

Interações hematita-quartzo e suas implicações na recuperação de finos de hematita

Interaction hematite-quartz and its influence on recovery of hematite fine particles

Elayne Rohem Peçanha

Bolsista Capacitação Institucional, Gestora Ambiental, M.Sc.

Claudio Luiz Schneider

Supervisor, Eng. Minas, D. Sc.

Resumo

Neste estudo apresentam-se os resultados do potencial eletrocinético de uma suspensão coloidal de amido gelatinizado, de hematita e de quartzo, em função do pH. Os colóides de amido adquirem cargas de superfície devido à presença de grupos funcionais, tais como, -OH (hidroxila) e HC = O (aldeído), apresentando ponto isoelétrico de carga (PIE) em pH 2,5. Uma interação química forte do amido gelatinizado na superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi observada neste estudo, pelas contribuições Lifshitz-van der Waals e ácido-base. A adsorção química do amido é dependente da hidroxilação da superfície da hematita. Com relação à adsorção da eteramina na superfície do quartzo, a espécie iônica responsável pela hidrofobicidade e consequente flotação deste mineral é $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}_3$, devido à uma interação eletrostática. A espécie molecular neutra $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ adsorve na superfície do quartzo em pH=10, porém, em menor extensão.

Palavras chave: reagentes de flotação, hematita, quartzo, potencial zeta.

Abstract

In this study we present the results of the electrokinetic potential of a colloidal suspension of gelatinized starch and of hematite and quartz particles, as a function of pH. The starch colloids acquire surface charge due to the presence of functional groups such as -OH (hydroxyl) and HC = O (aldehyde), showing an isoelectric point of charge (IEP) at pH 2.5. A strong chemical interaction of gelatinized starch on the surface of hematite, under alkaline conditions, was observed in this study, due to the Lifshitz-van der Waals and acid-base contribution. The chemical adsorption of starch is dependent of hydroxylation of hematite surface. In relation to the adsorption of etheramine on quartz surface, the responsible ionic specie for the hydrophobization and hence flotation is $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}_3$, due to an attractive electrostatic interaction. The neutral molecular specie $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ adsorbs on quartz surface at pH=10, however, in lesser extent.

Key words: flotation reagent system, hematite, quartz, zeta potential.

1. Introdução

No Brasil, a flotação catiônica reversa tem sido a técnica adotada para concentração de minérios itabiríticos, onde o quartzo (rejeito) é recuperado na espuma de flotação. Na flotação catiônica reversa, a flotação do quartzo é conduzida na presença de eteraminas ($R-O-(CH_2)_3-NH_2$). Por serem insolúveis em água, as eteraminas são normalmente comercializadas com grau de neutralização na faixa entre 25 e 30% com ácido acético, para aumentar sua solubilidade. A adsorção de eteraminas em quartzo, a partir de soluções alcalinas, leva em consideração as espécies iônicas do surfactante e também a sua forma molecular. Como resultado, colóides de amina podem precipitar na superfície do quartzo, tornando-o hidrofóbico. Já os minerais de ferro, são normalmente deprimidos com amido, uma mistura composta por amilopectina e amilose. Para tal finalidade, o amido é gelatinizado com hidróxido de sódio (ARAUJO et al., 2013). Dependendo do grau de conversão de amido gelatinizado, e de sua solubilidade em água, o mesmo apresenta-se na forma coloidal. As partículas coloidais do amido possuem um caráter de carga global negativa, enquanto que, juntamente com as forças eletrostática, ácido – base, de van der Waals e ligações de H são importantes na interação com a hematita. Segundo Sotomayor et al. (1997), o amido adsorve especificamente sobre os minerais de quartzo e hematita. No entanto, a interação do amido na superfície do quartzo é fraca em meio alcalino, já na presença de eteramina, nas mesmas condições, a interação é considerada concorrente e muito mais forte.

