

MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO COM COLETOR TIPO AMIDO-AMINA NO QUARTZO E HEMATITA

MEASURES OF CONTACT ANGLE WITH AMIDO-AMINE TYPE COLLECTOR IN QUARTZ AND HEMATITE

Rafael Santos Monteiro

Aluno de Graduação da Química Industrial, UFRJ
Período Estágio: novembro 2021 a novembro 2022
rsmonteiro@eq.ufrj.br

Elves Matiolo

Orientador, Engenheiro de Minas, D.Sc.
ematiolo@cetem.gov.br

Amanda Soares de Freitas

Co-orientadora, Engenheira de Minas, M.Sc.
amandaengmine@gmail.com

RESUMO

Como a flotação consiste, basicamente, na separação dos minerais baseado nas características superficiais, estudos das propriedades físico-químicas de superfície são importantes para entender a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido. Este trabalho tem o objetivo caracterizar o coletor amida amina quanto a CMC e analisar a influência deste e do depressor na hidrofobicidade dos minerais quartzo e hematita através da medição do ângulo de contato. Foram encontrados valores de CMC para o coletor de 140 e 80 mg/L para pH natural e pH 10,5, respectivamente. O maior ângulo de contato para o quartzo 87°, foi obtido com as dosagens de coletor entre 75 a 100 mg/L. A adição do amido de milho como depressor (100 mg/L) no sistema reduziu o ângulo de contato da hematita de 59° para 17°, atribuindo caráter hidrofílico a esse mineral, enquanto o quartzo mostrou-se totalmente hidrofóbico (Θ de 80°). Portanto, a utilização do coletor amida amina tende a ser vantajosa em comparação ao uso de aminas convencionais no processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro, apresentando maior eficiência na flotação do quartzo utilizando-se de menores quantidades de reagentes.

Palavras-chave: Flotação, ângulo de contato, hematita, quartzo, amida amina.

ABSTRACT

As flotation basically consists of separating minerals based on surface characteristics, studies of surface physicochemical properties are important to understand the nature and connection between solid-liquid, solid-gas and gas-liquid interfaces. This work aims to characterize the amide amine collector (Flotisor-5530) in terms of CMC and to analyze the influence of this and depressant on the hydrophobicity of quartz and hematite minerals by measuring the contact angle. CMC values were found for the collector of 140 and 80 mg/L for natural pH and pH 10.5, respectively. The addition of corn starch as a depressant in the system causes hematite to be depressed, attributing a hydrophilic character to this mineral (Θ of 17°), while quartz proved to be totally hydrophobic (Θ of 80°). Therefore, the use of the amide amine collector tends to be advantageous compared to the use of conventional amines in the reverse cationic flotation process of iron ore, presenting greater ease in the flotation of quartz using smaller amounts of reagents.

Keywords: Flotation, contact angle, hematite, quartz, amide amine.

1. INTRODUÇÃO

A principal técnica empregada para concentração de minério de ferro no Brasil é a flotação catiônica de configuração reversa, onde são aplicados coletores catiônicos (aminas) para a coleção de silicatos e amido de milho como depressor de hematita, em pH de 9 a 11. Como a flotação consiste, basicamente, na separação dos minerais baseado nas características superficiais, estudos das propriedades físico-químicas de superfície são importantes para entender a natureza e a ligação entre as interfaces sólido-líquido, sólido-gás e gás-líquido.

A tensão superficial de um líquido (γ), por ser um fenômeno de superfície e depender de interações moleculares do *bulk* de uma solução, é fortemente influenciada pela temperatura e pelo aumento da concentração de surfatantes. A maioria dos surfactantes utilizados na flotação provocam a redução de tensão superficial conforme as moléculas se arranjam na interface líquido/gás da superfície mineral. Essa redução de tensão ocorre até um grau máximo de compactação de moléculas, a partir do qual, ao invés de organizar-se na superfície, a espécie surfactante acrescentada à solução inicia a formação de micelas. A concentração mínima para que isso ocorra é chamada concentração micelar crítica (CMC), sendo seu valor uma referência para a dosagem de reagentes na flotação (ROSEN, 1989).

