

PARTIÇÃO DE MINERAIS EM FASES HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS

S. Pavlovic¹, P.R.G. Brandão²

1- Departamento de Farmácia, Universidade Federal de Ouro Preto,
Rua Costa Sena 161 CEP 35400.000 - Ouro Preto, MG
Email: suzana@cf.ufop.br

2- Departamento de Engenharia de Minas, Universidade Federal de Minas Gerais,
Rua Espírito Santo 35, CEP 30160.030 - Belo Horizonte, MG
Email: pbrandao@demin.ufmg.br

RESUMO

A agregação de partículas finas de minerais é importante em áreas de processamento mineral, tratamento de resíduos sólidos, purificação de águas, etc. O mecanismo de agregação depende do caráter de hidrofilicidade da superfície mineral. A agregação hidrofóbica é um fenômeno diferente da coagulação por eletrólitos e não pode ser interpretada pela teoria clássica da DLVO. A floculação é a agregação de partículas pelo uso de polímeros. A flotação de minerais também depende do caráter hidrofílico da superfície mineral. O caráter hidrofílico dos minerais: hematita, quartzo e corindon (alumina) foi estudado através da sua partição em fases hidrofílicas e hidrofóbicas. Dentre as fases hidrofílicas foram usadas soluções de amido, um polímero natural usado como depressor em flotação e como floculante. A hematita e a alumina permaneceram preferencialmente na fase menos polar exibindo um caráter oleofílico, enquanto o quartzo manteve-se sempre na fase hidrofílica. A espectrometria no infravermelho é adequada para determinar a composição superficial em nível molecular. A hematita foi caracterizada, após contato com os líquidos polares e apolares, por meio da espectrometria no infravermelho. Espectros no infravermelho das amostras de hematita exibiram bandas, que foram atribuídas a vibrações de estiramentos e deformações de -CH₂ e vibrações de estiramento C-O-C, devidas aos compostos voláteis e apolares. Através da espectrometria no infravermelho confirmou-se que a hematita tem forte afinidade por substâncias apolares, confirmando um caráter oleofílico.

PALAVRAS-CHAVE: hidrofobicidade, hidrofilicidade, oleofílico, espectrometria de infravermelho, hematita.

I. INTRODUÇÃO

As características hidrofílicas e hidrofóbicas das partículas sólidas dos minerais desempenham um papel importante em muitos processos tecnológicos, tais como flotação, floculação e aglomeração. A agregação de partículas finas de minerais é importante em áreas de processamento mineral, tratamento de resíduos sólidos, purificação de águas, etc. O mecanismo de agregação depende do caráter de hidrofiliicidade da superfície mineral. A hidrofiliicidade de uma superfície sólida é usualmente definida através da medida do ângulo de contato com a água, com valores muito menores que 90°. Estudos realizados por Akdemir (1997) mostraram boa correlação entre a medida de ângulo de contato, o grau de floculação e a recuperação de hematita por flotação.

A superfície mineral pode se tornar hidrofóbica pela adsorção de surfatante. A medida da hidrofobicidade relativa de superfícies sólidas (hematita, alumina, e sílica), devido à adsorção de surfatante, foi utilizada para prever a conformação do surfatante, na superfície sólida e auxiliar a elucidar o mecanismo envolvido na adsorção (Zhang *et al.* 1997).

As partículas revestidas com surfatantes podem ter favorecidas suas interações devido à redução da interface (meio aquoso/superfície mineral hidrofóbica), quando se agregam. No estudo de agregação, as forças de atração de London-van der Waals, e as forças eletrostáticas de repulsão são previstas através da teoria da DLVO. A agregação hidrofóbica é um fenômeno diferente da coagulação por eletrólitos e não pode ser interpretada por esta teoria clássica. A força de atração hidrofóbica tem uma participação importante nos fenômenos interfaciais, e é cerca de cem vezes maior do que as forças de van der Waals e dez vezes maior do que as forças eletrostáticas. A literatura mostra exemplos de forças atrativas de caráter hidrofóbico entre duas superfícies hidrofóbicas. A origem e a natureza destas forças é considerada controversa (Vinogradova, 1999). Alguns autores consideraram que a agregação ocorre devido ao ganho de energia livre que ocorre pela liberação de moléculas de água da superfície de partículas hidrofóbicas, enquanto outros acreditam que a agregação se deva a um fator entrópico (Hu & Dai, 2003).

