milho + 50 mg.L⁻¹ de eteramina), respectivamente.

PALAVRAS-CHAVE: Clatrato, Quartzo, Amido de Milho, Eteramina, AFM.

ABSTRACT

The combined adsorption of corn starch and ether amine solutions at pH = 10.5, used in iron ore concentration, by flotation, was studied by means of atomic force microscopy (AFM). For this goal, some mixtures containing several concentrations of starch and the fixed concentration of ether amine were sequentially added on quartz surfaces. After the conditioning time, the surface analyses were carried out *ex-situ* obtaining the AFM images were by tapping mode. AFM images have revealed the formation of clathrate on the quartz surface, due to the fact that the helical part of the starch molecule to envelop the amine forming the clathrate. This phenomenon decreased the quartz contact angle that changed from 62° to 24°, in the presence of ether amine (50 mg.L⁻¹) and for the mixture containing higher concentrations of starch (1000 mg.L⁻¹ corn starch + 50 mg.L⁻¹ ether amine), respectively.

KEYWORDS: Clathrate, Quartz, Corn Starch, Ether amine, AFM.

1. INTRODUÇÃO

No processo de flotação de minérios de ferro, o amido é utilizado na polpa de minério com o objetivo de deprimir seletivamente a hematita. A seguir, emprega-se o coletor eteramina visando tornar as partículas de quartzo hidrofóbicas (Vidyadhar et al., 2002). O amido gelatinizado deprime os minerais que contém ferro, mantendo-os hidrofílicos, mesmo após a adição do coletor. O quartzo é, então, recuperado por flotação a partir de eteraminas e, eventualmente, por uma mistura éter-diaminas e éter-monoaminas (Araujo et al., 2005; Lima et al., 2013).

O processo de flotação utilizado nesse caso é a flotação catiônica reversa, que ocorre quando os minerais de interesse ficam na polpa mineral, enquanto os minerais de ganga são recuperados por flotação por um coletor catiônico, sendo o quartzo o principal mineral de ganga. Durante o processo de flotação, o quartzo interage extensivamente com o coletor eteramina pelo mecanismo de atração eletrostática, sob certas condições de pH e, em menor intensidade, o coletor interage com a superfície das partículas de hematita. Por conta da adsorção do coletor ocorrer em ambas as superfícies (hematita e quartzo), a adsorção seletiva do amido de milho desempenha uma papel importante na flotação seletiva do quartzo em relação à hematita (Shrimali et al., 2017; Peçanha et al., 2019).

Uma das razões da baixa eficiência na flotação catiônica reversa de minério de ferro pode estar relacionada à interação entre o coletor e as moléculas de amido. O estudo dessa interação torna-se útil na avaliação da adsorção competitiva entre o amido e o coletor na superfície do quartzo e dos efeitos da dosagem do depressor na prática industrial. Os trabalhos experimentais de Somasundaran (1969) apresentaram evidências em favor da coadsorção das moléculas de amido e dos íons oleato na interface mineral calcita-solução, com conseqüente formação de um complexo helicoidal entre esses reagentes, denominado de clatrato. Uma parte do coletor é consumida na formação do clatrato e isto poderia explicar a diminuição da flotação da calcita, pela diminuição da hidrofobicidade da sua superfície.

Kar et al. (2013) mostraram que ocorre um aumento da depressão da hematita com o aumento da concentração de amido, até atingir-se uma determinada concentração crítica (a concentração de amido variou na faixa entre 400 e 800 g/t). Além disso, os citados autores observaram uma diminuição da flotabilidade do quartzo com o aumento da concentração de amido e atribuíram a uma possível adsorção do amido na superfície do quartzo, diminuindo assim a eficiência da flotação dessas partículas. Eles demonstraram que a concentração de amido na polpa é o fator determinante para a eficiência do processo.

Somasundaran e Cleverdon (1985) estudaram um tipo de interação entre um copolímero catiônico e uma eteramina e seu efeito no processo de adsorção na superfície do quartzo. Os autores observaram que, mesmo com a amina adsorvida, a superfície do quartzo permanecia hidrofílica na presença do copolímero. Um modelo molecular foi proposto para a formação de uma camada de polímero-eteramina na superfície do quartzo, com o polímero encobrindo a amina adsorvida previamente na superfície. De acordo com este modelo, a superfície do quartzo, coberto pelas moléculas de amina, interage com o polímero, resultando em uma superfície hidrofílica.

