

INFLUÊNCIA DA INTERAÇÃO IÔNICA NA ADSORÇÃO DE AMINAS EM SUPERFÍCIES DE QUARTZO

INFLUENCE OF IONIC INTERACTIONS ON AMINE ADSORPTION ONTO QUARTZ SURFACES

Nicholas Morse Willeman

Aluno de Graduação de Nanotecnologia 6º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2025
morsenicholas@nano.ufrj.br

Maira Rievers Nogueira Alvares

Orientadora, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.
maira.rievers@pq.itv.org

Marisa Bezerra de Mello Monte

Coorientadora, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, D.Sc.
mmonte@cetem.gov.br

RESUMO

A recirculação da água no processo de flotação é fundamental para a sustentabilidade hídrica, porém pode ter efeitos negativos na recuperação e no teor de concentrados de minérios. Esses efeitos são atribuídos ao acúmulo gradual de íons dissolvidos na polpa de minério, os quais podem interagir nas interfaces minerais, alterando os mecanismos de adsorção dos reagentes de flotação. O presente estudo tem como objetivo investigar o impacto de íons na adsorção de amina na superfície do quartzo, fornecendo insights para o desempenho da flotação catiônica reversa do minério de ferro. Para tal finalidade, foram empregadas amostras de água sintética, as quais foram preparadas a partir da adição de íons como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- e CO_3^{2-} , em diferentes concentrações. A metodologia envolveu ainda a preparação de amostras de quartzo, tanto em pó quanto na forma de seções polidas. Os ensaios de adsorção de amina em pó de quartzo foram conduzidos para determinar a quantidade de amina adsorvida em função do aumento da força iônica. A seguir, a molhabilidade da superfície do quartzo foi determinada para as diferentes concentrações de amostra de água sintética, na presença de amina, pelo método da gota sêssil, empregando um goniômetro. Os resultados indicaram que o aumento da concentração de íons reduz a adsorção da amina na superfície do quartzo e, conseqüentemente diminuindo a hidrofobicidade da superfície deste mineral. A água ultra pura promoveu a maior adsorção do coletor (6,5 ppm), resultando em um ângulo de contato de 56° . Com o aumento da concentração iônica, observou-se uma redução progressiva tanto na adsorção quanto no ângulo de contato. A partir da solução com força iônica de $26 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, ocorreu uma queda significativa, com a adsorção reduzida para 2,8 ppm e o ângulo de contato para 33° .

Palavras chaves: Amina, quartzo, adsorção e força iônica.

ABSTRACT

The recirculation of water in the flotation process is fundamental for water sustainability, but it can have negative effects on the recovery and grade of mineral concentrates. These effects are attributed to the gradual accumulation of dissolved ions in the ore pulp, which can interact at mineral interfaces, altering the adsorption mechanisms of flotation reagents. The present study aims to investigate the impact of ions on amine adsorption onto the quartz surface, providing insights into the performance of cationic reverse flotation of iron ore. To this end, synthetic water samples were employed, which were prepared by adding ions such as Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- and CO_3^{2-} , at different concentrations. The methodology also involved the preparation of quartz samples, both in powder form and as polished sections. Adsorption tests of amine on quartz powder were conducted to determine the amount of amine

adsorbed as a function of increasing ionic strength. Next, the wettability of the quartz surface was determined for the different concentrations of synthetic water samples, in the presence of amine, using the sessile drop method with a goniometer. The results indicated that the increase in ion concentration reduces the adsorption of amine on the quartz surface and, consequently, decreases the hydrophobicity of the mineral's surface. Ultrapure water promoted the highest collector adsorption (6.5 ppm), resulting in a contact angle of 56°. With the increase in ionic concentration, a progressive reduction was observed in both adsorption and contact angle. Starting from the solution with an ionic strength of $26 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, a significant drop occurred, with adsorption reduced to 2.8 ppm and the contact angle to 33°.

Key words: Amine, quartz, adsorption, ionic strength.

1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro é um recurso natural de extrema importância, desempenhando um papel significativo na economia global (WU et al., 2025). No Brasil, a exportação desse minério é um dos principais pilares que impulsionam a economia, a tecnologia e o desenvolvimento do país, sendo essencial em diversos setores e aplicações (MILANEZ; COSTA & WANDERLEY, 2024). A versatilidade do ferro permite sua utilização na construção civil, como em casas, edifícios e pontes, na indústria automotiva, como na fabricação de veículos, na siderurgia, onde é fundamental para a formação do aço, na produção de eletrodomésticos e diversos outros setores industriais (MILANEZ; COSTA & WANDERLEY, 2024; WU et al., 2025).

