

## ESTUDOS DAS FORÇAS QUE ENVOLVEM A INTERAÇÃO DE AMIDO EM QUARTZO E EM HEMATITA PELA TEORIA DLVO

PEÇANHA, E.R.<sup>1</sup>, ALBUQUERQUE, M.D.F.<sup>1</sup>, SCHNEIDER, C.L.<sup>1</sup>, LEAL FILHO, L.S.<sup>2</sup>, MONTE, M.B.M.<sup>1</sup>,

<sup>1</sup> Laboratório de Química de Superfície, Coordenação de Processos Mineraiis – CETEM, Avenida Pedro Calmon 900, Rio de Janeiro. [mmonte@cetem.gov.br](mailto:mmonte@cetem.gov.br)

<sup>2</sup> Instituto Instituto Tecnológico Vale - ITV, Avenida Juscelino Kubitschek 31, Ouro Preto. [laurindo.leal@itv.org](mailto:laurindo.leal@itv.org)

### RESUMO

Uma das causas da perda de eficiência no processo de flotação catiônica reversa do minério de ferro pode estar relacionada à presença do quartzo no material afundado. As partículas não são recuperadas por flotação, em particular, por questões hidrodinâmicas, e podem ainda serem arrastadas para o fundo da célula de flotação, por não se apresentarem eficientemente hidrofóbicas. O amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir em parte a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas. O estudo da interação entre o amido e as partículas de quartzo torna-se importante para se avaliar a adsorção competitiva deste depressor entre as partículas de quartzo e hematita, um tema pouco investigado. Neste estudo apresentam-se os resultados dos dados teórico e experimental sobre as forças de interação entre o amido e as partículas de hematita e quartzo. Medidas de distribuição de tamanho e potencial zeta de amido em função da sua concentração em solução foram também realizadas. Os coloides de amido gelatinizado 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. O PIE para hematita e quartzo ocorreu em valores de pH 4,8 e 1,7, respectivamente. Uma interação atrativa entre o amido gelatinizado e a superfície da hematita, sob condições alcalinas, foi observada neste estudo, pela contribuição Lifshitz-van der Waals. Por outro lado, a teoria DLVO previu uma interação repulsiva entre 20 e 6 nm de distância entre as partículas de amido e superfície de quartzo. A barreira energética a ser vencida para que ocorra a adesão é relativamente alta ( $12,6 \times 10^{-20}$  Joules e 30,7 kT).

**PALAVRAS-CHAVE:** amido; hematita; quartzo; DLVO; interação; flotação.

### ABSTRACT

One of the causes of the loss of efficiency in the process of reverse cationic flotation of iron ore may be related to the presence of quartz in the sunken material. The particles are not recovered by flotation, for example, for hydrodynamic reasons, and may be further entrained to the bottom of the flotation cell, as they are not efficiently hydrophobic. The starch may also interact with the quartz particles and partially inhibit the adsorption of the collector, reducing the hydrophobic coverage of the particles. The study of the interaction between the starch and the quartz particles becomes important to evaluate the competitive adsorption of this depressor between the particles of quartz and hematite, a topic little investigated. In this study we present the results of the theoretical and experimental data on the interaction forces

between the starch and the particles of hematite and quartz. Measurements of size distribution and zeta potential of starch as a function of their concentration in solution were also performed. The gelatinized starch colloids acquire surface charges due to the presence of functional groups such as -OH (hydroxyl) and HC = O (aldehyde), having isoelectric point (IEP) at pH 2.5. The IEP for hematite and quartz occurred at pH values 4.8 and 1.7, respectively. An attractive interaction between the gelatinized starch and the hematite surface under alkaline conditions was observed in this study by the Lifshitz-van der Waals contribution. On the other hand, the DLVO theory predicted a repulsive interaction between 20 and 6 nm distance between the starch particles and quartz surface. The energy barrier to be overcome for adhesion to occur is relatively high ( $12.6 \times 10^{-20}$  Joules and 30.7 kT).