Os mecanismos envolvidos na flotação catiônica reversa de minério de ferro não estão claramente definidos e um entendimento mais detalhado do processo poderia contribuir para um aumento da recuperação de finos de hematita e da seletividade do processo. A importância da deslamagem antes da flotação catiônica reversa de minérios de ferro foi relatado por Clemmer em 1947 (FILIPPOV et al., 2014). Um elevado teor de finos na alimentação aumenta a dose necessária de coletor catiônico e reduz a seletividade. Filippov et al. (2010) relataram que quando finos com tamanhos $<20 \mu m$ foram removidos por deslamagem na planta Mikhailovsky na Rússia ocorreu melhora significativa na seletividade de flotação para hematita. Entretanto, foi constatada perda significativa de hematita pela deslamagem. Dessa forma, por razões econômicas e ambientais, a recuperação dos finos de hematita de minério itabirítico é tema do Programa de Capacitação Interna do CETEM.

Nesta parte do projeto de pesquisa, um estudo é apresentado relacionado ao potencial eletrocinético de partículas finas de hematita e quartzo, antes e após a interação com amido e eteramina. A interação entre hematita-amido foi ainda avaliada com base na teoria de DLVO estendida (X-DLVO).

2. Objetivos

Gerar subsídios técnicos e científicos que contribuam para reduzir o teor de ferro no rejeito da flotação de minérios de ferro.

3. Material e Métodos

Reagentes e amostras minerais

A pureza das amostras de hematita e quartzo foi verificada por análise de Fluorescência de Raios X e indicou 96,8% e 99,3% de Fe_2O_3 e SiO_2 , respectivamente. A fração granulométrica utilizada nos ensaios de potencial zeta foi $< 20 \mu\text{m}$. Foram utilizados eteramina, da Clariant e amido de milho da Vetec para estudo de interação com os minerais. Amido gelatinizado foi previamente preparado na proporção amido:soda (5:1).

Ensaio de mobilidade eletroforética

As medidas de potencial zeta foram realizadas individualmente no equipamento Malvern–Zetasizer (modelo nanosizer ZS) na concentração de 1 g.L^{-1} para os minerais. O NaCl ($1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) foi utilizado como eletrólito indiferente e o pH foi ajustado a partir de soluções de HCl e NaOH. A avaliação dos perfis de potencial zeta para hematita e quartzo foi realizada antes e após a interação com amido (500 mg.L^{-1}) e eteramina (5 mg.L^{-1}), respectivamente.

Estimativa das Energias de Interação

A teoria DLVO estendida considera a interação total como um somatório de forças eletrostática, de van der Waals e ácido-base (BOTERO et al., 2008). As energias de interação entre amido gelatinizado e a hematita ($74 \mu\text{m}$) foram estimadas com base na teoria X-DLVO. O procedimento de cálculo para desenvolvimento das curvas de força versus distância obteve respaldo no estudo de Peçanha et al. (2016).

4. Resultados e Discussão

Ensaio de mobilidade eletroforética

O resultado de potencial zeta da hematita e do amido gelatinizado, em função do pH, antes e após interação, pode ser visualizado na Figura 1, para uma força iônica constante (NaCl na concentração de 10^{-3} M). A superfície de amido gelatinizado adquire cargas devido à presença de grupos funcionais, tais como, -OH (hidroxila) e $\text{HC}=\text{O}$ (aldeído). Conforme observado na Figura 1, a superfície de amido gelatinizado é carregado negativamente na faixa de pH superior a 2,5. As partículas de hematita natural apresentaram um ponto isoelétrico (PIE) no valor de pH, aproximadamente, 5,0. Após a interação com amido, a curva passou por um deslocamento do PIE (de pH 5,0 para 3,0), indicando uma interação específica entre o amido e a hematita. Além disso, os valores de potencial tornam-se positivos, na faixa de pH compreendida entre 1,5 e 4,0, muito próximos aos encontrados para o amido na presença somente do eletrólito.