A flotação catiônica reversa é um método de concentração do minério de ferro amplamente utilizado. Nesse processo, o quartzo é o principal mineral de ganga e seu teor é fundamental para a especificação do concentrado final (FILIPPOV; SEVEROV; FILIPPOVA, 2014). Depressores como o amido de milho são empregados para deprimir os minerais portadores de ferro, enquanto coletores catiônicos, como as aminas, atuam como coletor do quartzo.

O setor de beneficiamento de minério de ferro apresenta como um dos seus maiores desafios a otimização da gestão hídrica, simultaneamente em que precisa manter a alta eficiência do processo de flotação. A recirculação da água no processo, embora essencial para a sustentabilidade hídrica, tende ao acúmulo gradual de íons dissolvidos, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Cl^{-} , K^{+} , NO_3^{-} e CO_3^{2-} (FALCONI et al., 2023). Esse fator possui elevado potencial de interferência na eficiência da adsorção dos coletores, impactando diretamente a seletividade da separação mineral. Esses íons podem interferir na adsorção dos coletores catiônicos ao competir diretamente pelos sítios de adsorção na superfície do quartzo, o que levaria a uma redução na eficiência da flotação e na pureza do concentrado (SOLONGO et al., 2020).

2. OBJETIVO

Este trabalho objetiva investigar o efeito dos íons deletérios na adsorção de amina na superfície do quartzo, fornecendo insights para o desempenho da flotação catiônica reversa do minério de ferro. Os objetivos específicos são: i) preparação da amostra de quartzo para estudos de adsorção, em uma faixa granulométrica controlada ($-75 + 20 \mu\text{m}$) e com alta pureza; ii) limpeza do quartzo; iii) preparação de soluções sintéticas com diferentes forças iônicas, contendo íons de Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} , Cl^{-} , K^{+} , NO_3^{-} e CO_3^{2-} ; e iv) avaliar a interação iônica no processo de adsorção da amina bem como a hidrofobicidade na superfície do quartzo.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Neste estudo utilizou-se quartzo bruto de alta pureza (99,7% SiO_2 , com picos caracterizados de óxido de silício, conforme FRX e DRX). Para obter quartzo puro em pó, o material bruto foi inicialmente britado (até 1,14 mm) e classificado por peneiramento a úmido ($-75 + 20 \mu\text{m}$).

A fração alvo (-75 +20 µm) foi reservada para purificação. A fração acima do alvo (+75 µm) foi moída em moinho de discos vibratórios. Foram testadas rotações de 700, 750 e 1000 rpm, com tempos de moagem variando entre um e 3 minutos sendo a condição de 750 rpm por 1 minuto e 45 segundos selecionada por otimizar o rendimento. O material moído foi então submetido a peneiramento a úmido e limpo com solução de NaOH 1 mol/L (60 minutos), seguida de lavagem contínua com água destilada até atingir pH neutro, o material obtido foi utilizado nos ensaios de adsorção.

Para os ensaios de ângulo de contato foram preparadas seções polidas de quartzo. As amostras de quartzo foram cortadas e embutidas em resina epóxi. Posteriormente, foram lixadas (com lixas de 9 e 6 µm) e polidas (com pano e pasta de diamante de 3 e 1 µm), respectivamente. A limpeza dessas seções polidas com soluções de hidróxido de sódio e álcool foi crucial para garantir um ângulo de contato próximo a zero em água Milli-q.

As soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura. O coletor utilizado foi o acetato de eteramina (Flotigam 7100, Clariant, Brasil) com a seguinte fórmula molecular: $[(R-O-CH_2)_3-NH_3]^+ CH_3COO^-$, onde R = 10 átomos de carbono na cadeia hidrocarbônica, fornecido pela Vale S.A. Para medir o pH foi utilizado o pHmetro de bancada digital da marca DIGIMED, modelo DM22 e como regulador de pH foi utilizado o hidróxido de sódio da marca Vetec (Brasil).