**KEYWORDS:** starch, hematite; quartz; DLVO; interaction; flotation.

## 1. INTRODUÇÃO

No processo de flotação catiônica reversa de minérios de ferro, o amido é utilizado na polpa de minério para deprimir seletivamente a hematita. Em seguida, aplica-se o coletor eteramina visando a hidrofobização da superfície do quartzo (Vidyadhar et al., 2002, Liu et al., 2016a). O amido gelatinizado deprime os minerais que contém ferro (Araujo et al., 2005). Esse reagente adsorve-se seletivamente na superfície dos minerais oxidados de ferro, mantendo-os hidrofílicos, mesmo após a adição do coletor. O quartzo é, então, flotado a partir de éter-aminas e, eventualmente, por uma mistura de éter-diamidas e éter-monoaminas (Araujo et al., 2005).

Uma das causas da perda de eficiência no processo pode estar relacionada à presença do quartzo no material afundado. As partículas mais grossas de quartzo, muitas vezes não são recuperadas por flotação, em particular, por questões hidrodinâmicas, e as médias, podem ainda serem arrastadas para o fundo da célula de flotação, por não se apresentarem eficientemente hidrofóbicas. O amido pode ainda interagir com as partículas de quartzo e inibir em parte a adsorção do coletor, diminuindo a cobertura hidrofóbica das partículas.

O estudo da interação entre o amido e as partículas de quartzo torna-se importante para se avaliar a adsorção competitiva deste depressor e as partículas de quartzo e hematita, um tema pouco investigado. Em geral, os estudos de pesquisa são dirigidos para o desempenho de tipos de amidos e das variações das suas composições na eficiência da depressão de minerais de ferro.

Dentro deste contexto realizou-se um estudo para avaliar a distribuição do tamanho das partículas em função da concentração de amido na suspensão e das suas propriedades eletrocinéticas. As interações entre as partículas de amido e as de hematita e quartzo foram estudadas à luz da teoria DLVO, as quais dependem das propriedades de superfície de cada material, amido gelatinizado, quartzo e hematita. Neste caso, modelos matemáticos com base nesta teoria foram utilizados para prever a curva de força de interação versus distância para os sistemas hematita-amido e quartzo-amido. Para validar as curvas teóricas de força entre amido e partículas de hematita e/ou quartzo foram realizados ensaios de potencial zeta.

## **2. MATERIAL E MÉTODOS**

### **2.1 MATERIAIS**

Amostras minerais de quartzo e hematita, de alta pureza (97% e 96%, respectivamente), oriundas do estado de Minas Gerais, foram utilizadas para esse estudo. Os reagentes de adsorção utilizados foram: amido de milho (Vetec), flotigam EDA (Clariant) e NaOH (10%). O amido de milho, sempre que utilizado, foi gelatinizado previamente com hidróxido de sódio na proporção amido-NaOH (5:1) em agitação magnética. As amostras foram preparadas separadamente para os experimentos, sendo, primeiramente cominuídas em britador de mandíbulas, e depois peneiradas a úmido, para obtenção das frações desejadas (75-106  $\mu\text{m}$  para a realização do ensaio de potencial zeta). Estas frações foram suspensas em solução de KOH ( $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por agitação magnética durante 3 horas. Posteriormente, foram lavadas repetidas vezes com água milli-Q até atingirem o pH desta mesma água. Estas duas últimas etapas tiveram por objetivo eliminar impurezas e matéria orgânica da superfície dessas partículas minerais.