O objetivo deste trabalho é verificar a distribuição dos minerais: hematita, quartzo e alumina, em fases hidrofílicas e hidrofóbicas, através de um teste de molhabilidade, para estimar as propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas dos minerais. A hematita foi também caracterizada, após contato com os líquidos polares e apolares, por meio da espectrometria no infravermelho.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1. Materiais

Minerais: Hematita, proveniente de Quadrilátero Ferrífero, MG com teor de Fe de 68,2%; quartzo com teor de SiO₂ de 99,6%. Alumina, amostra sintética composta essencialmente por corindon (alumina-alfa), fabricada pela ALCOA, Poços de Caldas, MG.

Reagentes: Amido de milho puro, grau alimentar, e óleo de oliva foram adquiridos no comércio local. Amilose e amilopectina utilizadas foram da marca Sigma e glicose da marca Merck. Acetato de decileteramina produzido pela Clariant. Hexano, éter etílico e hidróxido de sódio foram de grau analítico.

2.2. Métodos

Preparo das soluções: As soluções de amido foram preparadas por gelatinização prévia com hidróxido de sódio 5% por volume. As soluções eram preparadas diariamente para evitar retrogradação e contaminação microbiológica.

Teste de molhabilidade: Este teste foi baseado na técnica descrita em Zhang *et al.* (1997). 10 mL de água destilada, pH 10,5, obtido através da adição de NaOH ou outra solução hidrofílica; foi colocado em um tubo de ensaio. Foi adicionado 0,1 g de amostra mineral. A amostra sólida foi misturada ao líquido por inversões do tubo de ensaio e, em seqüência, era adicionada a fase orgânica, hexano. Novamente eram feitas inversões no tubo de ensaio para a mistura íntima dos componentes. O tubo era colocado na vertical, em repouso e o comportamento foi observado. Tentativas infrutíferas, utilizando funil de decantação, foram feitas para quantificar a massa de mineral distribuído nas fases, mas devido à aderência das partículas nas superfícies de vidro e interfaces, as perdas foram significativas e optou-se por fazer os testes em tubo de ensaio e apresentar os resultados qualitativamente.

Espectros no infravermelho: Os espectros no infravermelho foram obtidos utilizando o espectrômetro Perkin-Elmer, modelo FTIR 1760-X, acoplado a um microcomputador Perkin-Elmer, modelo 7700. A condição de resolução utilizada foi de 4cm^{-1} . Para a obtenção dos espectros as amostras minerais foram condicionadas previamente com o reagente e posteriormente secadas em estufa a 100°C . As amostras foram misturadas em gral de ágata com KBr, armazenado em dessecador. A mistura foi transferida cuidadosamente para um molde onde foi pressionada para a confecção de uma pastilha. Em todos os espectros o eixo das ordenadas corresponde à percentagem de transmitância, mas foram omitidos, por não se apresentarem necessários e para facilitar a comparação entre espectros.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Distribuição dos minerais entre as fases hidrofílicas e hidrofóbicas

A granulometria é uma variável importante na visualização da distribuição das partículas de hematita entre as fases hidrofílica e hidrofóbica, como mostrado na Figura 1. Naturalmente quando as partículas foram de tamanho maior (fração $-210 + 105\ \mu\text{m}$) a força da gravidade foi preponderante e as partículas sedimentaram. Quando a granulometria foi menor, fração $-37\ \mu\text{m}$, a redistribuição do mineral entre as fases foi mais lenta. A melhor visualização foi observada quando as partículas estavam na fração $-105\ \mu\text{m}$ e, portanto, esta fração foi utilizada nos testes seguintes. Observou-se nitidamente que as partículas de hematita permaneceram na fase apolar, após a redistribuição. Na literatura são apresentadas situações de hematita presente preferencialmente na fase apolar, mas apenas após adsorção de surfatante, como oleato de sódio (Shibata & Fuerstenau, 2003).

