

ESTUDO COMPARATIVO DA INTERAÇÃO AMINA-QUARTZO NA PRESENÇA DOS ÍONS Na^+ E Mg^{2+}

COMPARATIVE STUDY OF THE AMINE-QUARTZ INTERACTION IN THE PRESENCE OF Na^+ AND Mg^{2+} IONS

Nicholas Morse Willeman

Aluno de Graduação de Nanotecnologia 7º período
Universidade Federal do Rio de Janeiro
Período PIBIC/CETEM: agosto de 2024 a agosto de 2026
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

O minério de ferro é majoritariamente processado por flotação catiônica reversa com aminas primárias, porém a recirculação de água acumula Na^+ e Mg^{2+} , que podem interferir na interação amina-quartzo. Este trabalho avaliou como esses cátions afetam a adsorção de amina e a hidrofobicidade do quartzo. Soluções com íons individuais, em diferentes concentrações, foram utilizadas para medir a adsorção de amina, a molhabilidade e a força de adesão amina-quartzo por AFM. O Mg^{2+} reduziu progressivamente a adsorção de amina (de 6,54 para 3,30 mg/L), diminuiu a hidrofobicidade (ângulo de contato de 58° para 29°) e reduziu a força de adesão (de 0,73 para 0,14 nN). O Na^+ produziu apenas efeitos não específicos: leve redução na adsorção (de 6,54 para 4,58 mg/L), hidrofobicidade inalterada e aumento na adesão (de 0,73 para 1,51 nN). Os resultados indicam que cátions divalentes em águas recirculadas afetam criticamente a eficiência da flotação de minério de ferro, evidenciando a necessidade de controlar suas concentrações para preservar o desempenho do processo.

Palavras-chave: Flotação catiônica reversa; quartzo; amina; força iônica; hidrofobicidade.

ABSTRACT

Iron ore is mostly processed by reverse cationic flotation with primary amines, but water recirculation accumulates Na^+ and Mg^{2+} , which can interfere with the amine-quartz interaction. This study evaluated how these cations affect amine adsorption and quartz hydrophobicity. Individual-ion solutions at different concentrations were used to measure amine adsorption, wettability, and amine-quartz adhesion force by AFM. Mg^{2+} progressively reduced amine adsorption (6.54 to 3.30 mg/L), decreased hydrophobicity (contact angle 58° to 29°), and lowered the adhesion force (0.73 to 0.14 nN). Na^+ produced only non-specific effects: slight reduction in adsorption (6.54 to 4.58 mg/L), unchanged hydrophobicity, and increased adhesion (0.73 to 1.51 nN). Results indicate that divalent cations in recirculated water critically affect iron ore flotation efficiency, highlighting the need to control their concentration to preserve process performance.

Keywords: Reverse cationic flotation; quartz; amine; ionic strength; hydrophobicity.

1. INTRODUÇÃO

O minério de ferro é considerado um recurso mineral estratégico para o Brasil devido à sua ampla disponibilidade no território nacional, à sua relevância econômica e ao papel que desempenha em cadeias produtivas fundamentais para o desenvolvimento do país. Sua utilização está diretamente associada à produção de aço, material indispensável para a construção civil, a infraestrutura, a indústria automotiva e a fabricação de máquinas, equipamentos e eletrodomésticos, o que evidencia sua capacidade de sustentar diferentes setores produtivos nacionais (Milanez; Costa; Wanderley, 2024; Wu et al., 2025).

Para que esse minério possa ser utilizado de forma eficiente na produção de aço, é necessário elevar seu teor de ferro e reduzir a presença de minerais de ganga no material extraído. Esse enriquecimento é realizado por meio de etapas de beneficiamento mineral, entre as quais se destaca a flotação catiônica reversa, amplamente utilizada na concentração de minérios de ferro. Nessa técnica, o quartzo, principal mineral de ganga, é recuperado na espuma de flotação, conduzida na presença de aminas primárias. O minério de ferro afunda na célula de flotação pela ação depressora de amido de milho (Filippov; Severov; Filippova, 2014).

O consumo elevado de água no beneficiamento mineral tem impulsionado a adoção de sistemas de recirculação, reduzindo a captação de água nova e contribuindo para a sustentabilidade das operações de mineração. Entretanto, essa prática favorece o acúmulo gradual de espécies iônicas dissolvidas, provenientes da dissolução de minerais, dos reagentes de flotação e da própria água utilizada, como Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , Cl^- , K^+ , NO_3^- e CO_3^{2-} (Falconi et al., 2023). Essas alterações podem modificar o ambiente químico da polpa mineral e interferir nas interações entre reagentes e superfícies minerais.