### **2.2 Potencial Zeta**

As medidas de potencial zeta dos minerais e do amido gelatinizado foram realizadas individualmente no equipamento Malvern–Zetasizer (modelo Nanosizer ZS). Em ambos os casos, a concentração de mineral na solução foi de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  e o NaCl ( $1.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) foi utilizado como eletrólito indiferente. O pH foi ajustado a partir de soluções diluídas de HCl e NaOH. Além da avaliação individual dos perfis de potencial zeta para as superfícies de hematita, quartzo e amido gelatinizado, foram realizadas as medidas em função do pH para as partículas de hematita e quartzo após a adição de uma solução de amido na concentração de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ . O tempo de condicionamento entre mineral e amido foi de duas horas.

### **2.3 Distribuição de Tamanho de Partículas**

O tamanho médio das partículas dispersas nas suspensões coloidais de amido foi determinado por espalhamento de Luz Dinâmico, utilizando o equipamento Malvern–Zetasizer (modelo Nanosizer ZS). As medidas foram realizadas a  $25^\circ\text{C}$ , após diluição apropriada das amostras em solução de NaCl ( $1.10^{-3} \text{ Mol.L}^{-1}$ ).

### **2.4 Ângulo de Contato**

Os ensaios para determinação do ângulo de contato foram realizados a partir do Goniômetro modelo Ramé-Hart, pelo método da gota séssil. O estudo experimental consistiu das medidas de ângulo de contato envolvendo gotas de  $2 \mu\text{L}$  de diiodometano (líquido apolar) em filmes finos de amido gelatinizado. Para tal finalidade, o amido foi previamente gelatinizado e colocado em uma placa de vidro. A seguir, a placa de vidro foi armazenada em dessecador, na presença de vácuo, até a formação de um filme fino. O valor do ângulo de contato obtido neste experimento serviu para o cálculo da constante de Hamaker individual ( $A_{11}$ ).

## 2.5 Aplicação das Teorias Microscópica de Hamaker e Macroscópica de Lifshitz para Corpos Sólidos

Após a obtenção do ângulo de contato da superfície do amido com o diiodometano, foi possível calcular a componente de tensão superficial Lifshitz-van der Waals (equação 1). Os valores das componentes de energia Lifshitz-van der Waals ( $\gamma_L^{LW}$ ) e energia total ( $\gamma_L^T$ ) para o diiodometano são ambos iguais a  $50,8 \text{ mJ.m}^{-2}$  (Van Oss, 1994).

$$\gamma_L^T(1 + \cos \theta) = 2\sqrt{(\gamma_S^{LW}\gamma_L^{LW})} \quad 1$$

Posteriormente foram calculadas a constante de Hamaker individual ( $A_{11}$ ) para o amido a partir da teoria macroscópica de Lifshitz (equação 2) e, a constante de Hamaker efetiva ( $A_{132}$ ) para interação entre dois sólidos em um meio 3 (água) por meio da média geométrica dada pela equação 3. Os valores da constante de Hamaker individual utilizados neste trabalho para hematita e quartzo foram calculados por Lins (1995), que utilizou a teoria microscópica de Hamaker, e equivalem a  $25,0 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  e  $8,8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ , respectivamente. Já o valor utilizado da constante de Hamaker individual para água foi de  $3,7 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  (Van Oss, 1994). Os sistemas levados em consideração para o cálculo de  $A_{132}$  foram: hematita e amido; quartzo e amido. Tanto para  $A_{132}$  quanto para  $A_{11}$  foi utilizado o valor de  $1,65 \text{ \AA}$  como distância mínima de separação entre partículas ( $d_0$ ) (Israelachvili, 1989).

$$A_{11} = 24\pi\gamma_S^{LW}(d_0)^2 \quad 2$$

$$A_{132} = (\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}})(\sqrt{A_{22}} - \sqrt{A_{33}}) \quad 3$$

## 2.6 Estimativa da Energia de Interação pela Teoria DLVO

As energias de interação entre amido e as superfícies minerais (hematita e quartzo) foram estimadas com base na teoria DLVO, que levou em consideração as energias eletrostáticas ( $G_{ELE}$ ) e de van der Waals ( $G_{vdW}$ ), equações 4 e 5, respectivamente.