A hidrofobicidade de um sólido pode ser avaliada diretamente pelo ângulo de contato θ entre as fases sólida, líquida e gasosa. Se o ângulo encontrado for elevado, as bolhas espalham-se sobre a superfície e, portanto, o sólido que não foi molhado pelo líquido (meio aquoso) é considerado hidrofóbico. O método para determinação do ângulo por ascensão capilar de *Washburn* baseia-se no fenômeno da capilaridade, que se trata da ascensão de um líquido num tubo capilar que está parcialmente imerso. A elevação capilar depende da tensão superficial e da relação entre adesão e coesão do líquido. Ou seja, a capilaridade é o resultado de forças atrativas entre o líquido e a parede capilar (ALGHUNAIM et al., 2016; MONTE e PERES, 2010). A determinação do ângulo de contato e da concentração micelar crítica (CMC) são ferramentas muito úteis quando pretende-se avaliar e otimizar as condições de concentração por flotação.

2. OBJETIVOS

Caracterizar o coletor amida amina (Flotisor-5530) quanto a CMC e analisar a influência deste e do amido de milho na hidrofobicidade dos minerais quartzo e hematita através da medição do ângulo de contato pelo método de *Washburn* ou método sorção.

3. METODOLOGIA

3.1 Caracterização e Preparação das Amostras

O quartzo e a hematita utilizados para as análises são oriundos do Quadrilátero Ferrífero e foram caracterizadas por Difractometria de Raios X (DRX) utilizando o difratômetro Bruker-AXS D4Endeavor, obtendo-se como resultado um grau de pureza acima de 99% para ambos. O quartzo apresentava $P_{90}=40 \mu\text{m}$. Enquanto a hematita precisou ser cominuída até $-106\mu\text{m}$ por um moinho de bolas planetário *Pulverisette 6 da Fritsch*TM. Para a determinação da granulometria de ambas as amostras, utilizou-se o difratômetro a laser *Malvern Mastersizer*TM 2000. A fim de determinar o ângulo de contato e a CMC, as amostras passaram por um processo de limpeza de superfície onde foi preparado uma polpa a 50% de sólidos do mineral em água MiliQ, aquecida com agitação em uma placa magnética durante 15 minutos. Em seguida a amostra foi lavada e filtrada, sendo finalmente posta para secar em estufa a 110°C por 1 hora.

3.2 Preparação do Coletor e Depressor

Para as análises foram utilizadas soluções do coletor amida-amina Flotisor-5530, fornecido pela *Clariant*TM. A composição química deste coletor foi apresentada no estudo de Vieira (2021), sendo este a N-[3-(Dimetilamina)propil]dodecanamida, com fórmula molecular $\text{C}_{17}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}$.

O coletor para as análises de ângulo de contato foi preparado nas concentrações de 25, 50, 75, 100 e 200 mg/L. Enquanto para as análises de CMC sua preparação seguiu as concentrações de 20, 40, 60, 80, 100, 120, 140, 160, 180 mg/L. O condicionamento para ambos os testes seguiu o mesmo procedimento, onde foi adicionado 15g de hematita ou 6g de quartzo em um erlenmeyer, junto a 100ml do coletor. Em seguida a solução foi homogeneizada manualmente e o pH foi calibrado para 10,5. Por fim, este conjunto foi levado para condicionar na *Incubadora MA-420 Marconi*, com agitação de 360 rpm a 25°C por 20 minutos. Com posterior filtração a vácuo e secagem das amostras em dessecadores à vácuo.

O depressor utilizado foi o amido de milho, preparado na concentração de 100 mg/L. O condicionamento das amostras com o depressor segue o mesmo procedimento adotado para o coletor. Porém, em testes com a presença de depressor e coletor, primeiro adicionou-se o depressor seguido pelo coletor, ambos em pH 10,5.