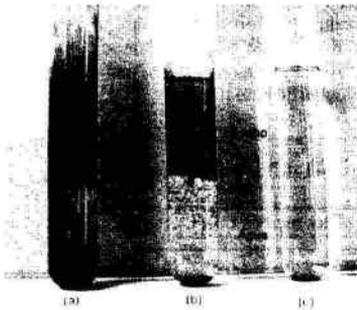


Figura 1 - Distribuição em água destilada, pH10,5 e hexano da hematita

- a) $-37\ \mu\text{m}$
- b) $-105\ \mu\text{m}$
- c) $-210 + 105\ \mu\text{m}$

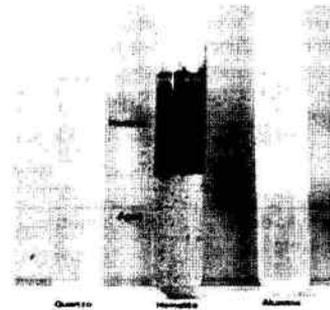


Figura 2 - Distribuição em água destilada pH10,5 e hexano dos minerais: hematita, quartzo e alumina

A Figura 2 mostra, além da partição da hematita nas fases água e hexano, a distribuição dos minerais alumina e quartzo nas fases polar e apolar. Neste trabalho, para comparar o comportamento verificado para a hematita foi usada a alumina (Al_2O_3), composta pelo mineral coríndon, por esta ter a mesma estrutura cristalina e distância entre os átomos de alumínio (2,85 Angstroms) semelhante à distância entre os átomos de ferro na hematita (Ravishankar *et al.*, 1995). A hematita e a alumina mostraram ter uma afinidade maior pelo hexano do que pela água destilada. O quartzo permaneceu na fase aquosa mostrando um forte caráter hidrofílico.

Como o amido é empregado como floculante e depressor em flotação, e é largamente reconhecido que a adsorção de amido aumenta o caráter hidrofílico dos minerais, foi empregada uma solução de amido 100mg/L , pH 10,5 como solução hidrofílica. Pode ser observado na Figura 3, que a hematita se redistribuiu na fase hexano, mas durante o repouso a hematita

condicionada previamente com solução de amido foi sedimentando-se devido à formação de agregados. Este fato nos leva a comprovar a propriedade floculante do amido, mas não a sua capacidade de tornar mais hidrofílica a superfície da hematita.

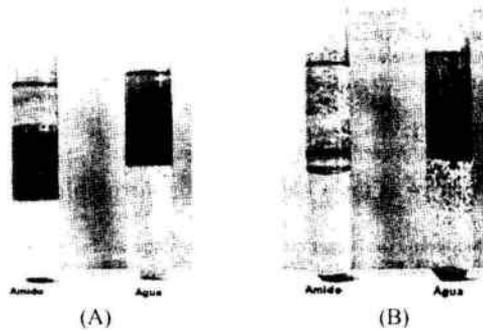


Figura 3 - Distribuição da hematita (-105 μm) nas fases hidrofílica: solução de amido gelatinizado (100mg/L), pH10,5 e água destilada, pH10,5 e hexano, logo após a agitação (A) e após o repouso (B).