O potencial zeta do quartzo, em função do pH, na presença e ausência de eteramina (5 mg.L^{-1}) pode ser observado também na Figura 1. De acordo com a curva do quartzo, o PIE apresenta-se em, aproximadamente, pH 1,8. Este resultado está em concordância com a literatura (LARSEN e KLEIN, 2015). Na presença de eteramina (5 mg.L^{-1}), o potencial zeta do quartzo adquiriu carga positiva em pH próximo de 2 e reversão de carga ocorrendo em pH 3,5 (FUERSTENAU e PRADIP, 2005). Um perfil semelhante ao da curva de quartzo

após interagir com eteramina foi apresentada por Vidyadhar et al. (2002). De acordo com Lehninger (1917), as moléculas derivadas de amônia apresentam pK_a (para $\alpha\text{-NH}_3^+$) entre 9,0 e 10,8, ou seja, 50% da molécula está protonada e 50% está desprotonada (ARAUJO et al., 2015; VOET e VOET, 2013). De acordo com a Figura 2, quando o pH é alterado de 3,5 para 9,5 ocorre uma interação eletrostática entre quartzo e eteramina e, os íons do surfactante que são carregados positivamente começam a se adsorver na superfície mineral, para a concentração estudada de surfactante (FUERSTENAU e PRADIP, 2005).

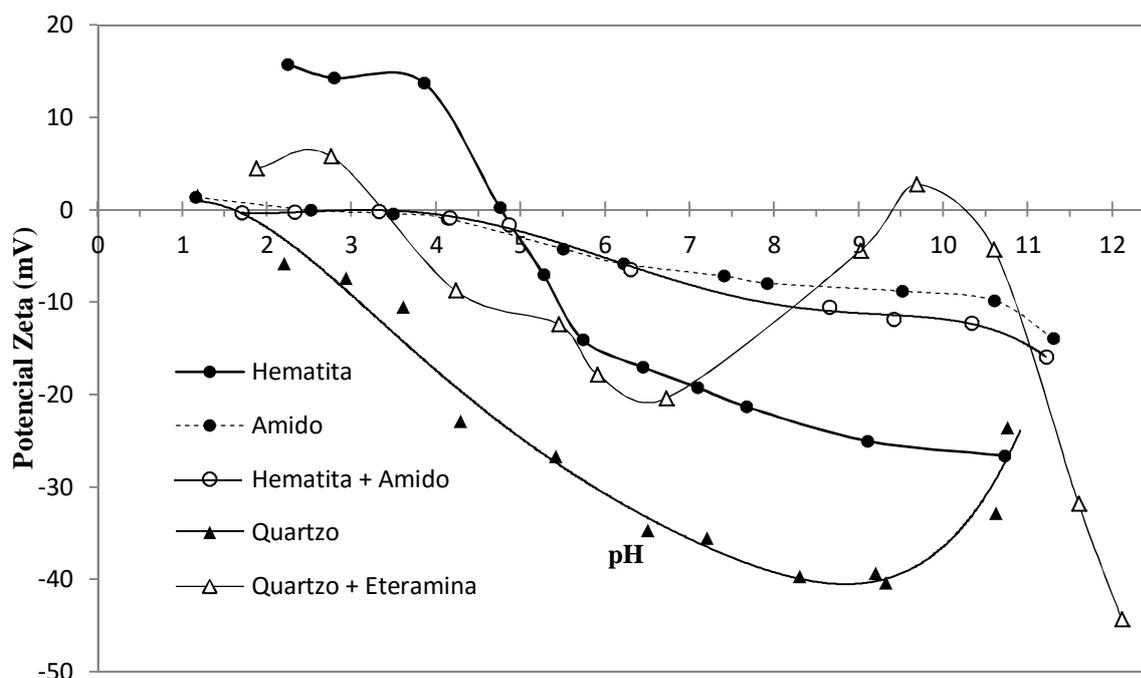


Figura 1. Potencial zeta da hematita antes e após sua interação com 500 mg.L^{-1} de amido e de quartzo antes e após sua interação com 5 mg.L^{-1} de eteramina. Em $\text{NaCl } 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

