



## FORÇAS DE INTERAÇÃO ENTRE HEMATITA E QUARTZO POR AFM E SUA INFLUÊNCIA NO PROCESSO DE FLOTAÇÃO SELETIVA DE MINÉRIO DE FERRO

ALBUQUERQUE, M.D.F.<sup>1,2</sup>, PEÇANHA, E.R.<sup>1</sup>, SIMÃO, R.A.<sup>3</sup>,  
LEAL FILHO, L.S.<sup>4</sup>, MONTE, M.B.M.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Instituto Tecnológico Vale (ITV), Mineração.

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

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

### 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 (pH 10,5). Quando o amido está presente, 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 entre as superfícies de quartzo (superfície e ponta) foram repulsivas na presença de amido de milho. De fato, os valores de potencial zeta do quartzo em eletrólito foram negativos e apresentaram uma pequena variação quando na presença do amido gelatinizado. A interação entre ponta funcionalizada de quartzo e a superfície de hematita, com a mistura de reagentes, revelou uma pequena atração a curtas distâncias demonstrando que pode ocorrer uma heterocoagulação.

**PALAVRAS-CHAVE:** Hematita, Quartzo, AFM, 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 (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. In fact, the quartz zeta potential values were negative values in the electrolyte solution with small change when in the presence of starch. The interaction between the functionalized tip and the hematite surface, in the presence of the reagents mixture, also revealed a small attraction at short distances demonstrating that should be occur a heterocoagulation.

**KEYWORDS:** Hematite, Quartz, AFM, Flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

A flotação catiônica do quartzo é muito utilizada na indústria 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 por meio do coletor 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  $\mu\text{m}$ ) 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.

Muitos estudos tem sido desenvolvidos para avaliar o impacto que as partículas finas podem provocar na performance da flotação (Bremmel e Scales, 2004; Bremmell et al., 2005; Duarte e Grano, 2007). O efeito deletério das lamas 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 (Yu 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.

A determinação do potencial zeta e da distribuição de tamanho das partículas, em suspensão, são técnicas eficientes para avaliar a interação entre partículas.

A microscopia de força atômica (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 através 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. Ao adicionar o 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 *versus* distância de separação por AFM. 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 e Preparo das soluções

Neste estudo foram utilizadas amostras de quartzo e hematita, de alta pureza, oriundas do estado de Minas Gerais. Os resultados da análise por Fluorescência de raios X (FRX), realizados no espectrômetro Axios mAX da PANalytical Malvern são mostrados na Tabela 1. Conforme apresentado, o teor elevado de Si (46,32%) e os baixos níveis de impurezas obtidos para a amostra de quartzo revelaram que a mesma possui uma alta pureza (99,3%). Da mesma forma para a hematita, o teor de ferro (67,6%) e os baixos teores de impureza obtidos também comprovaram o alto nível de pureza da amostra (96,6%). O preparo das amostras, com intuito de obtenção da fração necessária (<38  $\mu\text{m}$  e >20  $\mu\text{m}$ ) para ensaios de potencial zeta, seguiu por cominuição de 3 Kg de material e posterior peneiramento a úmido. Para os estudos realizados por AFM, 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%.

Tabela 1. Composição química das amostras de hematita e quartzo obtida por espectroscopia de FRX.

Amostra	Análise química por FRX (%)							
	Fe	Ti	Cr	Si	Al	Mn	Mg	Ca
Hematita	67,6	0,66	0,21	0,15	0,14	<0,10	<0,10	<0,10
Quartzo	Si	Ca	Fe	Cr	Al			
	46,32	0,22	0,11	<0,10	<0,10			

### 2.2. Ensaio de Potencial Zeta

As medidas de potencial zeta foram realizadas no equipamento Malvern–Zetasizer na concentração de 1 g.L<sup>-1</sup> para as amostras de quartzo e hematita. Uma solução de NaCl, na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup>, 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 ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e de eteramina ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ).

### 2.3. Ensaio 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 ( $<20 \text{ }\mu\text{m}$ ) (*colloidal silica probe*). A Figura 1 mostra a imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV) realizada no microscópio FEI QUANTA 400. 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  $\text{NaCl } 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ , uma solução eletrolítica de  $\text{NaCl } (1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$  com amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e uma solução eletrolítica de  $\text{NaCl } (1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1})$  com amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e eteramina ( $50 \text{ mg.L}^{-1}$ ), respectivamente. Todas as soluções foram preparadas em  $\text{pH } 10,5$ .