$$G_{ELE} = \pi\epsilon\epsilon_0r [2\zeta_1\zeta_2\ln\left(\frac{1 + e^{-KH}}{1 - e^{-KH}}\right) + (\zeta_1^2 + \zeta_2^2)\ln(1 - e^{-2KH})] \quad 4$$

Onde  $\epsilon_0$  é a permissividade no vácuo e equivale  $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ (C}^2 \cdot \text{J}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \text{)}$ ,  $\epsilon$  é a constante dielétrica do meio e vale 79;  $r$  é o raio do amido (m);  $\zeta_1$  e  $\zeta_2$  são os valores de potencial zeta para o amido e a partícula mineral, respectivamente, medidos em V que equivale a  $\text{J} \cdot \text{C}^{-1}$ ;  $1/k$  é o comprimento de Debye-Hückel (nm) e  $H$  é a distância entre as partículas.

$$G_{vdW} = -\frac{A_{132}r}{\epsilon H} \quad 5$$

A curva resultante de interação pela teoria DLVO é o somatório das energias eletrostáticas e de van der Waals em função da distância  $H$ .

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1A apresenta o resultado de potencial zeta da hematita, em função do pH, antes e após interação com amido ( $500 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Observa-se que o ponto isoelétrico (PIE) da hematita natural apresentou valor de  $\text{pH} = 4,8$ . Após interação com amido, a curva se deslocou para valores muito próximos de zero na faixa de pH entre 1,5 e 4,0. Após este valor de pH, a hematita passa a adquirir valores menos negativos de carga de superfície, comparados aos valores obtidos em função do pH para a hematita na presença somente de eletrólito. As mudanças observadas nos valores de potencial zeta da hematita na presença do amido indicam uma interação específica entre elas, conforme mostrado por Fuerstenau e Pradip, (2005).

A curva de potencial zeta do quartzo em função do pH e na presença de eletrólito indiferente mostrou um  $\text{PIE} = 1,7$ , como pode ser observado na Figura 1B. Este resultado está em concordância com a literatura (Liu et al., 2016b). Uma pequena mudança no perfil da curva de potencial do quartzo em função do pH é observada quando essas partículas são imersas em solução de amido gelatinizado. Em pH 7 e 11, os valores de potencial zeta obtidos são muito próximos dos valores obtidos para o quartzo em eletrólito indiferente.

A partir das curvas de potencial zeta pode-se estimar o potencial de superfície para cada uma das partículas em estudo (quartzo, hematita e amido), imersas em força iônica constante e em pH 10,5. Os resultados foram de  $-25,25 \text{ mV}$  para a hematita,  $-35,25 \text{ mV}$  para o quartzo e  $-5,75 \text{ mV}$  para o amido.

