

# **INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO POR PLASMA NA HIDROFOBICIDADE DO MINÉRIO DE FERRO**

## **INFLUENCE OF PLASMA TREATMENT ON HIDROPHOBICITY OF IRON ORE**

**Paloma Serra Casagrande**

Aluna de Graduação da Escola Politécnica 10º período  
Universidade Federal do Rio de Janeiro  
Período Estágio CIEE: agosto de 2018 a julho de 2019  
casagrande.paloma@gmail.com

**Marisa Bezerra de Mello Monte**

Orientadora, Eng. Química, D.Sc.  
mmonte@cetem.gov.br

### **RESUMO**

Neste trabalho foram apresentados estudos preliminares de uma tecnologia por plasma visando à redução da umidade em concentrados de minério de ferro. A intenção é contribuir para o impacto causado sobre o custo de produção pelo aumento da umidade em um dos principais produtos exportados pelo Brasil. O tratamento por plasma é um método inovador para reduzi-la por meio da produção de superfícies hidrofóbicas, responsáveis por uma menor retenção de água no material. Para este estudo, as amostras de hematita foram tratadas quimicamente utilizando as técnicas do reator capacitivo e da caneta a plasma. O hexametildissiloxano (HMDSO) foi o polímero escolhido para gerar os filmes finos, seja pelo tratamento por plasma de HMDSO realizado no reator capacitivo, seja pela cobertura de HMDSO líquido sobre a amostra de hematita seguida por plasma de ar comprimido feita na caneta de plasma. A caracterização da amostra foi realizada por MEV/EDS e os filmes formados foram analisados pelas medidas de ângulo de contato e por FTIR. Observou-se que ambos os filmes formados possuem os mesmos grupos funcionais, mas que apenas aqueles feitos pela técnica do reator capacitivo possuem ângulos de contato maiores que 100°.

**Palavras chave:** minério de ferro, tratamento por plasma, HMDSO.

### **ABSTRACT**

In this work preliminary study of plasma technology were showed aiming at to reduce the moisture of iron ore concentrate. The goal is to contribute to the impact caused upon the production cost by the increasing of moisture in the Brazilian main exported commodities. Plasma treatment is an innovative method to reduce the capacity to incorporate water it through the production of a hydrophobic coating. In this work, hematite samples were chemically treated using the capacitive reactor and the plasma pen techniques. The hexamethyldisiloxane (HMDSO) was the chosen polymer to generate the thin films; either by the plasma treatment of HMDSO carried out in the capacitive reactor or by the liquid HMDSO coating on the hematite sample followed by compressed air plasma made in the plasma pen. The characterization of the sample was performed by MEV/EDS and the created films were analyzed by contact angle measurements and FTIR. It was observed that both films formed have the same functional groups, but only those made by the capacitive reactor technique have contact angles values greater than 100°.

**Keywords:** iron ore, plasma treatment, HMDSO.

## 1. INTRODUÇÃO

A redução da umidade do minério de ferro é um dos grandes desafios das empresas de mineração. O minério muito úmido possui dificuldade de ser manuseado e gera perda de volume de ferro transportado, levando volume de água em seu lugar. A origem da umidade do minério está relacionada: i) à característica hidrofílica do minério (por conta da própria composição física os minerais) e ii) ao processo de beneficiamento realizado a úmido, que ainda acontece em muitas minas no Brasil. Métodos convencionais, como por exemplo, secadores industriais, não se mostraram economicamente viáveis até agora, por conta dos grandes volumes movimentados.

Uma técnica promissora para tratamento de superfícies, o tratamento por plasma, pode gerar superfícies hidrofóbicas, filmes finos que recobrem as partículas do minério, minimizando a retenção de água (CARVALHO et al., 2002). O plasma é um gás constituído de espécies ionizadas e neutras, consistindo em uma mistura de elétrons, íons positivos e negativos, moléculas e átomos, sendo considerado o quarto estado da matéria. Este é obtido quando, por meio de um ganho de energia, um grande número de átomos em um gás libere alguns ou todos os seus elétrons, gerando átomos ionizados e elétrons livres. Um estudo recente demonstrou que o recobrimento obtido pela polimerização de um siloxano adsorvido em substratos, na forma de plasma, produz valores de ângulo de contato superiores a 100°. Isto ocorre devido ao revestimento constituído por  $Si_xC_yH_z$  com teores elevados de metileno e de grupos metil, uma vez que estes radicais atribuem um aumento da hidrofobicidade às superfícies dos minerais (ALBUQUERQUE et al, 2014).