Os experimentos realizados por Khosla e Biswas (1984) revelaram que, mesmo com o ácido graxo adsorvido, a calcita permanece hidrofílica na presença de concentrações

elevadas de amido. Os autores argumentaram que este fenômeno é causado pela formação de clatrato e que essas interações ocorrem através do alojamento do íon oleato no interior das hélices do amido.

Entre os mecanismos de ação do amido no sistema de flotação de minerais, destacam-se: i) a competição entre o coletor e o amido pelos sítios ativos na superfície do mineral; ii) a coadsorção por meio de interações binárias amido/coletor; e iii) adsorção da amina no interior das hélices do amido formando o clatrato (Khosla e Biswas, 1984; Shrimali et al., 2017).

Shrimali et al. (2017) examinaram a depressão do quartzo para concentrações de amido na faixa entre 50 e 100 ppm e para uma concentração fixa de eteramina (50 ppm). Esta pesquisa também envolveu os estudos dos mecanismos de formação de clatrato. Uma simulação pelo método de dinâmica molecular foi usada para visualizar a interação entre a amina e os seis anéis de um monômero de amido. Outras técnicas foram realizadas, em particular, de medição de ângulo de contato e estudos de adsorção das espécies envolvidas nesta interação e a superfície do quartzo. Os autores observaram, a partir desses experimentos, que a monoéter-amina rapidamente forma uma monocamada na superfície do quartzo e que não há interação entre o amido (para concentrações até 50 ppm) e o quartzo, em pH 10,5. No entanto, em suspensões com maiores concentrações de amido, as moléculas residuais desse depressor em solução interagem com o coletor, adsorvendo juntas na superfície do quartzo, formando o clatrato.

Neste trabalho, a adsorção combinada do amido de milho e da eteramina em superfícies de quartzo, em pH 10,5, foi estudada por microscopia de força atômica (AFM) e por medidas de ângulo de contato. As análises por AFM foram realizadas *ex-situ* e as imagens geradas pelo modo de contato intermitente, proporcionando uma investigação sobre a ação competitiva desses reagentes de flotação.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais e Preparo das Soluções

Para realizar este estudo foram utilizadas amostras minerais de quartzo, de alta pureza, oriundas de Minas Gerais. A análise química por via úmida revelou que o principal componente era o silício (46,32%) apresentando pequenas quantidades de impurezas de Fe (0,11%) e Ca (0,22%). As seções de quartzo (101) foram cortadas, lixadas e, em seguida, polidas com suspensão de diamante (3 e 1 μm). 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.

Durante os procedimentos, o amido de milho, sempre que utilizado, era gelatinizado previamente com hidróxido de sódio na proporção amido-NaOH (5:1), sob agitação magnética. Desta forma era produzida uma solução gelatinizada de amido na concentração

de 1%. A seguir, era preparada uma solução estoque de Flotigam EDA na concentração de 1%.

2.2. Estudo de adsorção

Para os estudos de adsorção, um condicionamento das seções polidas de quartzo foi realizado utilizando-se amido de milho gelatinizado e eteramina. O parâmetro avaliado foi o aumento da concentração de amido (100, 500 e 1000 mg.L⁻¹) e a concentração de Flotigam EDA permaneceu fixa (50 mg.L⁻¹). As seções polidas foram inicialmente condicionadas na presença isolada de cada um dos reagentes e também na presença de suas misturas e em pH=10,5. Além disso, a força iônica das soluções e suas misturas foi mantida constante pelo uso de um eletrólito (NaCl 1x10⁻³ mol.L⁻¹). O condicionamento foi realizado por um período de 10 min. Após, o excesso das respectivas soluções foi retirado e as amostras foram suavemente secas com gás nitrogênio.

2.3. Microscopia de Força Atômica

As seções polidas foram caracterizadas a partir da aplicação da técnica de microscopia de força atômica (AFM) para obtenção das imagens de topografia. Essas análises foram realizadas em um microscópio modelo 1 M plus da JPK Instruments (Alemanha). Imagens de 5 µm x 5 µm e 2 µm x 2 µm foram obtidas em ar, antes e após o condicionamento, 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.