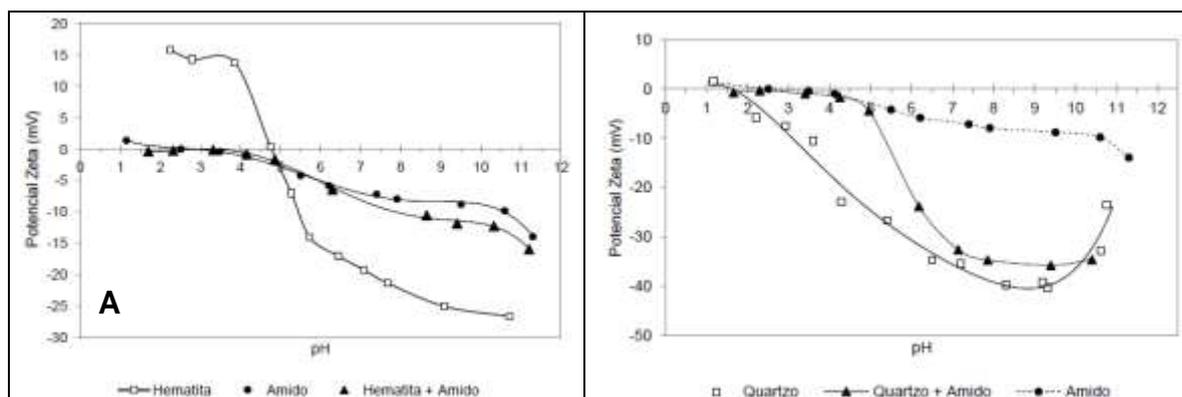


Figura 1. A: Potencial zeta da hematita antes e após sua interação com  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de amido. B: Potencial zeta do quartzo antes e após sua interação com  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  de amido.

O resultado de distribuição do tamanho de partícula do amido gelatinizado em função da sua concentração em solução alcalina (pH 10,5) pode ser observado na Figura 2. Conforme mostrado, o aumento da concentração de amido na solução desloca a curva para tamanhos maiores de partícula. Em soluções diluídas do amido, o tamanho das partículas ficou na faixa entre 100 e 300 nm. Com o emprego de 500 ppm de amido gelatinizado, observamos uma banda significativa na faixa de tamanho entre 200 e 500 nm. Para os cálculos da interação entre amido e as superfícies minerais, foi utilizado o valor de raio fornecido pela função de autocorrelação do espalhamento de luz dinâmico, para uma concentração de amido gelatinizado em solução de  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

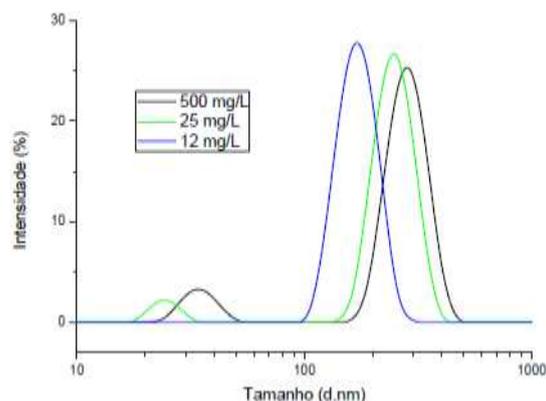


Figura 2. Distribuição do tamanho de partícula para o amido gelatinizado em função da concentração.

Para quantificar as forças de interação dominantes entre o amido e as superfícies de quartzo e hematita, foram realizados cálculos com base na teoria DLVO. As energias de interação eletrostática foram calculadas a partir das medidas de mobilidade eletroforética em pH 10,5 e a distância de Debye-Hückel calculada para uma concentração de eletrólito (NaCl) de  $1.10^{-3}$ M (Vilinska et al., 2014). A energia de Lifshitz-van der Waals do sólido ( $\gamma_S^{LW}$ ) para amido gelatinizado foi calculada a partir da determinação do ângulo de contato entre o diiodometano e a superfície de amido. O ângulo de contato obtido para o amido na interface com diiodometano foi de  $56,4^\circ \pm 1,32$ . A equação 1 serviu para o cálculo da componente de energia  $\gamma_S^{LW}$  para o amido gelatinizado ( $30,6 \text{ mJ.m}^{-2}$ ).

O valor da constante de Hamaker individual ( $A_{11}$ ) para o amido, calculado a partir da equação 2, foi de  $6,27.10^{-20}$ J e os valores das constantes de Hamaker efetiva ( $A_{132}$ ) do quartzo e da hematita, calculados a partir da equação 3, foram de  $6,07.10^{-21}$ J e  $17,9.10^{-21}$ J, respectivamente.