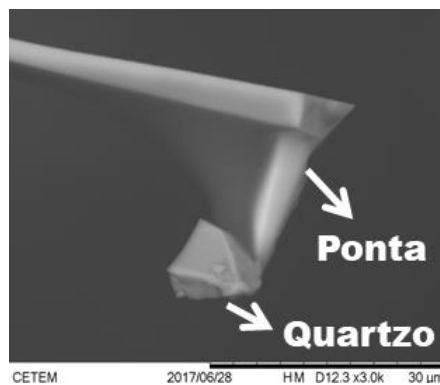


Figura 1. Imagem por microscopia eletrônica de varredura da ponta de AFM funcionalizada com uma partícula de quartzo.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 observam-se as curvas de potencial zeta em função do  $\text{pH}$  para os minerais de quartzo e hematita, imersos em eletrólito indiferente. As curvas apresentaram valores de PIE (ponto isoelétrico de carga) de 1,8 para o quartzo e 4,8 para a hematita. De acordo com os dados de PIE da literatura, os valores encontrados para o quartzo variaram entre 1,8 e 3,0 e, para a hematita natural entre 4,8 e 6,7 (Fuerstenau e Pradip, 2005; Fuerstenau e Healy, 1972). Os menores valores de PIE obtidos experimentalmente para as amostras de quartzo e hematita naturais podem estar relacionados à presença de impurezas, mesmo para amostras contendo baixos níveis de contaminação (Healy et al., 1966).

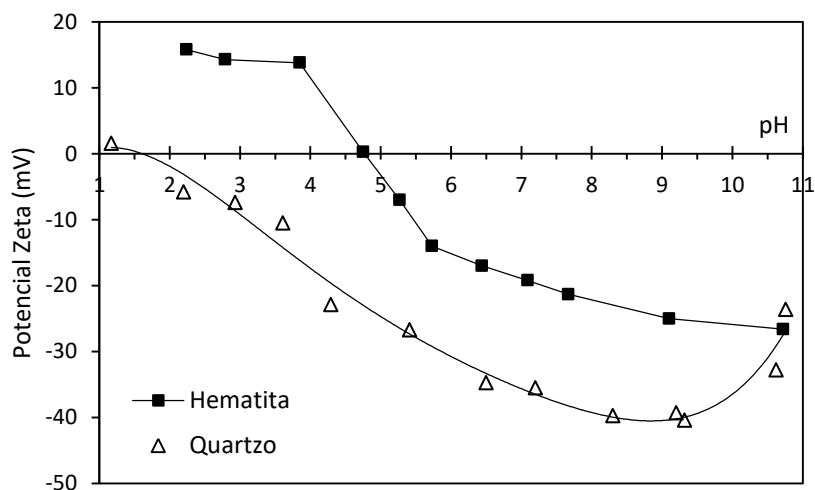


Figura 2. Variação do potencial zeta de partículas de quartzo e hematita em função do pH (eletrólito indiferente:  $\text{NaCl } 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ).

Na Figura 3 observa-se o comportamento da curva de potencial zeta de hematita em função do pH, na presença e na ausência de amido gelatinizado. A presença do amido desloca a curva da hematita para valores menos negativos após o PIE. De fato, a mudança no valor do PIE da hematita, de 4,8 para 3,1, com um deslocamento para a faixa mais ácida de pH, indica que ocorreu uma interação específica entre a superfície da hematita e as moléculas de amido. Moreira et al. (2017) estudaram intensivamente a interação entre hematita e amido de milho gelatinizado e destacaram que ocorre uma reação de complexação na superfície do mineral, após contato com o polímero na fase gel.

A adsorção da eteramina na concentração de  $5 \text{ mg.L}^{-1}$  promoveu 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 encontrados para o quartzo. Com o aumento da concentração de  $\text{OH}^-$ , ocorre neutralização das espécies iônicas do coletor e isto pode explicar a diminuição do valor do potencial zeta do quartzo, na faixa entre 2,5 e 6,5. A partir deste último valor de pH e próximo ao pKa da amina (10), as espécies molecular e iônica podem adsorver na superfície deste mineral, para a concentração utilizada do coletor. As espécies catiônicas adsorvem na superfície do quartzo por interação eletrostática e a presença das moléculas do coletor podem ainda intensificar esta adsorção. A partir do pH = 10, predomina a espécie neutra do coletor diminuindo, assim, o valor do potencial zeta do quartzo

A Figura 4 mostra ainda a variação do potencial zeta do amido em função do pH. As partículas coloidais de amido gelatinizado adquirem cargas negativas pela presença de  $-\text{OH}$  (hidroxila) e  $\text{HC}=\text{O}$  (aldeído), resultando em valores de potencial zeta negativos para valores de pH superiores ao PIE (2,5). Com relação à curva do potencial zeta do quartzo na presença de amido gelatinizado pode-se observar, na faixa alcalina, uma variação muito pequena da curva obtida na ausência deste polímero, indicando que pode ocorrer uma fraca interação.