2.4. Ângulo de Contato

Os ensaios para a determinação do ângulo de contato foram realizados no goniômetro Ramé-Hart NRL A-100-00, utilizando-se o método da gota séssil. Para realizar esta análise uma gota de água destilada de 2 µL foi depositada em três regiões distintas das seções polidas de quartzo. A variação dos valores de ângulo de contato obtida foi de ±3°.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização das seções polidas por AFM, antes e após a adsorção dos reagentes

A imagem topográfica da superfície do monocristal de quartzo (101) após a preparação da sua superfície está apresentada na Figura 1. A rugosidade média quadrática (RMS) da superfície foi medida resultando num valor de 0,96 nm. Liu et al. (2016) obtiveram um valor similar de rugosidade para essa superfície, o que corrobora com o método de preparação da superfície de quartzo utilizado nesse estudo.

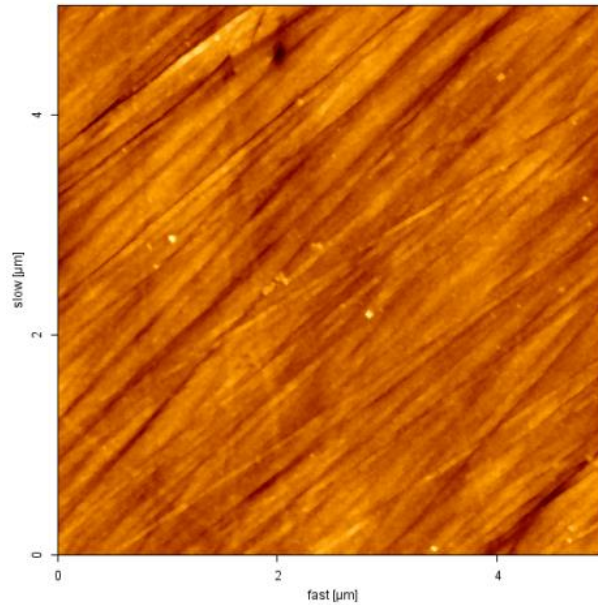


Figura 1. Topografia do monocristal de quartzo (101) (Imagem de 5 µm x 5 µm).

A Figura 2 (a) apresenta a topografia do monocristal de quartzo após o condicionamento realizado com o amido de milho gelatinizado (1000 mg.L^{-1}). Pode-se observar a partir dessa imagem que o condicionamento realizado com amido gel proporcionou um recobrimento heterogêneo sobre a superfície do quartzo, com uma rugosidade média quadrática de $2,39 \text{ nm}$. O aumento na rugosidade revela a presença do amido embora localizado em pequenos sítios da superfície do quartzo.

Na Fig. 2 (b) apresenta-se a imagem da superfície do monocristal de quartzo após o condicionamento conduzido somente na presença de eteramina, na concentração 50 mg.L^{-1} . Conforme pode ser observado, a eteramina adsorveu sobre toda a superfície do quartzo, de forma homogênea e ainda pode ser visto a presença de pequenos grânulos desse reagente.

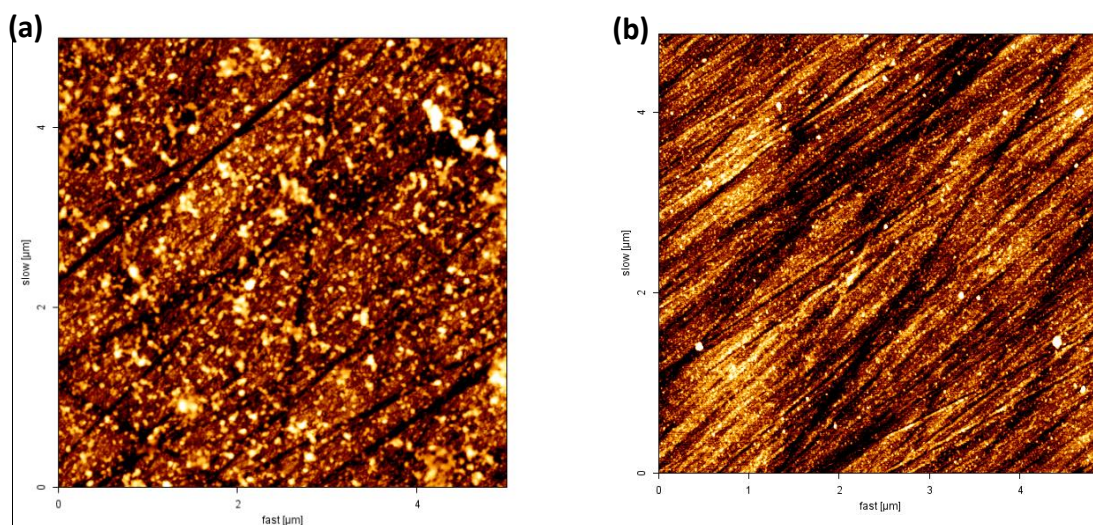


Figura 2. Topografia do monocristal de quartzo (101): (a) após condicionamento com amido de milho gelatinizado (1000 mg.L^{-1}) e (b) após condicionamento com eteramina (50 mg.L^{-1}) (Imagens de 5 µm x 5 µm).