Os ensaios de adsorção da amina em quartzo foram realizados com soluções variando sua concentração iônica, conforme apresentadas na Tabela 1. A composição de referência, denominada 1 SPW, foi adotada como água base. A partir dela, foram preparadas soluções com diferentes forças iônicas, obtidas por multiplicação das concentrações da solução por 3, 4 e 5, além de uma solução diluída (0,5 SPW). Essas soluções mimetizam concentrações de íons tipicamente observadas na água de processo em circuito de flotação (HASELHUHN; CARLSON; KAWATRA, 2012; MONTE et al., 2024). Os sais precursores dos íons foram adquiridos da Vetec (Brasil). Os parâmetros físico-químicos das soluções, estão presentes na Figura 1.

Tabela 1: Concentrações iônicas presentes nas águas sintéticas.

Tipos de Água	Ca ²⁺ (ppm)	Mg ²⁺ (ppm)	Na ⁺ (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	K ⁺ (ppm)	NO ₃ ⁻ (ppm)	CO ₃ ²⁻ (ppm)
0,5 SPW	40	35	77	144	75	88	9
1 SPW	80	70	153	287	150	176	17
3 SPW	240	210	459	861	450	528	51
4 SPW	320	280	612	1148	600	704	68
5 SPW	400	350	765	1435	750	880	85

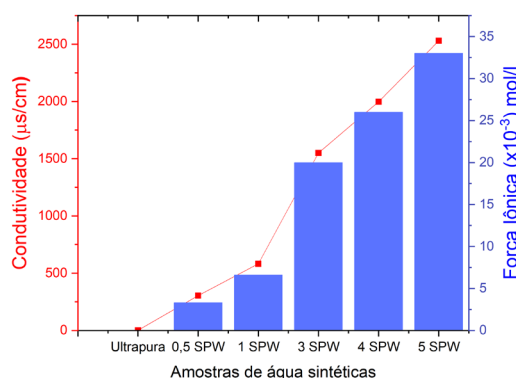


Figura 1: Medidas de condutividade e força iônica das águas utilizadas.

3.2. Ensaio de Adsorção

Para os ensaios de adsorção utilizou-se 9 gramas de quartzo em 90 ml de cada uma das soluções avaliadas nesse estudo. Esse sistema foi então submetido à agitação magnética e o pH da solução foi ajustado para 9,8. Em seguida foi adicionada amina para atingir concentração de 30 ppm e a agitação prosseguiu por mais 10 minutos. A solução foi então filtrada a vácuo utilizando filtro quantitativo e em seguida foi determinada a quantidade de amina presente na solução. A extração da amina seguiu a metodologia descrita por (MONTE & OLIVEIRA, 2004) e (ARAUJO; YOSHIDA & CARVALHO, 2009). A quantidade de amina adsorvida no quartzo foi calculada pela diferença entre a amina detectada na solução filtrada e a quantidade de amina adicionada na solução.

3.3. Ângulo de Contato

O efeito dos íons na adsorção de amina em quartzo, com base nas alterações de hidrofobicidade, foi avaliado por meio de medições de ângulo de contato. As seções polidas foram condicionadas em 30 ml de cada solução sintética, o pH foi ajustado para aproximadamente 9,8 e foi adicionado o coletor Flotigam 7100 na concentração de 30 ppm e mantidas em agitação por 10 minutos. Posteriormente, as amostras foram removidas e secas, e seus ângulos de contato foram determinados utilizando um goniômetro KRÜSS DSA25 (KRÜSS, Alemanha). O procedimento consistiu em depositar uma gota de água ultrapura (2 µL) sobre a superfície de cada seção polida, com o registro da imagem feito por uma câmera acoplada ao equipamento, e o ângulo de contato foi calculado com o auxílio de um software advance KRÜSS.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os ensaios de adsorção evidenciaram que a eficiência da adsorção da amina é influenciada pela força iônica (Figura 1) da solução. Essa tendência é mostrada na Figura 2.

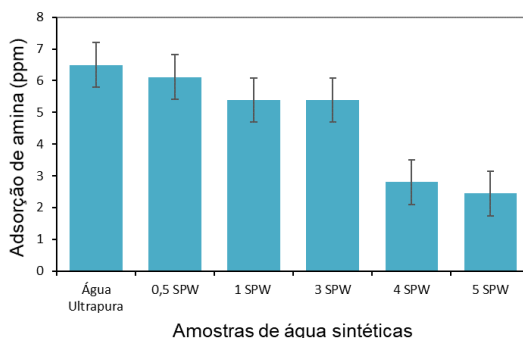


Figura 2: Adsorção da amina na superfície do quartzo (em ppm) em função de diferentes concentrações iônicas.