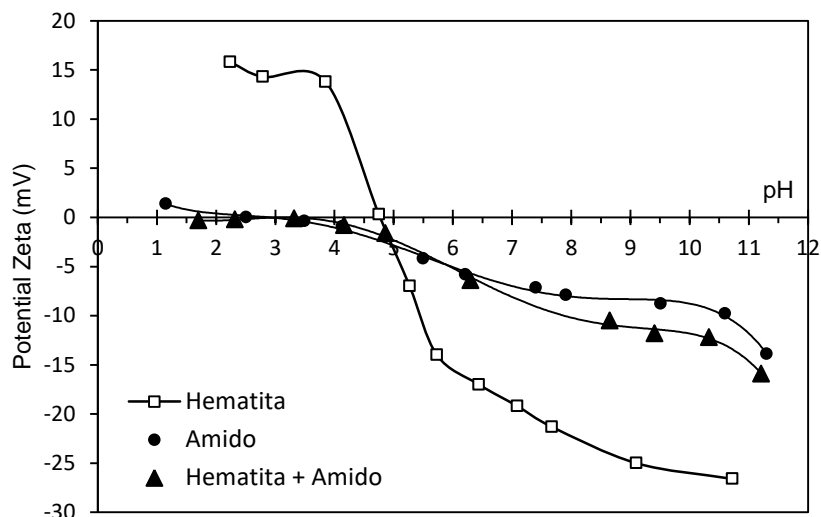


Figura 3. Variação do potencial zeta de partículas de hematita em função do pH, na presença e na ausência de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (eletrólito indiferente:  $\text{NaCl } 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). A curva de potencial zeta de amido de milho gelatinizado é mostrada para fins de comparação.

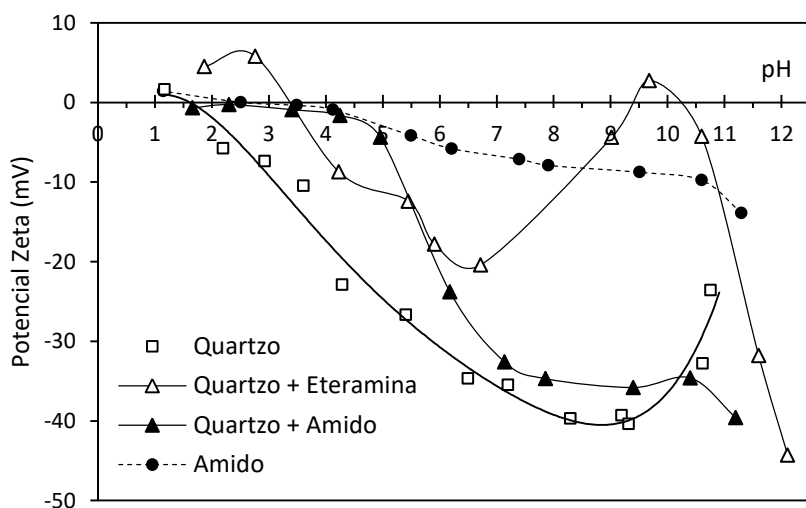


Figura 4. Variação do potencial zeta de partículas de quartzo em função do pH, na presença e na ausência de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) e amina ( $5 \text{ mg.L}^{-1}$ ) (eletrólito indiferente:  $\text{NaCl } 1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ). A curva de potencial zeta de amido de milho gelatinizado é mostrada para fins de comparação.

A Figura 5 (a, b, c e d) apresenta, respectivamente, as medidas de força de interação entre a ponta de quartzo e as superfícies dos monocristais 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. 5 (a), em eletrólito e em  $\text{pH}=10,5$ , 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. Quando o amido está presente, Fig. 5 (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 na 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.5 (c). Conforme pode ser observado, as forças de aproximação medidas foram repulsivas na presença de amido e em  $\text{pH} = 10,5$ .

A aproximação entre a ponta funcionalizada de quartzo e a superfície de hematita, quando os reagentes estão misturados, revelou também uma pequena atração (Fig 5 (d)). Isso demonstra que a heterocoagulação dessas partículas pode ocorrer somente com a aproximação a curtas distâncias, ou seja, quando as forças de van der Waals tornam-se dominantes, promovendo dessa forma a interação.