A imagem morfológica, em maior resolução ($2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$), do monocristal na presença da mistura é apresentada na Figura 3. Neste caso, observa-se o início da formação de aglomerados na superfície do monocristal, revelando que ocorre, além da adsorção da amina na superfície do quartzo, uma interação entre o amido e a eteramina, embora em menor intensidade (rugosidade igual a 2,84).

As Figuras 4 (a e b) apresentam as imagens obtidas para concentrações superiores de amido e também com uma resolução maior. Na presença de $500\ \text{mg.L}^{-1}$ de amido (Fig. 4 (a)), a rugosidade obtida foi de 2,97 nm com formação de mais aglomerados. O aumento da concentração de amido para $1000\ \text{mg.L}^{-1}$, conforme mostrado na Fig. 4 (b), acarretou em uma diminuição da rugosidade medida (2,24 nm), observando-se uma estrutura mais organizada, com a presença de aglomerados menores. O aumento da concentração de amido promoveu a formação do clatrato, indicando que a eteramina interage mais fortemente com o amido do que com a superfície do monocristal.

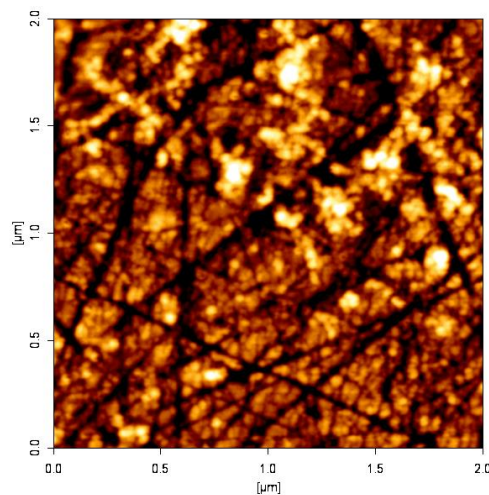


Figura 3. Topografia do monocristal de quartzo (101) após condicionamento com amido de milho gelatinizado ($100\ \text{mg.L}^{-1}$) e eteramina ($50\ \text{mg.L}^{-1}$) (Imagem de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$).

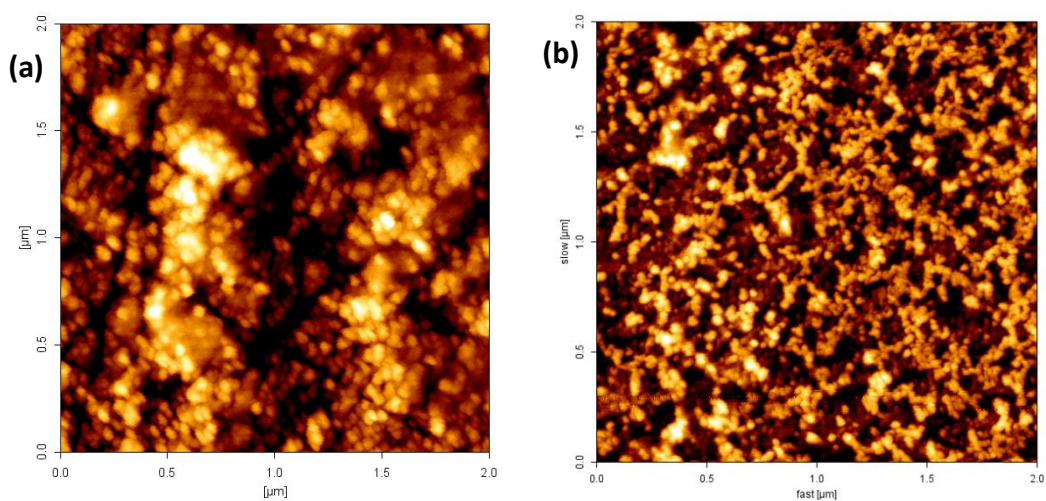


Figura 4. Topografia do monocristal de quartzo (101): (a) após condicionamento com amido de milho gelatinizado ($500\ \text{mg.L}^{-1}$) e eteramina ($50\ \text{mg.L}^{-1}$) e (b) após condicionamento com amido de milho gelatinizado ($1000\ \text{mg.L}^{-1}$) e eteramina ($50\ \text{mg.L}^{-1}$) (Imagens de $2\ \mu\text{m} \times 2\ \mu\text{m}$).