O resultado foi similar quando, como solução hidrofílica, se usou soluções de frações de amido: amilose e amilopectina, conforme mostrado na Tabela I. Nesta tabela observa-se que, quando a glicose foi utilizada como fase hidrofílica, o resultado foi semelhante aos anteriores. A hematita ficou distribuída na fase hexano, mas formaram-se agregados grandes de partículas que foram sedimentando-se devido ao seu peso. É amplamente conhecido que o amido, por ser um polímero, pode ser usado como agente floculante. A glicose é o monômero que compõe as moléculas de amido, não é um polímero, portanto não tem ação floculante, mas também promoveu a coagulação das partículas de hematita.

Tabela I - Distribuição de partículas de hematita entre fases hidrofílica e oleofílica

Concentração de cteramina (mg/L)	Fase hidrofílica	Fase oleofílica	Presença na fase	
			Hidrofílica	Oleofílica
0	Água	Hexano		+++
25	Água	Hexano	+	++
			Agregado	Interface
0	Glicose 10g/L	Hexano	+	++
			Agregado	
25	Glicose 10g/L	Hexano	+	++
0	Amilopectina 100 mg/L	Hexano	+	++
			Agregado	
25	Amilopectina 100 mg/L	Hexano	++	+
			Agregado	
0	Amilose 100mg/L	Hexano	+	++
			Agregado	
0	Água	Éter etílico	+	++
0	Água	Óleo de oliva		+++

Na Tabela I também são mostrados os resultados, quando a fase apolar foi substituída pelo éter etílico e óleo de oliva. Quando se utilizou o éter etílico formaram-se agregados grandes, similares aos formados na presença de glicose, que se sedimentaram. Os resultados dos testes em que foi acrescentado na fase hidrofílica, acetato de cteramina, surfatante catiónico utilizado como coletor em operações de flotação, também estão apresentados na Tabela I. A presença do

surfatante promoveu a agregação e presença da hematita na fase hidrofílica. A possibilidade de uso do surfatante como agente de agregação é prevista na literatura (Sivamohan, 1990).

Em situações comparativas, os minerais hematita e corindon (alumina-alfa) mostraram sempre comportamentos hidrofílico-oleofílico semelhantes.

Os testes de distribuição do mineral nas fases hidrofílicas e oleofílicas também foram realizados com o quartzo na presença de soluções hidrofílicas de carboidratos: amido, amilose, amilopectina e glicose (Tabela II). Quando o teste foi realizado acrescentando o surfatante (acetato de eteramina, 5mg/L), as partículas de quartzo se distribuíram na interface e na fase apolar, comprovando que o acetato de eteramina torna as partículas de quartzo hidrofóbicas, o que torna possível a estas partículas aderirem às bolhas de gás, na flotação. Na situação em que foi utilizada a amilose e o acetato de eteramina, todas as partículas de quartzo permaneceram na fase hidrofóbica. Quando foi utilizado acetato de eteramina e amilopectina ou amido, o quartzo se distribuiu entre a interface e agregados na fase hidrofílica, evidenciando a depressão que ocorre na flotação. Os resultados encontrados para a distribuição do quartzo entre as fases hidrofílicas e hidrofóbicas acompanham a tendência de flotabilidade do quartzo mostrada por Pavlovic & Brandão (2003), onde a amilose não apresentou propriedades depressoras para o quartzo, mantendo uma flotabilidade elevada.

Tabela II Distribuição de partículas de quartzo entre fases hidrofílica e hexano

Concentração de eteramina (mg/L.)	Fase hidrofílica	Presença na fase	
		Hidrofílica	Oleofílica
0	Água	+++	+ Interface
5	Água		+++ Interface
5	Amilose 250mg/L		+++
0	Amilopectina 100mg/L	+++	
5	Amilopectina 100mg/L	++ Agregado	+ Interface
0	Amido 100mg/L	+++	+ Interface
5	Amido 100mg/L	++ Agregado	++ Interface
0	Glicose 10g/L	+++	