Na água ultrapura ($1,06 \mu\text{S}/\text{cm}$), a adsorção da amina no quartzo foi de 6,5 ppm. Com o aumento da força iônica, solução 0,5 SPW, observou-se uma leve redução na eficiência de adsorção para 6,11 ppm, indicando o início da interferência por íons dissolvidos, ainda sem impacto significativo. Quando a força iônica foi elevada para $20 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$, com condutividade de $1550 \mu\text{S}/\text{cm}$ (3 SPW) a adsorção permaneceu relativamente alta, registrando 5,39 ppm. No entanto, a partir de $26 \times 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ (4SPW), ocorreu uma redução acentuada na adsorção da amina na superfície do quartzo, 2,8 ppm, evidenciando o efeito da maior concentração iônica sobre a capacidade do coletor de adsorver na superfície do quartzo.

Essa tendência também foi confirmada nos ensaios de ângulo de contato. Em água ultra pura, o quartzo apresentou ângulo de contato de 56° , valor que diminuiu para 33° na solução 4spw e atingiu apenas 19° na solução de 5spw, aproximando-se do observado para o quartzo não tratado. Esses resultados demonstram que o aumento da força iônica reduz a capacidade de hidrofobização do mineral, corroborando com a hipótese de que os íons dissolvidos interferem na adsorção do coletor, seja pela competição pelos sítios ativos da superfície do quartzo, seja pelas modificações no equilíbrio das interações eletrostáticas da solução. Como consequência, a seletividade do processo de separação mineral é comprometida, levando à redução da eficiência da flotação e da pureza do concentrado.

5. CONCLUSÃO

Os resultados confirmaram que o aumento da força iônica da solução reduz significativamente a adsorção da amina na superfície do quartzo. Em água ultra pura, observou-se a maior adsorção do coletor (6,5 ppm). Um aumento da condutividade para $582,2 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ já foi suficiente para reduzir a adsorção para 5,3 ppm. Essa redução aumentou progressivamente com o aumento da força iônica, resultando em uma queda significativa da adsorção da amina na solução com condutividade de $1998 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, apresentando uma adsorção de 2,8 ppm. A mesma tendência foi confirmada pela redução dos ângulos de contato, evidenciando a menor hidrofobicidade da superfície do quartzo. Esses efeitos podem ser atribuídos à competição dos íons por sítios de adsorção e às alterações no equilíbrio das interações eletrostáticas da solução. Os dados ressaltam a importância do controle da composição iônica da água de processo para garantir a eficiência da flotação e a sustentabilidade do beneficiamento de minério de ferro.

6. AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pela bolsa de iniciação tecnológica e à Vale S.A. pela parceria no projeto de pesquisa.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAUJO, D.M.; YOSHIDA, M.I.; CARVALHO, C.F. Colorimetric determination of ether amine greases utilized in the flotation of iron ore. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 64, n. 4, p. 390-392, 2009.

FALCONI, Isabela Brandolis Alves et al. An overview of treatment techniques to remove ore flotation reagents from mining wastewater. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 6, p. 111270, 2023.

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.

HASELHUHN, Howard J.; CARLSON, Joshua J.; KAWATRA, S. Komar. Water chemistry analysis of an industrial selective flocculation dispersion hematite ore concentrator plant. **International Journal of Mineral Processing**, v. 102-103, p. 99-106, 2012.

MILANEZ, Bruno; COSTA, Daniele; WANDERLEY, Luiz Jardim. Life cycle assessment of iron ore in Brazil: The importance of system boundaries. **The Extractive Industries and Society**, v. 20, p. 101541, 2024.

MONTE, M.B.M.; OLIVEIRA, J.F. Flotation of sylvite with dodecylamine and the effect of added long chain alcohols. **Minerals Engineering**, v. 17, n. 3, p. 425-430, 2004.

MONTE, Marisa B.M. et al. Reduction of amine consumption in iron ore flotation through direct reuse of process water on bench scale. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 2024.

SOLONGO, Stephen Kayombo et al. Cationic collector conformations on an oxide mineral interface: Roles of pH, ionic strength, and ion valence. **Minerals Engineering**, v. 150, p. 106277, 2020.

WU, Gang et al. Global iron ore trade network resilience assessment and shock response patterns of critical economies. **Resources Policy**, v. 108, p. 105675, 2025.