Em estudo realizado anteriormente pelo nosso grupo (Alvares; Mello Monte; Dos Santos, 2026), verificamos que o aumento da força iônica da água de flotação reduziu progressivamente a adsorção de amina na superfície do quartzo. Essa menor adsorção compromete a hidrofobização do quartzo, etapa essencial para sua remoção do mineral na fase espuma, podendo reduzir a seletividade e a eficiência da operação. Contudo, essa avaliação foi realizada utilizando soluções sintéticas contendo simultaneamente diferentes espécies iônicas, não foi possível identificar a contribuição individual de cada íon para o fenômeno observado.

Nesse contexto, torna-se relevante avaliar isoladamente a influência de íons específicos presentes na água de processo. Dentre os íons presentes na água de recirculação, Na^+ e Mg^{2+} foram selecionados por representarem espécies de elevada ocorrência e diferentes valências, permitindo distinguir efeitos predominantemente eletrostáticos daqueles decorrentes de adsorção específica.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar de forma individualizada, o efeito dos íons Na^+ e Mg^{2+} na adsorção de amina na superfície do quartzo, visando avaliar a contribuição específica de cada espécie iônica para a redução da adsorção observada anteriormente em soluções multicomponentes. Ao comparar um cátion monovalente e um divalente, busca-se relacionar a valência iônica aos mecanismos de interação na interface quartzo-amina, contribuindo para a compreensão do desempenho da flotação catiônica reversa do minério de ferro.

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Foi utilizado quartzo de alta pureza (99,7% de SiO_2), previamente caracterizado por fluorescência de raios X (FRX) e difração de raios X (DRX). A preparação das amostras, tanto na forma particulada quanto em seções polidas, seguiu o procedimento descrito por (Alvares; Mello Monte; Dos Santos, 2026), sendo a fração granulométrica ($-75 +20 \mu\text{m}$) separada para a realização dos ensaios de adsorção.

As soluções aquosas, utilizadas nos ensaios de adsorção e de ângulo de contato, foram preparadas com água ultrapura, utilizando nitrato de sódio ou nitrato de magnésio em diferentes concentrações, adquiridos da Vetec (Brasil), sendo a condutividade avaliada por meio de um condutivímetro de bancada, marca Satra, modelo DS-703A-BI. Como coletor, empregou-se o acetato de eteramina comercial (Flotigam 7100, Clariant, Brasil), fornecida pela Vale S.A.

O valor do pH das soluções foi ajustado com hidróxido de sódio e monitorado por meio do medidor multiparâmetro HI6222 (Hanna Instruments). Para os ensaios de força de adesão entre a superfície do quartzo e a amina em meio líquido, utilizou-se wafer de nitreto de silício (5×5 mm, TePla) funcionalizado com monoetanolamina (Êxodo Científica, Brasil), simulando a superfície ativa do coletor.

3.2. Métodos

A metodologia dos ensaios de adsorção seguiu o procedimento descrito por Alvares; Mello Monte; Dos Santos (2026). Cada ensaio foi conduzido com 9 g de quartzo dispersas em 90 mL de solução, sob agitação magnética e pH ajustado para 9,8. Após adição de amina (30 mg/L), o sistema permaneceu sob agitação por 10 minutos e foi então filtrado a vácuo. A amina remanescente na solução filtrada foi quantificada por extração com solvente, conforme metodologia descrita por Monte e Oliveira (2004) e Araujo; Yoshida e Carvalho (2009), sendo a adsorção calculada pela diferença entre as concentrações inicial e final de amina.

A hidrofobicidade da superfície do quartzo, após interação com as soluções iônicas e amina, foi caracterizada por medidas de ângulo de contato. O ângulo de contato foi determinado em goniômetro KRÜSS DSA25 (KRÜSS, Alemanha): três gotas de água ultrapura (2 µL) foram posicionadas em diferentes pontos da superfície polida. As imagens foram capturadas por câmera acoplada ao equipamento e o ângulo de contato foi calculado pelo software Advance (KRÜSS).

Para as medidas de força de adesão, os wafers de nitreto de silício foram funcionalizados, a fim de mimetizar a interface do coletor catiônico, por imersão em solução de monoetanolamina por 24 h, seguida de lavagem com água ultrapura e secagem com nitrogênio, orientando os grupamentos funcionais aminados para a interface e conferindo ao substrato propriedades representativas do coletor.