3.2. Espectros no infravermelho

A afinidade da hematita por substâncias apolares foi demonstrada também por meio da espectrofotometria no infravermelho. A Figura 4 apresenta os espectros da hematita após exposição aos solventes: água destilada, hexano e éter etílico. As bandas observadas nos números de onda de 551 e 465 cm^{-1} são típicas e características da hematita e atribuídas a ligação Fe-O (Farmer, 1974). As bandas observadas na região entre 1500 e 750 cm^{-1} são apresentadas porque, embora de baixa intensidade, são relevantes nos estudos de adsorção. Estas bandas podem ser consideradas como bandas de "impressão digital" da amostra e caracterizam as hematitas hidroxiladas chamadas de hidro-hematitas, por alguns autores (Wolska & Szajda, 1995). O espectro da amostra de hematita, condicionada com água destilada em pH 10,5, mostrou duas novas bandas pequenas, observadas em 1036 e 1011 cm^{-1} , cuja atribuição é deformação de -OH. No espectro da hematita condicionada com éter etílico, é visível a banda característica da ligação éter (C-O-C) em 1165 cm^{-1} . Blyholder & Richardson (1962) também observaram em espectro no infravermelho a adsorção do éter etílico na hematita, embora o

espectro correspondente não tenha sido apresentado no trabalho. Os autores citaram as bandas espectrais observadas em 2850 e 1380 cm^{-1} como bandas devidas ao éter etílico adsorvido e, consideraram que o éter não possui prótons que possam se ligar a um átomo eletronegativo. No espectro da hematita condicionada com hexano percebe-se, além das bandas devidas a vibrações de hidroxilas, bandas que são típicas de hidrocarbonetos 1460, 1380 e 780 cm^{-1} . Da mesma maneira que para a hematita condicionada com éter, também se pode concluir que o hexano está presente na amostra de hematita.

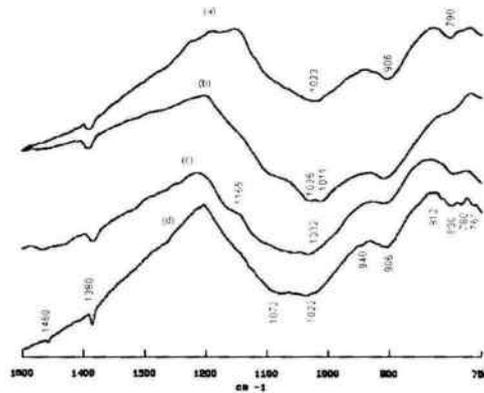


Figura 4 - Espectros de transmissão no infravermelho da hematita, região 1500 - 700 cm^{-1} :

- (a) hematita
 (b) hematita condicionada com água destilada, pH 10,5
 (c) hematita condicionada com éter
 (d) hematita condicionada com hexano

É interessante observar que em todos os espectros da hematita apresentados aparece, em intensidades diferentes, a banda em 1380 cm^{-1} , que é característica da ligação -CH. Inicialmente, foi suposto que essa banda pudesse ser devida a alguma contaminação na preparação da pastilha com KBr, porém esta banda também foi observada em outros espectros de hematita da literatura (Ruan, 2001; Lima & Brandão, 1999; Wolska & Szajda, 1985; Buckland, 1980), embora não tenha sido discutida.

A presença de impurezas orgânicas tem sido mencionada, mesmo para hematita de origem sintética. Shudel *et al.* (1997) estudaram a taxa de agregação de partículas sintéticas de hematita de morfologias diferentes. Observaram que, em soluções de força iônica elevada, a taxa de agregação é constante e independente do pH, o que é previsto pela teoria da DLVO. Mas, em força iônica mais baixa, o comportamento depende do pH e esta dependência é mais forte para valores de pH maiores do que o PZC. Este fato não pode ser explicado pela teoria da DLVO. Uma das justificativas apresentadas pelos autores, para o comportamento anômalo foi a presença de traços de impurezas orgânicas, mesmo com todos os cuidados observados na obtenção da amostra de hematita.