A curva de potencial de interação DLVO (somatório das contribuições eletrostáticas e de Lifshitz-van der Waals) em função da distância entre hematita e amido pode ser observada na Figura 3A. A curva da contribuição eletrostática mostrou uma repulsão entre hematita e amido em distâncias entre 2,5 e 20 nm, aproximadamente. Entretanto, em distâncias inferiores a 2,5 nm, observa-se uma aproximação entre as duas superfícies. Neste caso, a contribuição do comprimento de Debye-Hückel (nm) é mais importante que o caráter dos potenciais de carga obtidos para as partículas de amido e hematita (ver equação 4). Por outro lado, uma atração entre hematita e amido foi observada na curva relativa à contribuição de Lifshitz-van der Waals, para toda a faixa de distância estudada. Já a curva de interação DLVO mostrou uma contribuição energética próxima de zero para um intervalo de distância de aproximação entre as partículas de 20 a 10 nm. Para distâncias inferiores a 10 nm, observou-se um mínimo primário extremamente negativo, onde o sistema é dito instável. Ou seja, ocorrerá adesão entre as partículas de amido e hematita se estas se aproximarem suficientemente ( $H < 10$  nm). Normalmente, essa agregação é irreversível (Verwey e Overbeek, 1948).

A partir da Figura 3B podem ser observadas as curvas de potencial de interação DLVO, eletrostática e Lifshitz-van der Waals, em função da distância entre o quartzo e o amido. A curva obtida pela contribuição eletrostática indica repulsão entre essas

partículas para distâncias de aproximação superiores a 5 nm, com potencial atrativo para distâncias menores do que esta. Ao observar a Figura 3A, o alcance desta contribuição foi de 2,5 nm para o sistema hematita-amido. Assim, o alcance da força eletrostática foi maior para o sistema quartzo-amido (5 nm). Já o potencial de interação Lifshitz-van der Waals apresentou contribuição atrativa em toda a faixa de distância estudada. A curva obtida para a interação DLVO entre quartzo e amido apresentou uma barreira energética de  $11,9 \cdot 10^{-20}$  J. Em termos de energia térmica (onde 1 kT equivale a  $4,11 \cdot 10^{-21}$  J, em 25°C) essa barreira equivale a 29,0  $k_bT$ . De acordo com Verwey e Overbeek (1948) e Lu et al. (2005), em geral não há coagulação se uma barreira energética potencial for maior que 15  $k_bT$ . Desta forma, a barreira energética existente entre quartzo e amido prevista pela teoria DLVO é suficientemente elevada em pH 10,5 e impede a adesão entre essas partículas.