As interações de força foram analisadas por microscopia de força atômica (modelo NanoWizard 4, Bruker), em modo de contato e célula líquida, com pontas de prova de nitreto de silício (constante de mola de 0,058 N/m; sensibilidade de 15,29 nm/V), adotadas como modelo da superfície do quartzo devido à camada nativa de SiO₂ presente na ponta. Um esquema representativo da interação entre a ponta e a superfície funcionalizada é apresentado na Figura 1.

Para cada condição experimental, o substrato e a ponta foram mantidos imersos na solução, com o mapeamento da força de adesão conduzido por curvas de força em matriz de 256 pontos (área de 5×5 µm). O tratamento dos dados (JPKSPM Data Processing) resultou em histogramas de adesão, com valores médios obtidos por ajuste gaussiano.



Figura 1: Representação esquemática da medida de força de adesão entre a ponta de silício, com camada nativa de SiO₂, e o wafer de nitreto de silício funcionalizado com grupos amina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 2 apresenta o comportamento da adsorção da amina e do ângulo de contato do quartzo em função do aumento da força iônica proporcionada pelos cátions Mg^{2+} (Figura 2a) e Na^{+} (Figura 2b).

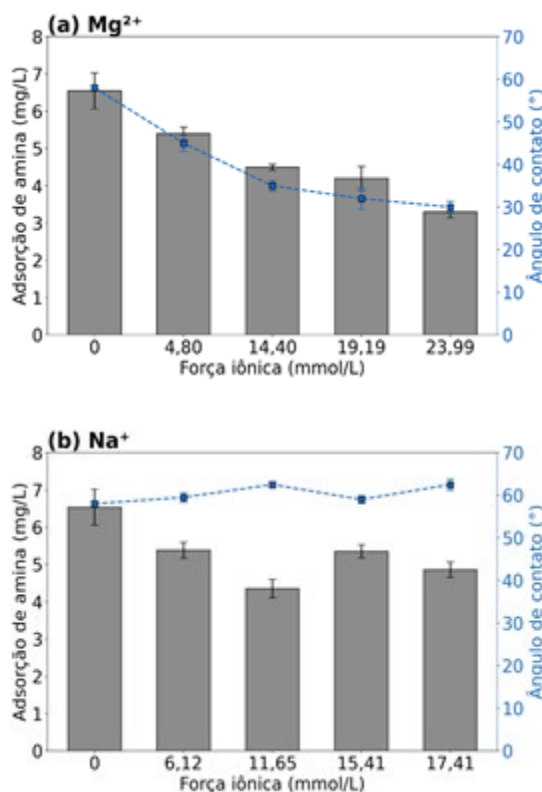


Figura 2: Influência da força iônica promovida pelos íons Mg^{2+} (a) e Na^{+} (b) sobre a adsorção da amina e o ângulo de contato na superfície do quartzo.

Para o Mg^{2+} (Figura 2a), ocorre uma redução consistente e progressiva de todos os parâmetros avaliados com o incremento da força iônica de 0 para 24 mmol/L. A adsorção da amina decresceu de 6,54 ppm para 3,30 ppm, o ângulo de contato passou de 58° para 29° e a força de adesão (Figura 3) caiu de 0,73 nN para 0,14 nN nas mesmas condições. A convergência dessas três medidas decrescendo de forma consistente pode ser atribuída a forte interação desses cátions divalentes hidrolisados com a superfície do quartzo, especialmente em pH entre 9 e 10, que se acumulam na interface reduzindo a disponibilidade de sítios de adsorção e podem neutralizar a carga superficial do mineral (Tang e Wen, 2019; Dove, 1999). Essa interação específica compete diretamente com a amina pelos sítios de adsorção, comprometendo a adsorção e a hidrofobização do quartzo.