Neste estudo foram apresentados alguns experimentos preliminares sobre a aplicabilidade da técnica de plasma a frio sobre uma superfície de hematita, principal mineral que constitui o concentrado de minério de ferro, com formação de filmes de hexametildissiloxano (HMDSO).

## 2. OBJETIVO

O objetivo desse trabalho foi avaliar as características físico-químicas dos filmes de HMDSO em substratos de hematita após tratamentos por plasma a frio.

## 3. METODOLOGIA

### 3.1. Materiais e Caracterização

Amostras maciças de hematita, oriundas do Quadrilátero Ferrífero – MG, foram selecionadas, cortadas e embutidas em resina epóxi para se obter seções polidas dessa amostra. As seções foram lixadas com lixas de 9  $\mu$ m, 6  $\mu$ m e a seguir, polidas com pasta de diamante de 3  $\mu$ m e 1  $\mu$ m. As seções polidas foram ainda lavadas com soluções de KOH 1M e água Milli-Q seguida da limpeza por ultrassom. Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) acoplado a um espectrômetro de raios-X por Dispersão de Energia (EDS), marca TM3030Plus foi utilizado para caracterizar a amostra. Imagens no modo de elétrons retroespalhados (BSE) e espectrogramas das áreas selecionadas foram gerados visando à determinação da composição química da amostra. A partir da análise da Figura 1 e da Tabela 1 pode-se dizer que a amostra possui composição de 70% de Ferro e 30% de Oxigênio e uma relação de 2 (dois) átomos de Ferro para cada 3 (três) de Oxigênio, sendo assim condizente com uma hematita de alta pureza e de fórmula  $Fe_2O_3$ . Além disso, apresenta Cálcio e Fósforo como principais impurezas.

### 3.2. Tratamentos por Plasma

#### 3.2.1 Reator Capacitivo

Os tratamentos foram realizados no reator a vácuo com uma fonte de radiofrequência de 13,56 MHz. A tensão de autopolarização, a potência de radiofrequência aplicada e a pressão de operação definem a energia com que os íons bombardearão a superfície do substrato. Neste estudo o tempo de exposição e a tensão de autopolarização foram variados, aplicando-se os

seguintes parâmetros para geração do plasma de HMDSO: 30 min, -90 V; 20 min, -90 V; 30 min, -60 V. A limpeza realizada nas amostras foi feita com emprego do plasma de argônio (30 min, -90 V) antes dos recobrimentos por plasma de HMDSO.

### 3.2.2 Caneta a Plasma

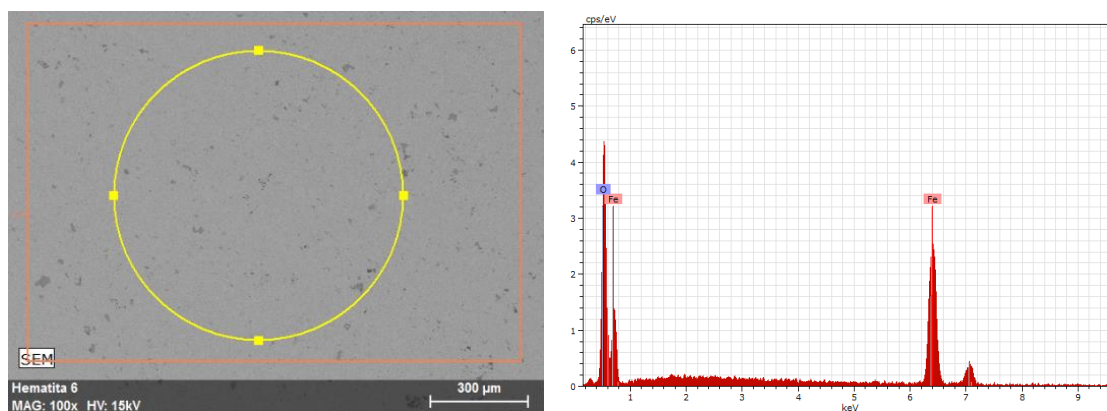
Os tratamentos foram realizados na caneta a plasma modelo Plasma Pen Atmospheric Plasma System da marca PVA Tepla America. A amostra é disposta em um recipiente de vidro tipo Pyrex e posicionada a 1,5 cm do bocal da caneta. A limpeza foi feita com uma varredura de plasma de ar comprimido e, em seguida, a amostra foi coberta com HMDSO líquido e o tratamento com plasma de ar comprimido foi realizado novamente. Cada varredura dura em torno de 20 segundos e possui uma potência de 150 W.