3.2. Medidas de ângulo de contato

A Tabela 1 apresenta as medidas de ângulo de contato para a superfície do quartzo para os diferentes condicionamentos realizados. Na presença de 50 mg.L⁻¹ de eteramina a superfície do quartzo é hidrofóbica apresentando um valor de ângulo de contato igual a 62°. Na presença somente de amido (100, 500 e 1000 mg.L⁻¹), como esperado, a superfície do quartzo permanece hidrofílica.

A presença das misturas acarreta a diminuição dos valores de ângulo de contato, conforme mostrado na Tab. 1. Os ângulos de contato medidos para o quartzo na presença das misturas de amido de milho e de eteramina foram iguais a 48, 32 e 24°, os quais foram inferiores ao obtido na presença somente de eteramina. Os resultados dessas medidas demonstram que a formação do clatrato é capaz de diminuir significativamente a hidrofobicidade da superfície do quartzo. Uma das explicações possíveis para este fenômeno seria a interação entre o amido de milho e a eteramina, ocorrendo o invólucro de parte das moléculas de amina pelo amido, uma vez que o peso molecular do amido é muitíssimo superior ao da amina há suficiente espaço no interior das estruturas helicoidais do amido para abrigar as moléculas de amina.

Tabela 1. Medidas de ângulo de contato para a superfície do quartzo para os diferentes condicionamentos.

Soluções	Ângulo de Contato (°)
50 mg.L ⁻¹ de eteramina	62
100 mg.L ⁻¹ de amido de milho	0
500 mg.L ⁻¹ de amido de milho	0
1000 mg.L ⁻¹ de amido de milho	0
100 mg.L ⁻¹ de amido de milho + 50 mg.L ⁻¹ de eteramina	48
500 mg.L ⁻¹ de amido de milho + 50 mg.L ⁻¹ de eteramina	32
1000 mg.L ⁻¹ de amido de milho + 50 mg.L ⁻¹ de eteramina	24

4. CONCLUSÕES

As imagens de AFM obtidas revelaram a formação de clatrato na superfície do quartzo, que ocorre pelo aumento da concentração de amido. Este fenômeno diminui a eficiência do processo de flotação, evidenciado pela diminuição do ângulo de contato na superfície do quartzo que variou entre 62° e 24° na presença de eteramina e da mistura contendo concentrações mais altas de amido.

5. AGRADECIMENTOS

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

6. REFERÊNCIAS

Araujo, AC; Viana, PRM; Peres, AEC. Reagents in iron ores flotation. Minerals Engineering 2005; 18; 219-24.

Kar, B; Sahoo, H; Rath, SS; Das, B. Investigations on different starches as depressants for iron ore flotation. *Minerals Engineering* 2013; 49, 1–6.

Khosla, NK; Biswas, AK. Mineral-Collector-Starch Constituent Interactions. *Colloids and Surfaces* 1984; 9; 219-35.

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.

Liu, B; Wang, X; Du, H; Liu, J; Zheng, S; Zhang, Y; Miller, JD. The surface features of lead activation in amylose xanthate flotation of quartz. *International Journal Mineral Processing* 2016; 151; 33-9.

Peçanha, ER; Albuquerque, MDF; Simão, RA; Leal Filho, LS; Monte, MBM. Interaction forces between colloidal starch and quartz and hematite particles in mineral flotation. *Colloids and Surfaces A* 2019; 562; 79–85.

Shrimali, K; Yin, X; Wang, X; Miller, JD. Fundamental issues on the influence of starch in amine adsorption by quartz. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2017; 522; 642-51.

Somasundaran P. Adsorption of starch and oleate and interaction between them on calcite in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 1969; 31 (4); 557-65.

Somasundaran, P; Cleverdon, J. A study of polymer/surfactant interaction at the mineral/solution interface. *Colloids and Surfaces* 1985; 13; 73-85.

Vidyadhar, A; Rao, HK; Chernyshova, IV; Pradip, KS; Forsberg, E. Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Journal of Colloid and Interface Science* 2002; 256; 59-72.