3.3. Análise de Ângulo de Contato e Concentração Micelar Crítica (CMC)

As análises de determinação de ângulo de contato e CMC foram realizadas no tensiômetro *Kruss K100*, sendo o ângulo obtido pelo método de ascensão capilar e o valor obtido através da equação de *Washburn* realizada pelo software da *Kruss*, com medição em diversas concentrações de depressor e coletor. Como as amostras estavam pulverizadas foi realizado o método de sorção, onde a amostra é adicionada a um tubo capilar e compactada sob a base do tubo composta por uma vedação circular metálica mantendo a amostra sobre um papel de filtro. Após a compactação o tubo capilar foi encaixado na balança do equipamento que é responsável por calcular o ganho de massa em função do tempo após o contato do tubo capilar com um recipiente cilíndrico contendo o líquido (vessel) que é aproximado da amostra lentamente com a ação de um elevador até começar a molhar a amostra, e assim começar a leitura.

Na medição do ângulo de contato utilizou-se n-heptano para obter a constante de capilaridade e água MiliQ em pH=10,5 para obter os ângulos. Ensaios foram realizados com captura de 540 pontos e com tempo de leitura de cerca de 180 segundos. A CMC foi obtida através da medição da tensão superficial pelo método do anel de *Du Nouy*, onde um anel de platina é colocado paralelamente à superfície do líquido que se deseja medir a tensão. Primeiro o anel submerge no líquido (coletor) e em seguida ele emerge bem lentamente até o rompimento da lamela formada entre o líquido e o anel. A partir dos dados obtidos de força o software do tensiômetro fornece a tensão superficial em mN/m.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Medidas de Tensão Superficial (CMC)

A Figura 1 apresentam os resultados de tensão superficial (mN/m) em função da concentração do coletor amida amina de 0 a 180 mg/L. O pH natural se manteve próximo a 7,5, e o pH 10,5 foi definido baseado no pH comumente utilizado na flotação catiônica reversa de minério de ferro. A partir das medidas de tensão superficial em pH natural, observa-se que a formação de micelas para a amida-amina ocorre a partir de uma concentração de aproximadamente 140 mg/L para o pH natural e 80 mg/L para pH 10,5. Estes valores estão de acordo com os estudos de Rocha (2021) que encontraram 150 mg/L e 70 mg/L para o mesmo coletor e pH. A redução na tensão superficial com aumento do pH de 7,5 para 10,5, provavelmente ocorreu em função do aumento da proporção de espécie molecular na solução. No caso da etermonoamina, com o aumento do pH a hidrólise de RNH_3^+ para RNH_2 é promovida e segundo Finch (1973) e Castro et al. (1986) a amina molecular exibe maior atividade na interface ar/água do que íons *aminium*, levando à maior diminuição na tensão superficial. Rocha (2021) comparou o valor de CMC do coletor amida amina com um coletor baseado em etermonoamina, que apresentou os resultados de 800 e 600 mg/L para os pH natural e 10, mostrando que a flotação utilizando amida amina é mais eficiente, uma vez que uma menor quantidade é necessária e por possuir um segundo grupamento polar, há maior atividade na interface ar/água comparado a uma amina convencional.

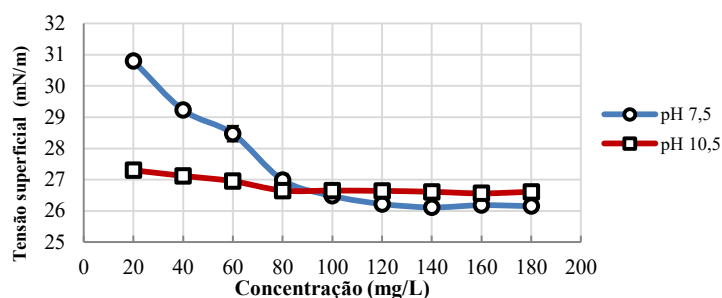


Figura 1: Tensão superficial de solução aquosa de coletor amida-amina em pH neutro (7,5) e 10,5 em função da concentração (mg/L)