### 3.3. Medidas do Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato foram obtidas no goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL A-100-00, utilizando o método da gota séssil. Neste, uma gota de água destilada de 2,5  $\mu\text{m}$  é depositada sobre uma superfície sólida e por meio de uma câmera acoplada ao equipamento se registra a evolução dos valores de ângulo de contato na interface sólido/líquido. A seguir, os valores dos ângulos de contato são calculados automaticamente através de um software. Foram realizadas medidas das amostras de hematita antes e após o tratamento por plasma, em três regiões distintas. Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

### 3.4. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A estrutura química dos filmes gerados pelos tratamentos por plasma foi feita por FTIR utilizando o equipamento modelo Nicolet 6700, com acessório ATR (Refletância Total Atenuada), número de varredura de 32 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . Os espectros foram adquiridos no modo absorbância na faixa entre 650 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .



**Figura 1:** Imagens BSE da seção polidas e o espectro EDS correspondente.

**Tabela 1:** Composição química da seção polida.

Elementos	% peso	% massa atômica
Ferro	69,5	39,5
Oxigênio	30,5	60,5

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Medidas de Ângulo de Contato

As Tabelas 2 e 3 apresentam os valores médios dos ângulos de contato das amostras antes e após os tratamentos via reator capacitivo e caneta a plasma, respectivamente. Na Tabela 2 pode-se observar que os valores médios dos ângulos de contato diminuem após a limpeza das amostras, alcançando-se o valor zero e apresentando um espalhamento rápido da gota de água destilada na superfície. Após o tratamento com HMDSO, a amostra tornou-se hidrofóbica com valores maiores que  $100^\circ$ . Na Tabela 3 observa-se igualmente uma diminuição do ângulo após a limpeza e um aumento após o tratamento com HMDSO, porém de forma menos eficaz, não apresentando o mesmo comportamento hidrofóbico que o obtido no tratamento realizado no reator capacitivo.

Alvares et al. (2018) apresentaram resultados similares em amostras de hematita tratadas com tratamento com plasma de argônio. Após o tratamento, uma superfície hidrofílica foi formada, ou a gota de líquido se espalha na superfície da amostra. Trata-se de uma técnica promissora na limpeza de superfícies.

**Tabela 2:** Valores médios dos ângulos de contato das hematitas antes e após tratamento via reator capacitivo.

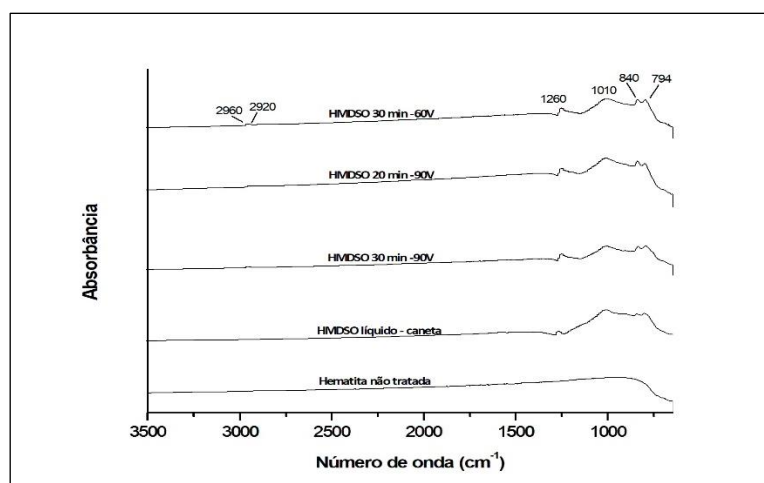
Tratamento	Ângulo de Contato ( $^\circ$ )
Sem tratamento	$62,0 \pm 2,9$
Limpeza com Argônio	$0,0 \pm 0,0$
HMDSO 30 min -90 V	$105,8 \pm 2,8$
HMDSO 20 min -90 V	$108,8 \pm 4,0$
HMDSO 30 min -60 V	$106,0 \pm 2,5$