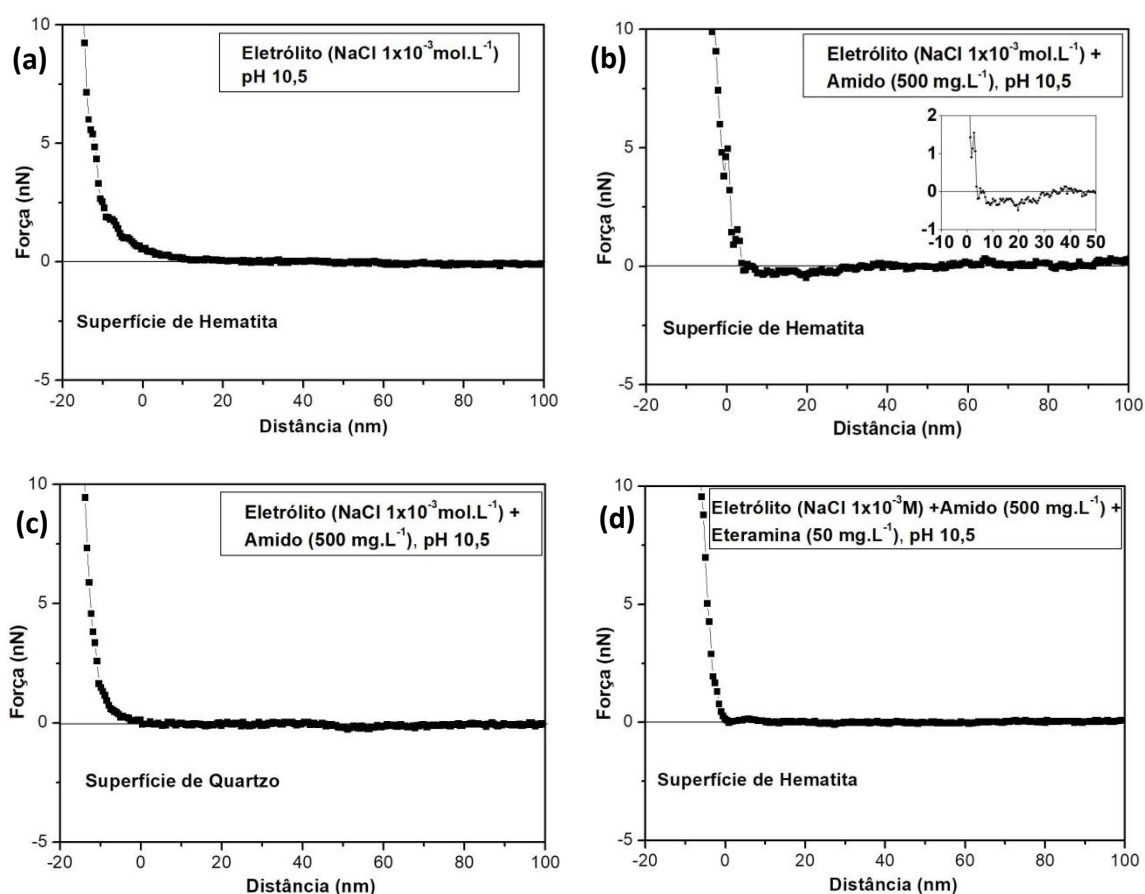


Figura 5. Medidas de força de interação entre ponta funcionalizada de quartzo e superfície durante a aproximação: (a) em solução eletrolítica de NaCl sobre a superfície de hematita, (b) em solução eletrolítica de NaCl e na presença de amido de milho gelatinizado ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sobre a superfície 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 dos reagentes utilizados na 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 (pH 10,5) não interagiram com a superfície do quartzo. As medidas de força direta entre quartzo e hematita, quando os reagentes estão misturados, revelaram uma pequena atração. Isso demonstra que a heterocoagulação dessas partículas pode ocorrer somente quando as forças de van der Waals tornam-se dominantes.

#### 5. AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer a CAPES pela bolsa concedida a um dos autores.

#### 6. REFERÊNCIAS

- 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.
- Duarte, ACP; Grano, SR. Mechanism for the recovery of silicate gangue minerals in the flotation of ultrafine sphalerite. *Minerals Engineering* 2007, 20; 766-75.
- 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.
- Fuerstenau, DW; Healy, TW. Principles of mineral flotation. New York: Academic Press; 1972. Chapter 6, Adsorptive bubble separation techniques, p. 91-131.
- Fuerstenau, DW; Pradip. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science* 2005; 114-115; 9-26.
- Healy, TW; Herring, AP; Fuerstenau, DW. et al. The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides 1966, 21; 435-444.
- 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.
- Moreira, G; Peçanha, ER; Monte, MBM; Leal Filho, LS; Stavale, F. XPS study on the mechanism of starch-hematite surface chemical complexation. *Minerals Engineering* 2017, 110; 96-103.
- 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.
- Yu, Y; Ma, L; Cao, M; Liu, Q. Slime coatings in froth flotation: A review. *Minerals Engineering* 2017, 114; 26-36.