4.2. Ângulo de Contato para os Minerais Quartzo e Hematita

Após o procedimento de limpeza superficial foi analisado o ângulo de contato para os minerais hematita e quartzo e ambos apresentaram valor zero (0), atribuindo caráter hidrofílico, comprovando a eficiência do procedimento de limpeza. A Fig. 2 (a) apresenta os resultados de ângulo de contato (θ) em função da concentração do coletor amida amina de 25 a 200 mg/L. De forma geral, o valor do ângulo de contato para o quartzo e hematita cresce com o aumento da concentração do coletor amida amina, comprovando a adsorção do coletor na superfície de ambos minerais, sem adição de depressor. O maior ângulo de contato para o quartzo 87°, foi obtido com as dosagens de coletor entre 75 a 100 mg/L. Para estas dosagens o ângulo de contato da hematita ficou em torno de 60°. A Figura 2 (b) apresenta os resultados de ângulo de contato (θ) em função da concentração do depressor amido de milho a 100 mg/L e do coletor amida amina de 25 a 200 mg/L. O amido de milho mostrou-se eficiente para deprimir a hematita, apresentando valores de ângulo de contato de 17° para dosagens de depressor e coletor de 100mg/L, comparado ao valor de 60° obtido apenas com 100 mg/L de coletor. Para esta mesma dosagem de coletor e depressor (100 mg/L) o quartzo apresentou valores de 80°. Este resultado foi diferente do encontrado por Silva et al. (2021), que alcançou valores de Θ de 12° para hematita, com a adição do coletor amida amina, sem adição de depressor. Matiolo et al. (2020), também verificou em escala piloto a eficiência da aplicação do coletor amida amina (Flotiner 5530) – 150g/t, sem a utilização amido de milho como depressor na flotação em colunas de lamelas de Fe, obtendo concentrados com altas recuperações de Fe (> 90%), teores de Fe de 63%, 3,2% de SiO₂ e 2,5% de Al₂O₃.

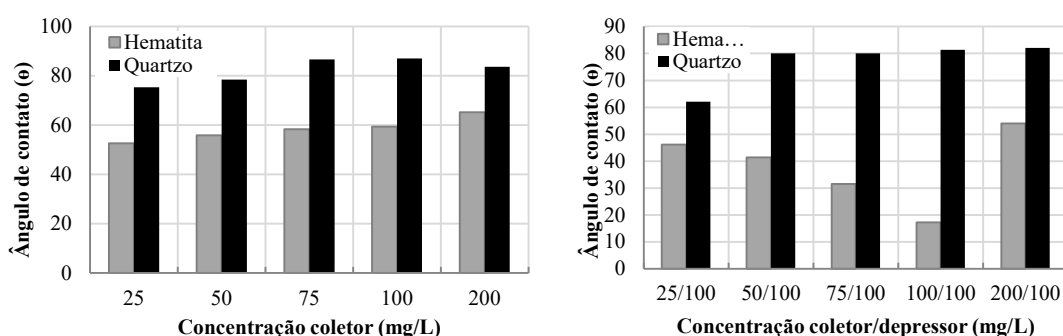


Figura 2: Ângulo de contato (°) para hematita e quartzo condicionados (a) com coletor amida-amina (b) com depressor a 100 mg/L e coletor amida-amina em função da concentração (mg/L) em pH 10,5

Diante destes resultados, a dosagem ótima encontrada foi de 75 a 100 mg/L de coletor, que corrobora com os estudos de Silva et al. (2021) e com o valor de CMC encontrado para o coletor que foi em torno de 80 mg/L. Mais estudos fundamentais são necessários (potencial zeta, microflotação e espectroscopia no infravermelho a transformada de Fourier) para entender melhor porque, mesmo apresentando valores de 60° de ângulo de contato é possível, em escala piloto, separar o quartzo da hematita sem adição de amido de milho como depressor.

5. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos experimentalmente comprovaram a eficiência da limpeza de superfície nos minerais, evidenciada pelo ângulo de contato 0° , atribuindo caráter hidrofílico. Sendo esta comparada ao encontrado na literatura, tornando viável a realização de testes superficiais sem interferências. A CMC do coletor amida amina (Flotisor 5530) encontrado de 140 e 80 mg/L para o pH 7,5 e 10,5 permite definir a faixa ótima de dosagem do coletor a partir da sua concentração. O valor encontrado para CMC da amida-amina é menor do que as encontradas para aminas na literatura, podendo ser explicado pela presença de dois grupamentos polares aumentando a atividade na superfície mineral em pH alcalino. A adição do amido de milho como depressor (100 mg/L) no sistema reduziu o ângulo de contato da hematita de 59° para 17° , atribuindo caráter hidrofílico a esse mineral, enquanto o quartzo mostrou-se totalmente hidrofóbico (Θ de 80°). Portanto, a utilização do coletor amida amina tende a ser vantajosa em comparação ao uso de aminas convencionais no processo de flotação catiônica reversa de minério de ferro, apresentando maior eficiência na flotação do quartzo utilizando-se de menores quantidades de reagentes.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço aos meus orientadores Elves Matiole e a Amanda Soares pelo apoio, ao CETEM/MCTI e seus servidores pela estrutura, ao CNPQ e ao CIDE pela bolsa concedida.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALGHUNAIM, A., KIRDPONPATTARA, S., NEWBY, B.Z. Techniques for determining contact angle and wettability of powder. Powder Technology, Elsevier, 2014.

BRAGA, A.S., SOUZA, T.C., MATAI, P.H.L.S., LEAL, F.L.S. Determinação da concentração micelar crítica e a de coalescência de reagentes de flotação. XXIV Encontro Nacional de Tratamento de Minérios e Metalurgia Extrativa – ENTMMME. Poços de Caldas, MG. 2015.

CASTRO SH, VURDELA RM, LASKOWSKI JS. The surface association and precipitation of surfactant species in alkaline dodecylamine hydrochloride solutions. Colloids and Surfaces, v. 21, p. 87-100, 1986.

SILVA, K; et al. New perspectives in iron ore flotation: Use of collector reagents without depressants in reverse cationic flotation of quartz. Minerals Engineering, [S. l.], n. 170, p. 1-21, 1jun.2021.

FINCH, J. A., SMITH, G. W. Dynamic surface tension of alkaline dodecylamine solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 45(1), 81-91.

MATIOLO, E; COUTO, H.J.B; LIMA, Neymayer; S.K; FREITAS, A.S. Improving recovery of iron using column flotation of iron ore slimes. Minerals Engineering, [S.l.], v. 158, p. 1-14, 2020

MILLER, J.D., SHRIMALI, K., JIAGI, J., VAZIRI, H.B., WANG, X. The surface state of hematite and its wetting characteristics. Journal of Colloid and Interface Science, 477, 2016.

MONTE, M. B. M.; PERES, A. E. C. Química de superfície na flotação. In: Tratamento de minérios, 5. ed. Rio de Janeiro: CETEM/MCT, 2010. Cap.10. p.399-457.

ROCHA, G.M. Flotação catiônica reversa de minério de ferro com amida-amina. Tese de doutorado. PPGEM – UFOP. Minas Gerais. 2021.

ROSEN, M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 2nd ed.; New York, 1989. Chapter 2-5, p. 33-229.

VIEIRA, I.M. Caracterização do coletor Flotisor-5530 e avaliação do ângulo de contato de hematita e quartzo puro. XXIX Jornada de Iniciação Científica e V Jornada de Iniciação em Desenvolvimento Tecnológico e Inovação. Rio de Janeiro, 2021.