**Tabela 3:** Valores médios dos ângulos de contato das hematitas antes e após tratamento por caneta a plasma

Tratamento	Ângulo de Contato ( $^\circ$ )
Limpeza com KOH e ultrassom	$30,1 \pm 4,1$
HMDSO líquido	$78,0 \pm 1,5$

### 4.2. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 2 mostra os espectros de FTIR referentes aos filmes formados após os tratamentos por plasma. As bandas marcadas na imagem correspondem as seguintes ligações e bandas: bandas em torno de  $2960\text{ cm}^{-1}$  e  $2920\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas à vibração de estiramento assimétrico e simétrico do  $\text{CH}_3$ ; banda em torno de  $1260\text{ cm}^{-1}$ , à vibração de torção do  $\text{CH}_3$  em  $\text{Si}-(\text{CH}_3)_x$ ; banda em torno de  $1010\text{ cm}^{-1}$ , ao estiramento do grupo Si-O em Si-O-C; banda em torno de  $840\text{ cm}^{-1}$ , à ligação Si-C e vibração angular assimétrica no plano do  $\text{CH}_3$ ; e banda em torno de  $794\text{ cm}^{-1}$ , à vibração de torção do Si-O-Si (Kim, 1997). Sendo assim, ambos os tratamentos apresentam filmes com grupos metil e metileno, o que explicaria o aumento da hidrofobicidade visto anteriormente.



**Figura 2:** Espectro de FTIR da hematita antes e após tratamento por plasma.

## 5. CONCLUSÕES

Conclui-se que os recobrimentos realizados por plasma de HMDSO foram responsáveis pelo aumento da hidrofobicidade da hematita, alcançando valores maiores que  $100^\circ$  e que os filmes formados apresentaram os mesmos grupos funcionais em sua composição. Sendo assim, pode-se supor que a diferença entre os ângulos de contato obtida pelas diferentes técnicas se dá devido a variação da quantidade de grupos funcionais hidrofóbicos adsorvidos em cada filme formado. Além disso, observa-se que o tratamento via reator capacitivo apresentou melhores resultados do que a caneta a plasma, entretanto, para aplicações industriais, a caneta possui melhor chance de integração ao processo devido seu tempo extremamente inferior na obtenção do filme fino e de ser realizada sem a presença de vácuo. Assim, um próximo passo coeso na continuação da pesquisa seria empregar diferentes óleos de silicone para recobrir a amostra por meio da técnica da caneta a plasma, visando obter ângulos de contato com a superfície maiores que  $90^\circ$ .

## 6. AGRADECIMENTOS

A autora agradece à sua orientadora Marisa Monte e as pesquisadoras Marta Albuquerque e Maíra Rievers pelo auxílio durante o todo o processo; ao Laboratório de Superfícies e Filmes Finos PEMM/COPPE/UFRJ pela parceria neste estudo e ao CNPq pelo apoio financeiro recebido.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBUQUERQUE, M.D.F.; SANTOS JR, E.; PERDONE, R.R.T.; SIMÃO, R.A. Effect of self-bias voltage on the wettability, chemical functionality and nanomechanical properties of hexamethyldisiloxane films. *Thin Solid Films*, v.564, p.73-78, 2014.
- ALVARES, M.R.N.; MONTE, M.B.M.; SIMÃO, R.A. Estudo da Redução da Umidade do Minério de Ferro pela Aplicação do Tratamento por Plasma de Hexametildissiloxano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS. *Proceedings of* Foz do Iguaçu, Brasil, 2018.
- CARVALHO, A.T., CARVALHO, R.A.M., SILVA, M.L.P., et al. Tratamento de Grãos por meio de Plasma a frio. *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*, v.28, p.22-25, 2002.
- KIM, M.T. Deposition behavior of hexamethyldisiloxane films based on the FTIR analysis of Si-O-Si and Si-CH<sub>3</sub> bonds. *Thin Solid Films*, v.311, p.157-163, 1997.