4. CONCLUSÕES

A hematita e alumina mostraram ter maior afinidade por líquidos apolares do que pela água destilada em pH 10,5.

O quartzo mostrou maior afinidade pela água destilada em pH 10,5. Os resultados da distribuição de quartzo em fases hidrofílicas e hidrofóbicas são correspondentes ao comportamento deste observado na flotação.

Glicose, amido e acetato de eteramina promoveram a agregação das partículas de hematita.

Os espectros no infravermelho confirmaram a adsorção das moléculas de hexano e éter etílico na superfície da hematita e sugerem a presença de substâncias orgânicas associadas à amostra.

4. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Enga. Isabel de Sousa Batista Carvalho e aos demais técnicos do Depto. de Engenharia de Minas da UFMG pelo apoio nas análises realizadas. P.R.G.B também agradece ao CNPq pela bolsa de produtividade de pesquisa e pelo auxílio financeiro.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Akdemir, U. Shear flocculation of fine hematite particles and correlation between flocculation, flotation and contact angle. *Powder Technology*, 94, p. 1-41, 1997.
- Blyholder, G. & Richardson, E.A. Infrared and volumetric data on the adsorption of ammonia, water, and other gases on activated iron (III) oxide. *Journal Physics Chemical*, 66, p. 2597 - 2597, 1962.
- Buckland, A.D., Rochester C.H. & Topham, S.A. Infrared study of the adsorption of carboxylic acids on haematite and goethite immersed in carbon tetrachloride. *Journal Chemical Society Faraday*, 76, p. 302-313, 1980.
- Farmer, V.C. *The Infrared Spectra of Mineral Monograph 4*, London: Mineralogical Society, 1974. 530 p.
- Hu, U. & Dai, J. Hydrophobic aggregation of alumina in surfactant solution. *Minerals Engineering*, 16, 1167-1172, 2003.
- Lima, R.M.F. e Brandao, P.R.G. Investigation on the selectivity in the inverse flotation of iron ores by infrared spectrometry. In: Polymers in Minerals Processing, ed. J.S. Laskowski, Montreal, p.139-152, 1999.
- Pavlovic, S. e Brandão P.R.G. Adsorption of starch, amylose, amylopectin and glucose monomer and their effect on the flotation of hematite and quartz. *Minerals Engineering*, 16: 11, p. 1117 - 1122, 2003.
- Ravishankar, S.A., Pradip & Khosla, N.K. Selective flocculation of iron oxide from its synthetic mixtures with clays: a comparison of polyacrylic acid and starch polymers. *International Journal of Mineral Processing*, 43, p. 235-247, 1995
- Ruan, H.D., Frost, R.L. & Kolprogge, J.T. The behavior of hydroxyl units of synthetic goethite and its dehydroxylated product hematite. *Spectrochimica Acta Part A*, 57, p. 2575 - 2586, 2001.
- Sivamohan, R. Recovering very fine particles in mineral processing. *International Journal of Mineral Processing*, 28, p. 247-288, 1990.
- Shibata, J. & Fuerstenau, D.W. Flocculation and flotation characteristics of fine hematite with sodium oleate. *International Journal of Mineral Processing*, 72, p. 25-32, 2003.
- Shudel, M., Behrens, S.H., Hölthoff, H., Kretzschmar, R. & Borkovec, M. Absolute aggregation rate constants of hematite particles in aqueous suspensions: a comparison of two different surface morphologies. *Journal of Colloid and Interface Science*, 193, p. 241 - 255, 1997.
- Vinogradova, O.L. Slippage of water over hydrophobic surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 56, p. 31-60, 1999.
- Wolska, E. & Szajda, W. Structural and spectroscopic characteristics of synthetic hydrohaematite. *Journal Materials Science*, 20, p. 4407-4412, 1985.
- Zhang, L., Somasundaran, P. & Maltesh, C. Adsorption of n-dodecyl- β -D-maltoside on solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, 191, p. 202 - 208, 1997.