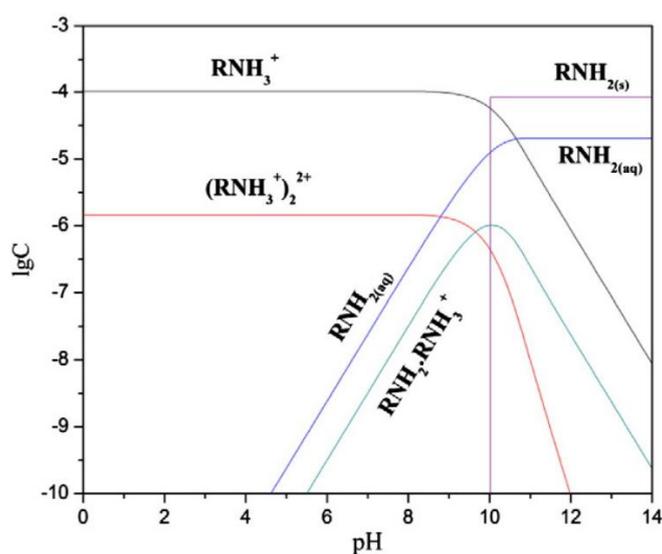


Figura 2. Diagrama de distribuição de aminas derivadas de amônia em função do pH. (Conc. total = $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) (LIU e FAN, 2015).

Estimativa das Energias de Interação

A partir da Figura 3 observa-se o perfil das curvas de interação em função da distância de separação entre as superfícies de amido e hematita, em força iônica constante. Os potenciais Lifshitz-van der Waals e ácido-base contribuem positivamente para que ocorra atração entre amido e hematita, independente da distância de separação entre as superfícies. Embora a teoria preveja repulsão eletrostática até próximo à distância de 4,5 nm, esta não impede que ocorra adesão entre as superfícies. De acordo com o perfil da curva X-DLVO, a teoria indica um mínimo primário menor que $-80 \times 10^{-20} \text{J}$. Observa-se que o somatório de potenciais, a curva X-DLVO, indicou que as partículas de amido e hematita se aderem umas nas outras, se ultrapassarem a barreira energética existente ($10 \times 10^{-20} \text{J}$) (JEONG-ANN e SONG-BAE, 2015).