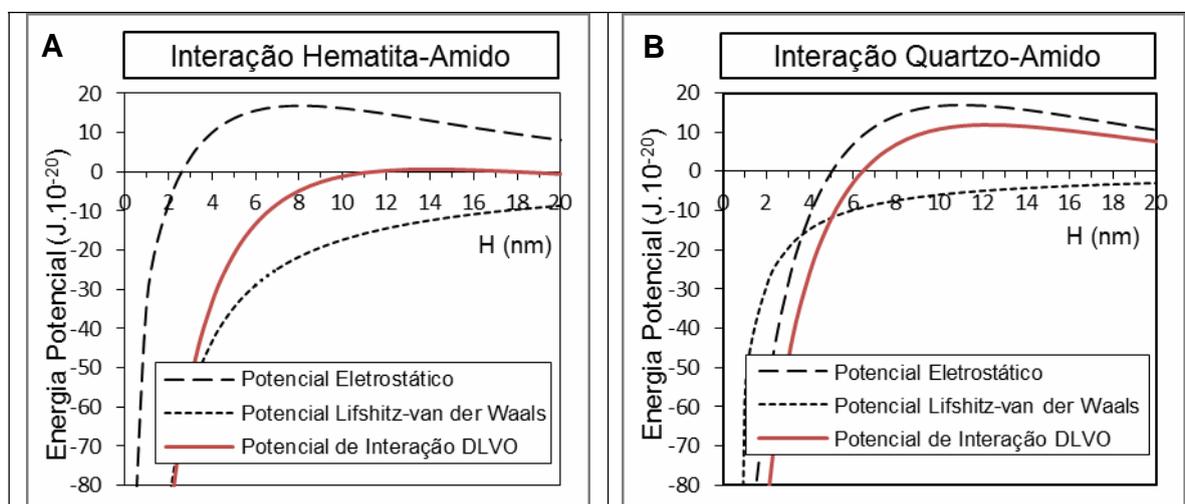


Figura 3. A: Curvas de potencial de interação entre hematita e amido calculados por DLVO. B: Curvas de potencial de interação entre quartzo e amido calculados por DLVO. A concentração de NaCl ( $1 \cdot 10^{-3}$  M) e pH (10,5) foram mantidos constantes em ambos os casos.

#### 4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nos estudos eletrocinéticos, obteve-se os valores de potencial de superfície para hematita, quartzo e amido, imersas em força iônica constante e em pH 10,5, iguais a - 25,25 mV, - 35,25 mV e - 5,75 mV, respectivamente.

Em soluções diluídas do amido, o tamanho das partículas ficou na faixa entre 100 e 300 nm. Na concentração de 500 ppm de amido gelatinizado, observou-se um pico máximo da curva de intensidade versus tamanho de partículas na faixa entre 200 e 500 nm.

O estudo das curvas de interação DLVO entre hematita-amido e quartzo-amido, a uma constante iônica de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> e em pH 10,5, mostraram que, o alcance da força eletrostática repulsiva foi maior para o sistema quartzo-amido do que para hematita-amido. O somatório por DLVO indicou que ocorre adesão espontânea entre hematita-amido. Já para o sistema quartzo-amido há uma barreira energética suficientemente alta (29,0  $k_bT$ ) que impede a agregação por DLVO nas condições estudadas.

## **6. REFERÊNCIAS**

Araujo AC, Viana PRM, Peres AEC. Reagents in iron ores flotation. *Minerals Engineering* 2005, 18, 219–224.

Fuerstenau, DW, Pradip. Zeta potential in the flotation of oxide and silicate minerals. *Advances in Colloid and Interface Science* 2005, 114-115, 9-26.

Israelachvili, JN. *Intermolecular and Surface Forces*. 3a. impressão. San Diego: Academic Press; 1989.

Lins, FF. Uma metodologia para cálculo da constante de Hamaker de minerais e aplicação da teoria X-DLVO à agregação e flotação de talco. [Tese de Doutorado]. COPPE/UFRJ; Rio de Janeiro; 1995.

Liu, B, Wang, X, Du, H, Liu, J, Zheng, S, Zhang, Y. The surface features of lead activation in amyl xanthate flotation of quartz. *International Journal of Mineral Processing* 2016a, 151, 33-39.

Liu, W; Liu, W; Wang, X; Wei, D; Wang, B. Utilization of novel surfactant N-dodecyl-isopropanolamine as collector for efficient separation of quartz from hematite. *Separation and Purification Technology* 2016b, 162, 188-194.

Lu, S; Pugh, RJ; Forssberg, E. *Interfacial Separation of Particles*. 1a. ed. Amsterdam: Elsevier; 2005.

Van Oss, CJ. *Interfacial Forces in Aqueous Media*. New York: Marcel Dekker; 1994.

Verwey, EJW; Overbeek, JTG. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. New York: Elsevier; 1948.

Vidyadhar, A; Rao, HK; Chernyshova, IV; Pradip, KS; Forsberg, E. Mechanisms of amine-quartz interaction in the absence and presence of alcohols studied by spectroscopic methods. *Journal. of Colloid and Interface Science* 2002, 256, 59-72.

Vilinska, A, Ponnurangam, S, Chernyshova, I, Somasundaran, DE, Martinez, J, West, AC. Stabilization of Silicon Carbide (SiC) micro- and nanoparticle dispersions in the presence of concentrated electrolyte. *Journal of Colloid and Interface Science* 2014, 423, 48-53.