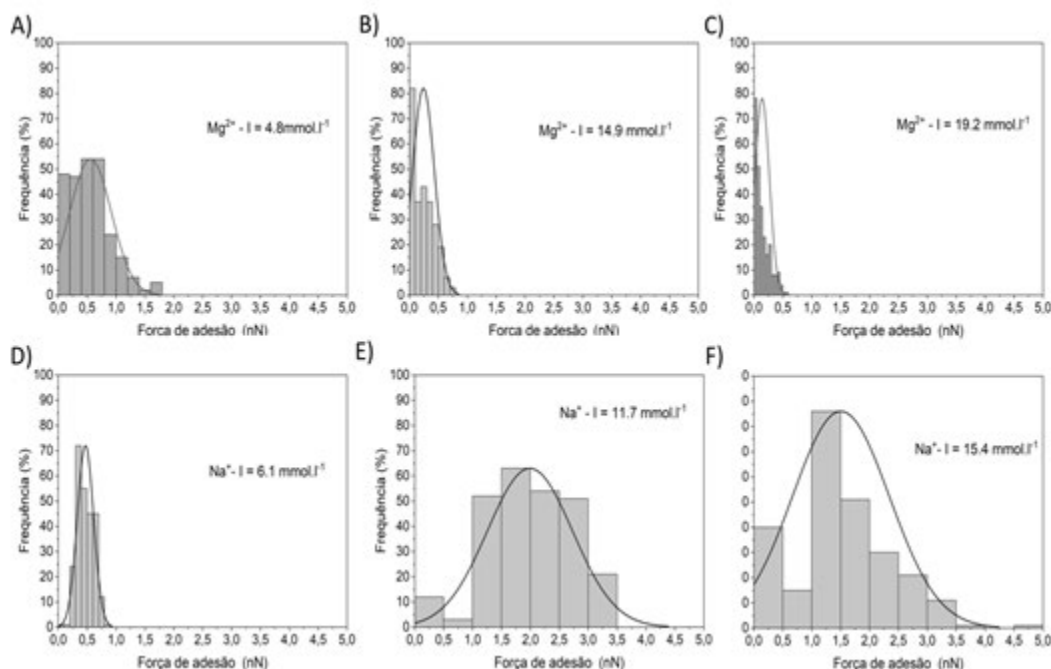


Figura 3: Histogramas da força de adesão com diferentes condições de força iônica (I): em soluções de Mg^{2+} (A) 4,8 mmol/L, (B) 14,9 mmol/L e (C) 19,2 mmol/L; e em soluções de Na^+ (D) 6,1 mmol/L, (E) 11,7 mmol/L e (F) 15,4 mmol/L. Para referência, a força de adesão média em água ultrapura foi de 0,73 nN.

Por outro lado, na solução contendo Na^+ (Figura 2b), a hidrofobicidade do quartzo foi preservada com o aumento da força iônica de 0 para 17,41 mmol/L. Embora tenha ocorrido uma redução moderada na adsorção da amina, variando de 6,54 para 4,58 ppm nas condições avaliadas, esse comportamento não afetou a superfície do mineral, que manteve o ângulo de contato entre 59° e 62° e a força de adesão (Figura 3) aumentou de 0,73 nN em água ultrapura para 1,51 nN na maior força iônica avaliada no AFM (15,4 mmol/L). Esse comportamento é consistente com a natureza fracamente adsorvida e fortemente hidratada do Na^+ , permanecendo preferencialmente na camada difusa da dupla camada elétrica (Ma e Pawlik, 2005; Dove, 1999). O aumento da força iônica pode comprimir essa dupla camada e modificar a estrutura interfacial da água, o que pode explicar a manutenção do ângulo de contato e o aumento da força de adesão. Assim, a queda na adsorção medida em solução sugere que o Na^+ hidratado atua predominantemente por efeitos eletrostática não específicos e modificação da camada de água interfacial, dificultando a aproximação inicial da amina.

5. CONCLUSÃO

Os resultados evidenciaram que a composição iônica da água exerce influência relevante sobre a interação entre a amina e o quartzo, com efeitos distintos para o Na^+ e Mg^{2+} , sendo os íons divalentes mais deletérios à eficiência do coletor quando comparados aos íons monovalentes, evidenciando que os íons divalentes possuem uma forte interferência na interação amina-quartzo, associada à neutralização de cargas e competição por sítios ativos, enquanto cátions monovalentes exercem influência mais branda. Assim, o controle da qualidade da água de recirculação, com atenção especial ao acúmulo de espécies divalentes, mostra-se uma estratégia importante para a manutenção da eficiência do processo de flotação.

6. AGRADECIMENTOS

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

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALVARES, Maira Rievers Nogueira; DE MELLO MONTE, Marisa Bezerra; DOS SANTOS, Iranildes Daniel. Decoding ionic strength effects on Quartz–Collector Interfaces: Implications for mineral flotation. **Minerals Engineering**, v. 236, p. 109932, 2026.

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.

DOVE, Patricia M. The dissolution kinetics of quartz in aqueous mixed cation solutions. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 63, n. 22, p. 3715-3727, 1999.

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.

MA, Xiaodong; PAWLIK, Marek. Effect of alkali metal cations on adsorption of guar gum onto quartz. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p. 48-55, 2005.

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.

Tang, M.; Wen, S. Effects of Cations/Anions in Recycled Tailing Water on Cationic Reverse Flotation of Iron Oxides. **Minerals** 9, 161, 2019.

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.