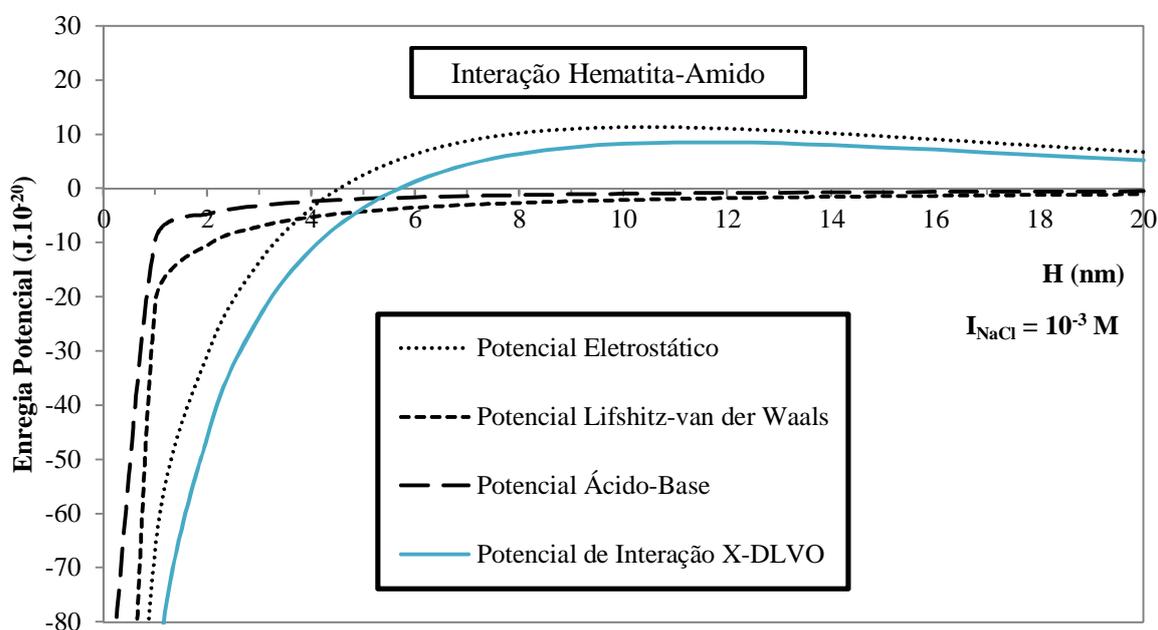


Figura 3. Curvas de energia em função da distância para o sistema hematita-amido, em pH 10.

5. Conclusão

Os colóides de amido gelatinizado adquirem cargas de superfície devido à presença de grupos funcionais, tais como, -OH (hidroxila) e $\text{HC}=\text{O}$ (aldeído), apresentando ponto isoelétrico de carga (PIE) em pH 2,5. Uma interação química forte do amido gelatinizado na superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi observada neste estudo, pela contribuição Lifshitz-van der Waals.

Com relação à adsorção da eteramina na superfície do quartzo, a espécie iônica responsável pela hidrofobicidade e consequente flotação deste mineral é $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+\text{H}_3$, devido à uma interação eletrostática. A espécie molecular neutra $-\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ adsorve na superfície do quartzo em pH=10, porém, em menor extensão.

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) e ao Instituto Tecnológico VALE pelo Acordo de Cooperação Institucional.

7. Referências Bibliográficas

- ARAUJO, A. C.; PERES, A. E. C.; VIANA, P. R. M.; OLIVEIR, J. F. **Flotação de minérios de ferro**. In: A. P. Chaves (Org). Teoria e prática do tratamento de minérios. Editora Oficina de Textos. 3ª Edição. 2013.
- 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. **Minerals Engineering**. v. 21, issue 1, p. 83-92. 2008.
- 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. **Minerals Engineering**. v. 23 issue 2. 2010.
- FILIPPOV, L.O.; SEVEROV, V.V.; FILIPPOVA, I.V. An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation. **International Journal of Mineral Processing**. v. 127, p. 62-69. 2014.
- FUERSTENAU, D. W.; PRADIP. Zeta potential in the flotation of oxide and silicate minerals. **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 114-115, p. 9-26. 2005.
- JEONG-ANN, P., SONG-BAE, K. DLVO and XDLVO calculations for bacteriophage MS2 adhesion to iron oxide particles. **Journal of Contaminant Hydrology**. v. 181, p. 131-140. 2015.
- LARSEN, E.; KLEIN, R. A. Towards a new process for the flotation of quartz. **Minerals Engineering**. v.83, p. 13-18. 2015.
- LEHNINGER, A. J. **Bioquímica: Componentes moleculares das células**. Editora Edgard Blücher. 2º Edição. 1917.
- LIU, A.; FAN, J. M. F. Quantum chemical calculations and molecular dynamics simulations of amine collector adsorption on quartz (001) surface in the aqueous solution. **International Journal of Mineral Processing**. v. 134, p. 1-10. 2015.
- MONTES-SOTOMAYOR, S.; HOUT, R.; KONGOLO, M. Technical note flotation of silicated gangue iron ore: mechanism and effect of starch. **Minerals Engineering**. v. 97, p. 71-76. 1997.
- PEÇANHA, E.R., MONTE, M.B.M., TOREM, M.L. Estudo de interação seletiva de hematita em relação ao quartzo. **Simpósio Brasileiro de Minério de Ferro**. Rio de Janeiro: ABM. 2016.
- VIDYADHAR, A.; HANUMANTHA RAO, K.; FORSSBERG, K. S. E. Adsorption of N-tallow 1,3-propanediamine–dioleate collector on albite and quartz minerals, and selective flotation of albite from greek stefania feldspar ore. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 248, p. 19-29. 2002.
- VOET, D.; VOET, J. G. **Bioquímica**. Editora Artmed. 4º Edição. 2013.